



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 5/08 (2019.02); C08K 5/56 (2019.02); C09D 165/00 (2019.02); C23C 18/00 (2019.02); C08L 81/04 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2015145452, 22.10.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.10.2015

Дата регистрации:  
06.09.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
26.11.2014 US 14/554,335

(43) Дата публикации заявки: 25.04.2017 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 06.09.2019 Бюл. № 25

Адрес для переписки:  
190000, Санкт-Петербург, ВОХ 1125,  
"ПАТЕНТИКА"

(72) Автор(ы):

КИНЛЕН Патрик Джон (US),  
ЛОУЛЕСС Лоуренс Майкл (US),  
ДЖЕКСОН Айлин (US)

(73) Патентообладатель(и):  
Зе Боинг Компани (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 6579472 B2, 16.07.2003. US  
7662241 B2, 16.02.2010. RU 2524575 C2,  
27.07.2014.

## (54) СИСТЕМЫ ИНГИБИРУЮЩИХ КОРРОЗИЮ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ И СПОСОБ

(57) Реферат:

Изобретение относится к системам ингибирующих коррозию золь-гель покрытий. Описан ингибирующий коррозию материал покрытия, связанный с металлической подложкой, содержащий: ингибирующее коррозию соединение, содержащее по меньшей мере одну дисульфидную группу; и золь-гель на основе циркония, связанный с металлической

подложкой; при этом ингибирующее коррозию соединение содержится в золь-геле на основе циркония. Также описаны слоистая структура и способ получения ингибирующего коррозию золь-геля. Технический результат: повышение эффективности изолирующего покрытия. 3 н. и 22 з.п. ф-лы, 2 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C09D 5/08* (2006.01)*C08K 5/56* (2006.01)*C09D 165/00* (2006.01)*C23C 18/00* (2006.01)*C08L 81/04* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C09D 5/08* (2019.02); *C08K 5/56* (2019.02); *C09D 165/00* (2019.02); *C23C 18/00* (2019.02); *C08L 81/04* (2019.02)

(21)(22) Application: **2015145452, 22.10.2015**

(24) Effective date for property rights:  
**22.10.2015**

Registration date:  
**06.09.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**26.11.2014 US 14/554,335**

(43) Application published: **25.04.2017 Bull. № 12**(45) Date of publication: **06.09.2019 Bull. № 25**

Mail address:

**190000, Sankt-Peterburg, BOX 1125,  
"PATENTIKA"**

(72) Inventor(s):

**KINLEN Patrik Dzhon (US),  
LOULESS Lourens Majkl (US),  
DZHEKSON Ajlin (US)**

(73) Proprietor(s):

**Ze Boing Kompani (US)**

(54) **CORROSION INHIBITING SOL-GEL COATING SYSTEMS AND METHODS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to systems which inhibit corrosion of sol-gel coatings. Described is a corrosion-inhibiting coating material bonded to a metal substrate, comprising: a corrosion inhibiting compound containing at least one disulphide group; and zirconium-based sol-gel, bonded to metal substrate; wherein the

corrosion inhibiting compound is contained in zirconium-based sol-gel. Also described are a layer structure and a method of producing corrosion inhibiting sol-gel.

EFFECT: higher efficiency of insulating coating.  
25 cl, 2 dwg

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к системам ингибирующих коррозию золь-гель покрытий и способам.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

5 Коррозионное повреждение является затратной проблемой для металлов, подверженных воздействию окружающей среды. Так, люди перепробовали множество решений для предотвращения или снижения воздействия коррозии.

Химически металлическую коррозию можно описать как сопряженную электрохимическую реакцию, состоящую из анодного окисления металла и катодного  
10 восстановления окислителя. Металлические материалы корродируют во многих газообразных и/или водных средах, таких как влажный воздух в атмосфере. В частности, металлические материалы чувствительны к коррозии в силу гальванической связи, т.е. когда два материала с различным электрохимическим потенциалом (например, разнородные металлы) электрически соединены в присутствии электролита (например,  
15 воды с растворенной солью). Гальваническая коррозия может происходить в макроскопическом масштабе, например, между различными металлическими компонентами, или в микроскопическом масштабе, например, между интерметаллическими фазами на поверхности сплава.

Защита от коррозии может быть в разных формах, включая использование стойких  
20 к коррозии металлических сплавов, изолирование разнородных металлов, нанесение химических конверсионных покрытий, нанесение на металлы покрытия и нанесение изолирующих покрытий (например, краски, эпоксидного соединения, полиуретана). При эксплуатации на подверженную коррозии поверхность можно наносить дополнительные гидроизоляционные слои, такие как вязкие смазки и/или защитные  
25 средства.

При традиционной обработке поверхности металлов можно применять шестивалентный хром в качестве активного ингибирующего коррозию ингредиента. Тем не менее, ищут эффективные, предпочтительные с точки зрения экологичности альтернативы шестивалентному хрому. Однако, альтернативы шестивалентному хрому  
30 обычно имеют несколько ограничений, включая низкую эффективность подавления коррозии, неудовлетворительную совместимость с обычными материалами покрытий и высокую стоимость.

Как правило, изолирующие покрытия защищают лежащий под ними металл от коррозии путем изоляции металла от окружающей среды. Если целостность  
35 изолирующего покрытия нарушена, например, потому что покрытие не прилипает в достаточной степени к металлу или потому что покрытие повреждено (имеет трещины, царапины и т.п.), нижележащий металл может подвергаться воздействию коррозионных условий. Изолирующие покрытия обычно являются непрозрачными и маскируют металлическую поверхность, что повышает опасность коррозии из-за потери  
40 целостности герметика. Следовательно, коррозия, которая начинается из-за потери целостности изолирующего покрытия, может быть скрытой и может развиваться незамеченной.

Связывание органических изолирующих покрытий (таких как краска, эпоксидное соединение, полиуретан и т.п.) с металлом можно усилить путем нанесения промотора адгезии (также называемого грунтовкой и/или предварительной обработкой) на  
45 поверхность металла перед нанесением изолирующего покрытия. Например, для улучшения адгезии изолирующего покрытия обычно применяют золь-гели на основе кремния и циркония (например, 3M™ Surface Pre-Treatment AC-131), и при этом

отсутствует необходимость применения хроматных конверсионных покрытий, однако отсутствует эффект ингибирования коррозии.

Таким образом, существует потребность в улучшенных и/или более предпочтительных с точки зрения экологичности системах ингибирующих коррозию покрытий и способах, которые также могут усилить эффективность изолирующего покрытия.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Материалы ингибирующего коррозию покрытия включают золь-гель и ингибирующее коррозию соединение по меньшей мере с одной дисульфидной группой. Ингибирующее коррозию соединение содержится в золь-геле. В общем, ингибирующие коррозию материалы покрытия не содержат шестивалентный хром. Золь-гель может представлять собой золь-гель на основе циркония и может содержать ингибирующее коррозию соединение, растворенное, суспендированное, эмульгированное и/или диспергированное в золь-геле.

Имеющие покрытия и/или слоистые структуры могут включать ингибирующие коррозию материалы покрытия на металлической подложке и могут включать вторичный слой (например, краску и т.п.), сцепленный с материалом покрытия на противоположной стороне от металлической подложки.

Способы получения ингибирующего коррозию золь-геля включают смешивание металлоорганических соединений и ингибирующего коррозию соединения в золь-растворе и выдерживание (например, проведение реакции) золь-раствора с получением ингибирующего коррозию золь-геля с ингибирующим коррозию соединением, содержащимся в золь-геле. Ингибирующие коррозию материалы покрытия можно наносить на металлическую подложку и/или отверждать на металлической подложке. Поверх имеющей покрытие металлической подложки можно нанести вторичный слой органического материала.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг. 1 представляет собой схематическое изображение системы ингибирующего коррозию золь-гель покрытия согласно настоящему изобретению.

Фиг. 2 представляет собой схематическое изображение способов получения систем ингибирующего коррозию золь-гель покрытия согласно настоящему изобретению.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В данном документе описаны системы ингибирующего коррозию золь-гель покрытия и способы. В общем, на чертежах элементы, которые по всей вероятности включены в определенный вариант реализации, показаны сплошными линиями, при этом элементы, которые являются возможными или альтернативными, показаны пунктирными линиями. Однако элементы, которые показаны сплошными линиями, не являются существенными для всех вариантов реализации настоящего изобретения, и элемент, показанный сплошными линиями, может отсутствовать в конкретном варианте реализации без отступления при этом от объема настоящего изобретения. Элементы, компоненты и/или признаки, которые описаны со ссылкой на один из чертежей, могут быть включены в оба чертежа и/или применены с обоими чертежами, без отступления от объема настоящего изобретения.

Фиг. 1 представляет собой схематическое изображение системы ингибирующего коррозию золь-гель покрытия согласно настоящему изобретению. Обычные золь-гели, такие как промышленный продукт 3M Surface Pre-Treatment AC-131 (на основе кремния и циркония), представляют собой системы, которые применяют на металлических поверхностях в качестве промоторов адгезии для изолирующих покрытий, таких как краска, эпоксидное соединение, полиуретан и т.п. Обычно золь-гели практически не

обеспечивают защиту металлов от коррозии. Когда требовалась защита от коррозии, золь-гели применяли в сочетании с обычными механизмами защиты от коррозии, такими как покрытые другим металлом металлические подложки. В отличие от этого, система ингибирующего коррозию золь-гель покрытия согласно настоящему изобретению

5 содержит материал 10 покрытия, который содержит ингибирующее коррозию соединение 12 в золь-геле 14. Благодаря включению ингибирующего коррозию соединения 12, материалы 10 покрытия можно использовать для защиты металлической подложки 20 от коррозии, и/или для снижения воздействия коррозии, и/или степени коррозии

10 металлической подложки 20. Следовательно, материалы 10 покрытия можно назвать ингибирующими коррозию материалами покрытия и, так как материалы 10 покрытия включают золь-гели 14, их можно назвать ингибирующими коррозию золь-гелями. Хотя это не требуется из-за ингибирующей коррозию активности материалов 10

15 покрытия, материалы 10 покрытия можно использовать с обычными механизмами защиты от коррозии для увеличения и/или усиления защиты от коррозии, придаваемой материалом 10 покрытия.

Ингибирующие коррозию соединения 12 представляют собой органические соединения, которые содержат дисульфидную группу и/или тиолатную группу, т.е. ингибирующие коррозию соединения 12 могут быть соединением, содержащим по

20 меньшей мере одну дисульфидную связь и/или по меньшей мере одну связь металл-сουλфид. Ингибирующие коррозию соединения 12 могут содержать по меньшей мере одну полисульфидную группу и могут содержать по меньшей мере одну тиольную группу (например, две или более тиольных групп). Общая формула ингибирующих

25 коррозию соединений 12 представляет собой  $R^1-S_n-X-R^2$ , где  $R^1$  представляет собой органическую группу,  $n$  представляет собой целое число, большее или равное 1,  $X$  представляет собой атом серы или металла, и необязательная группа  $R^2$  представляет собой органическую группу. Каждый из  $R^1$  и  $R^2$  может содержать или не содержать

30 другие полисульфидные группы и/или тиольные группы. Кроме того, ингибирующие коррозию соединения 12 могут быть полимерными с мономерным звеном общей формулы  $R^1-S_n-X-R^2$ , где  $R^1$  представляет собой органическую группу,  $n$  представляет собой целое число, большее или равное 1,  $X$  представляет собой атом серы или металла, и необязательная группа  $R^2$  представляет собой органическую группу. В качестве

35 конкретных примеров  $R^1$  и  $R^2$ , применимых как к полимерным, так и к общим примерам ингибирующих коррозию соединений 12, каждый из  $R^1$  и  $R^2$  независимо может включать Н, алкильную группу, циклическую алкильную группу, арильную группу, тиольную группу, полисульфидную группу и/или тионовую группу, каждая из которых может

40 быть замещенной 1-10 атомами, отличными от атомов водорода, выбранными из С, N, Р, О, S, Se и Те. В общем, каждый из  $R^1$  и  $R^2$  содержит 1-24 атомов углерода и/или атомов, отличных от атомов водорода, и может содержать 1-6 атомов углерода и/или атомов, отличных от атомов водорода. Например, подходящие гетероциклические

45 примеры групп  $R^1$  и  $R^2$  включают азол, триазол, тиазол, дитиазол и/или тиadiaзол. В качестве дополнительных примеров, ингибирующие коррозию соединения 12 могут представлять собой полимер 2,5-димеркапто-1,3,4-тиadiaзола и/или 5,5-дитиобис-(1,3,4-тиadiaзол-2(3Н)-тион).

Ингибирующие коррозию соединения 12 могут содержать металл в тиолатном комплексе металла. Ингибирующие коррозию соединения 12 могут содержать

металлический центр и одну или более тиольных групп (лигандов), связанных и/или координированных с металлическим центром связью металл-сульфид. Тиолат является производным тиола, в котором атом металла замещает водород, связанный с серой.

Тиолаты имеют общую формулу  $M-S-R^1$ , в которой М представляет собой металл, и  $R^1$  представляет собой описанную органическую группу.  $R^1$  может включать дисульфидную группу или полисульфидную группу. Тиолатные комплексы металла имеют общую формулу  $M-(S-R^1)_n$ , в которой n обычно представляет собой целое число от 2 до 9, и М представляет собой атом металла, имеющий сродство к сере. Примеры подходящих металлов включают медь, цинк, цирконий, алюминий, железо, кадмий, свинец, ртуть, серебро, платину, палладий, золото и/или кобальт.

Ингибирующие коррозию соединения 12 обычно плохо растворимы в воде и водных растворителях (если вообще являются растворимыми). Ингибирующие коррозию соединения 12 могут представлять собой нерастворимые порошки, нерастворимые материалы (например, агрегаты, твердые вещества и/или жидкости), гидрофобные соединения, тяжелые масла и/или смазочные материалы. Следовательно, ингибирующие коррозию соединения 12 можно растворить в совместимых растворах и/или растворителях и можно суспендировать, эмульгировать и/или диспергировать в несовместимых растворах и/или растворителях. Подходящие растворы и/или растворители для растворения, суспендирования, эмульгирования и/или диспергирования ингибирующих коррозию соединений 12 могут быть водными, полярными органическими и/или неполярными органическими. В общем, растворы и/или растворители для растворения, суспендирования, эмульгирования и/или диспергирования органических соединений, сульфидных соединений и/или золь-гель компонентов могут подходить для растворения, суспендирования, эмульгирования и/или диспергирования ингибирующих коррозию соединений 12. Для золь-гелей 14, которые являются водными и/или содержат водный компонент, полярные органические растворители могут быть преимущественными для растворения ингибирующих коррозию соединений 12, которые плохо растворимы в воде, перед объединением с золь-гелем 14 или его компонентами. Дополнительно или альтернативно, ингибирующие коррозию соединения 12 можно суспендировать, эмульгировать и/или диспергировать в водном растворе до объединения с компонентами золь-геля, например, с компонентами золь-геля, которые являются водными и/или содержат водный компонент. Примеры растворов и/или растворителей для растворения, суспендирования, эмульгирования и/или диспергирования ингибирующих коррозию соединений 12 могут включать и/или могут представлять собой по меньшей мере одно из перечисленного: воду, эфир (например, диметиловый эфир), гликолевый эфир, ТГФ (тетрагидрофуран, циклический эфир), NMP (N-метил-2-пирролидон) и ДМСО (диметилсульфоксид).

Золь-гель покрытие металлов может способствовать сильному сцеплению (например, сильному связыванию) между металлической подложкой 20 и вторичным слоем 40 (например, органическим материалом, таким как изолирующий материал), при этом минимизируется воздействие на окружающую среду, вызываемое в других случаях при традиционном применении шести валентного хрома (или других опасных компонентов).

Золь-гели 14 представляют собой продукт конденсации одного или более соединений металлов (например, металлоорганических соединений, таких как алкоксид металла) в растворе с образованием геля. Соединения металлов гидролизуются и подвергаются конденсации с образованием поперечных металл-оксидных связей и гелевой структуры. Когда соединения металлов содержат органические группы, гелевая структура

представляет собой гибридный органический/неорганический полимер. Металлические фрагменты соединений металлов могут взаимодействовать, реагировать, сцепляться и/или связываться с металлической подложкой 20 и/или слоем оксида металла на металлической подложке 20.

5 Раствор соединений металлов перед реакцией с получением золь-геля называют золь-раствором и/или золев. Золь-раствор обычно представляет собой коллоидный раствор небольших частиц, содержащих соединения металлов. Золь-гель реакция обычно является медленной, и поэтому золь-растворы могут содержать катализаторы гидролиза для ускорения гидролиза соединений металлов и/или для стабилизации скорости гидролиза. Обычные катализаторы включают кислоты и основания.

10 Золь-гели 14 могут представлять собой золь-гели на основе циркония, на основе кремния и циркония и/или на основе кремния. Обычно золь-гели 14 содержат цирконий и могут иметь структуру органического цирконата, структуру из смешанных оксидов металлов, смешаннометаллическую цирконаторганическую структуру и/или цирконат-органосиликатную структуру. Цирконий может обеспечивать высокую прочность оксидных связей, которые могут химически связывать золь-гель 14 с металлической подложкой и/или которые могут образовывать составляющую часть гелевой структуры. Другие металлы с аналогичной цирконию и/или кремнию химической активностью могут частично или полностью замещать цирконий и/или кремний. Подходящие 20 замещающие металлы включают титан, иттрий, церий и лантан. Эти металлы обеспечивают высокую прочность оксидных связей, подобную высокой прочности, обеспечиваемой цирконием.

Соединения металлов в золь-растворах, которые способны образовывать золь-гели 14, могут содержать органические цирконаты и/или другие металлоорганические соединения и могут содержать металлические соединения. Например, подходящие соединения включают цирконийорганические соединения, органические цирконаты, алкоксид циркония, оксид циркония, кремнийорганические соединения, алкоксид кремния, титанорганические соединения, алкоксид титана, оксид иттрия, алкоксид иттрия, церийорганические соединения, оксид церия, алкоксид церия, лантанорганические соединения, оксид лантана и алкоксид лантана. Цирконийорганические и/или 30 металлоорганические соединения содержат органические группы, такие как алифатические, алициклические и/или ароматические группы, при этом каждая органическая группа независимо содержит 1-24 атомов углерода и/или атомов, отличных от атомов водорода. Каждая органическая группа возможно может быть «низшей» органической группой, которая содержит 1-6 атомов углерода и/или атомов, отличных от атомов водорода. Например, органические цирконаты могут содержать и/или представлять собой по меньшей мере одно из перечисленных соединений: алкоксид циркония, тетрапропоксид циркония и тетраизопропоксид циркония. В качестве другого примера, металлоорганическое соединение может быть органосилоном, таким как 40 тетраэтоксисилан, 3-глицидоксипропилтриметоксисилан или 3-аминопропилтриэтоксисилан. Кроме того, цирконийорганические и/или другие металлоорганические соединения могут содержать органическую группу, способную образовывать связь с органическим материалом (например, с эпоксидным соединением, полиуретаном и/или полиимидом). Подходящие группы включают эпоксидную группу (например, глицидокси-группу) для образования связи с эпоксидными и/или полиуретановыми материалами и первичную аминогруппу для образования связи с полиимидными материалами.

Золь-раствор может содержать раствор-носитель золя, в котором растворены,

суспендированы, эмульгированы и/или диспергированы соединения металлов. Раствор-носитель золя может представлять собой водный раствор, полярный органический раствор и/или неполярный органический раствор. Например, раствор-носитель золя может включать одно или более из перечисленных соединений: воду, спирт, пропанол, эфир, гликолевый эфир, диметиловый эфир дипропиленгликоля и диметиловый эфир. Дополнительно или альтернативно, золь-раствор может содержать несколько других компонентов, включающих, например, органические компоненты, неполярные компоненты, поверхностно-активные вещества, эмульгаторы и/или красители.

Когда золь-гель 14 получен, ингибирующие коррозию соединения 12 содержатся в золь-геле 14. Ингибирующие коррозию соединения 12 можно растворить в золь-растворе. Дополнительно или альтернативно, так как ингибирующие коррозию соединения 12 могут быть в значительной степени нерастворимыми в золь-растворе, ингибирующие коррозию соединения 12 можно суспендировать, эмульгировать и/или диспергировать в золь-растворе. Когда ингибирующие коррозию соединения 12 содержатся в золь-геле 14, ингибирующие коррозию соединения 12 могут быть задержаны, инкапсулированы и/или захвачены в гелевой структуре золь-геля 14. Дополнительно или альтернативно, ингибирующие коррозию соединения 12, содержащиеся в золь-геле 14, могут быть соединены и/или химически связаны с гелевой поперечно-сшитой структурой золь-геля 14. Будучи соединенными и/или химически связанными с гелевой структурой, ингибирующие коррозию соединения 12 могут быть составной частью компонента гелевой структуры (например, связаны в качестве части основной цепи гелевой структуры), поперечной связью в гелевой структуре и/или боковой группой в гелевой структуре.

В качестве одного примера подходящего золь-раствора для получения золь-геля 14, золь-раствор может представлять собой водный раствор, который содержит смесь тетрапропоксида циркония для связи с металлической подложкой 20 и органосилана (такого как 3-глицидоксипропилтриметоксисилан) для связи с органическим материалом вторичного слоя 40. Золь-раствор дополнительно может содержать такой компонент, как уксусная кислота, в качестве катализатора и стабилизатора скорости гидролиза циркония и кремния. Концентрация циркониевого компонента может составлять 0,2-3 масс. % (например, примерно 1 масс. %) и концентрация кремниевого компонента может примерно в два раза превышать концентрацию циркониевого компонента (например, 0,4-6 масс. %, например, примерно 2 масс. %). Концентрации компонентов и соотношение концентраций можно регулировать для получения подходящих пленок (например, непрерывных пленок, практически без трещин и/или дефектов или без трещин и/или дефектов) на металлической подложке 20.

В качестве другого примера подходящего золь-раствора для получения золь-геля 14, золь-раствор может представлять собой раствор спирта и эфира, который содержит тетрапропоксид циркония. Концентрация циркониевого компонента может составлять примерно 1-3 масс. % (например, 2 масс. %) и раствор-носитель золя может содержать 10-25% (например, примерно 20%) пропанола, 25-50% (например, примерно 40%) диметилового эфира дипропиленгликоля и 35-50% (например, примерно 40%) диметилового эфира.

В общем, материалы 10 покрытия не содержат хром и/или шестивалентный хром, то есть они по существу не содержат хром и/или шестивалентный хром. Ингибирующие коррозию соединения 12 и золь-гели 14, как правило, не содержат хром и/или шестивалентный хром. Материалы 10 покрытия, ингибирующие коррозию соединения 12 и/или золь-гели 14 могут содержать следовые количества шестивалентного хрома,



например, менее 10000 ppm (масс, частей на млн.), менее 1000 ppm, менее 100 ppm, менее 10 ppm, менее 1 ppm, менее 100 ppb (масс, частей на млрд.), менее 10 ppb или менее 1 ppb шестивалентного хрома по массе.

Металлические подложки 20 могут быть получены из любого подходящего материала и/или они могут содержать любую подходящую структуру, которая может обладать преимуществом материала 10 покрытия и/или которая может подвергаться воздействию окружающей природной среды. В качестве примеров, металлические подложки 20 могут ограничивать один или более компонентов (таких как структурные или механические компоненты) подверженных воздействию окружающей среды устройств, таких как воздушное судно, водное судно, космический корабль, наземные транспортные средства, оборудование и/или устройство, чувствительное к разрушению под действием окружающей среды. Металлические подложки 20 могут содержать и/или могут представлять собой металл и/или металлические сплавы, такие как алюминий, алюминиевый сплав, железо, железный сплав, сталь, титан, титановый сплав, медь и/или медный сплав. Металлические подложки 20 могут быть «оголенными» подложками, не содержащими никакого покрытия (металл без покрытия), конверсионного покрытия и/или защиты от коррозии между металлической подложкой 20 и материалом 10 покрытия. Дополнительно или альтернативно, металлические подложки 20 могут содержать поверхностное окисление. Следовательно, материалы 10 покрытия могут быть непосредственно связаны с металлическими подложками 20 и/или с поверхностными слоями металлических подложек 20.

Материалы 10 покрытия могут быть выполнены с возможностью прочного связывания с металлической подложкой 20 и/или вторичным слоем 40. Материалы 10 покрытия, нанесенные на металлическую подложку 20, сцепленные и/или связанные с металлической подложкой 20, образуют покрытую металлическую подложку 30. Вторичный слой 40 может сцепляться и/или может быть связан с материалом 10 покрытия покрытой металлической подложки 30, например, вторичный слой 40 может контактировать, может сцепляться и/или может быть связан с материалом 10 покрытия на противоположной стороне от металлической подложки 20. Покрытую металлическую подложку 30 со вторичным слоем 40 или без вторичного слоя 40 можно назвать слоистой структурой. Толщина материалов 10 покрытия, нанесенных, сцепленных и/или связанных с металлической подложкой 20, и возможно, сцепленных с и/или связанных со вторичным слоем 40, относительно невелика, то есть, как правило, меньше толщины металлической подложки 20. Например, толщина материалов 10 покрытия покрытой металлической подложки 30 может составлять по меньшей мере 20 нм (нанометры), по меньшей мере 100 нм, по меньшей мере 500 нм, по меньшей мере 1 мкм (микроны), по меньшей мере 5 мкм, по меньшей мере 10 мкм, не более 100 мкм, не более 10 мкм, не более 1 мкм, не более 500 нм и/или не более 100 нм. Более тонкие покрытия могут иметь меньшее количество дефектов (более вероятно, не содержать дефектов), при этом более толстые покрытия могут обеспечивать более высокую абразивную, электрическую и/или тепловую защиту лежащей под ними металлической подложки 20.

Вторичные слои 40 содержат органический материал (например, органические химические композиции), способный связываться и/или сцепляться с материалом 10 покрытия. Вторичный слой 40 может представлять собой и/или может включать краску, отделочное покрытие, полимерное покрытие (например, эпоксидное покрытие и/или уретановое покрытие), полимерный материал, композиционный материал (например, композиционный материал с наполнителем и/или армированный волокном композиционный материал) и/или ламинированный материал. Вторичные слои 40 могут

представлять собой и/или содержать полимер, смолу, термореактивный полимер, термопластичный полимер, эпоксидное соединение, лак, полиуретан, сложный полиэфир и/или их комбинации. Вторичные слои 40 могут дополнительно содержать краситель, связующее, поверхностно-активное вещество, разбавитель, растворитель, материал в

5 виде частиц (например, минеральные наполнители), волокна (например, углеродные, арамидные волокна и/или стекловолокно) и/или другие добавки к составу, требуемые для конкретного применения.

Фиг. 2 представляет собой схематическое изображение способов 100 получения материалов 10 покрытия. Материалы 10 покрытия могут быть созданы, получены и/

10 или приготовлены путем смешивания 102 одного или более компонентов золь-раствора 14 (например, по меньшей мере металлоорганических, таких как органических цирконатов) с ингибирующим коррозию соединением 12 и затем выдерживания 104 смешанных компонентов с получением золь-геля 14 с ингибирующим коррозию соединением 12 в золь-геле 14.

В общем, смешивание 102 выполняют так, что компоненты золь-раствора объединяют (диспергируют, эмульгируют, суспендируют и/или растворяют) и, возможно, достаточно хорошо объединяют с получением макроскопически однородного золь-раствора (например, тщательно диспергированного, эмульгированного и/или суспендированного и/или полностью растворенного). Соответственно, золь-раствор можно назвать золь-

15 смесью, золь-эмульсией, золь-суспензией и/или золь-коллоидной суспензией, то есть золь-растворы не обязательно являются истинными растворами из растворенного вещества и растворителя и могут включать смеси, эмульсии, суспензии и/или коллоидные смеси. Кроме того, смешивание 102 в общем включает смешивание компонентов золь-

20 раствора в количествах и/или соотношениях, достаточных для обеспечения активного золь-раствора - раствора, который может реагировать с получением золь-геля 14, который содержит ингибирующее коррозию соединение 12.

Смешивание 102 включает смешивание компонента(ов) золь-геля с ингибирующим коррозию соединением 12 с получением золь-раствора (например, раствора, смеси, эмульсии, суспензии и/или коллоидной смеси). Следовательно, смешивание 102 может

30 включать смешивание металлоорганических соединений, других соединений металлов и/или раствора-носителя золя. Когда смешивание 102 включает смешивание более чем одного компонента с ингибирующим коррозию соединением 12, порядок смешивания отдельных компонентов может изменяться согласно требуемому результату, например, его можно изменять на основе потребностей конечного применения и/или на основе

35 объема, массы, сопутствующего(их) растворителя(ей) и химической реакционной способности компонентов. Например, из соображений удобства, химической реакционной способности и/или химической устойчивости, один или более компонентов можно хранить отдельно от других компонентов. Отдельное хранение по меньшей мере одного компонента может быть предпочтительным для обеспечения

40 иницирования золь-гель реакции путем совместного объединения всех компонентов. Порядок смешивания обычно не является существенным. Например, смешивание 102 может включать одновременное смешивание всех компонентов золь-раствора друг с другом. Альтернативно, смешивание 102 может включать смешивание двух компонентов (например, любых двух из цирконийорганических, других металлических соединений

45 и ингибирующего коррозию соединения 12) с получением объединенной смеси и затем смешивания оставшихся компонентов в объединенной смеси.

Смешивание 102 может включать растворение, суспендирование, эмульгирование и/или диспергирование ингибирующего коррозию соединения 12 в растворителе перед

смешиванием с одним или более другими компонентами золь-раствора. Растворитель ингибирующего коррозию соединения может представлять собой органический растворитель и/или полярный растворитель, например, по меньшей мере одно из перечисленных соединений: эфир, гликолевый эфир, ТГФ, NMP и ДМСО. Дополнительно или альтернативно, смешивание 102 может включать смешивание ингибирующего коррозию соединения 12 в виде твердого вещества, агрегата и/или порошка с растворителем ингибирующего коррозию соединения и/или с одним или более другими компонентами золь-раствора. В особенности, когда смешивание 102 включает смешивание твердых веществ, порошков и/или вязких жидкостей, смешивание 102 может включать смешивание с помощью смесителя с большими сдвиговыми усилиями (например, качающегося сита для краски или дезинтегратора с планетарной передачей). Смеситель с большими сдвиговыми усилиями может быть предпочтительным для разрушения и/или мелкого измельчения твердых веществ с получением макроскопически однородного золь-раствора. Например, смеситель с большими сдвиговыми усилиями можно использовать для растворения, суспендирования, эмульгирования, диспергирования, гомогенизации, деагломерации и/или разрушения твердых веществ с получением золь-раствора.

В общем, смешивание 102 включает смешивание с получением разбавленного золь-раствора, содержащего ингибирующее коррозию соединения 12. Компоненты золя, как правило, разбавляют для регулирования реакций самоконденсации и, таким образом, увеличения времени жизнеспособности смешанного золь-раствора. Ингибирующее коррозию соединения 12 смешивают при концентрации, аналогичной концентрации компонентов золь-раствора. Смешивание 102 может включать такое смешивание, что массовая доля ингибирующего коррозию соединения 12 в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,1%, по меньшей мере 0,2%, по меньшей мере 0,5%, по меньшей мере 1%, по меньшей мере 2%, по меньшей мере 3%, по меньшей мере 4%, по меньшей мере 5%, по меньшей мере 7%, по меньшей мере 10%, не более 15%, не более 10%, не более 7%, не более 5%, не более 4%, не более 3%, не более 2%, не более 1%, примерно 1%, примерно 3% и/или примерно 5%. Когда способы 100 включают получение золь-геля с цирконием (путем смешивания с цирконийорганическим соединением, таким как органический цирконат), смешивание 102 может включать такое смешивание, что массовая доля соединения циркония в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,1%, по меньшей мере 0,2%, по меньшей мере 0,5%, по меньшей мере 1%, по меньшей мере 2%, по меньшей мере 3%, по меньшей мере 4%, по меньшей мере 5%, не более 6%, не более 5%, не более 4%, не более 3%, не более 2%, не более 1%, примерно 3%, примерно 2% и/или примерно 1%. Когда способы 100 включают получение золь-геля с другими металлами (то есть, путем смешивания с металлоорганическими и/или другими металлическими соединениями), смешивание 102 может включать такое смешивание, что массовая доля соединений других металлов в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,1%, по меньшей мере 0,2%, по меньшей мере 0,5%, по меньшей мере 1%, по меньшей мере 2%, по меньшей мере 3%, по меньшей мере 4%, не более 5%, не более 4%, не более 3%, не более 2%, не более 1%, примерно 2%, примерно 3% и/или примерно 3,4%. Примеры подходящих других соединений металлов и металлоорганических соединений включают одно или более из перечисленных соединений:

кремнийорганические соединения, алкоксид кремния, титанорганические соединения, алкоксид титана, иттрийорганические соединения, оксид иттрия, алкоксид иттрия, церийорганические соединения, оксид церия, алкоксид церия, лантанорганические соединения, оксид лантана и алкоксид лантана. Дополнительно или альтернативно,

смешивание 102 может включать такое смешивание, что общая массовая доля металлических соединений, таких как соединения циркония и соединения кремния, в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,1%, по меньшей мере 0,2%, по меньшей мере 0,5%, по меньшей мере 1%, по меньшей мере 2%, по меньшей мере 3%, по меньшей мере 4%, по меньшей мере 5%, не более 6%, не более 5%, не более 4%, не более 3%, не более 2%, не более 1%, примерно 4,4%, примерно 3,4%, примерно 3%, примерно 2% и/или примерно 1%.

Смешивание 102 может включать примешивание достаточно небольшого количества ингибирующего коррозию соединения 12, чтобы избежать существенного изменения свойств золь-раствора и/или получаемого золь-геля (относительно золь-раствора и/или получаемого золь-геля без ингибирующего коррозию соединения 12). В частности, смешивание 102 может включать примешивание достаточно небольшого количества ингибирующего коррозию соединения 12 для обеспечения сцепления получаемого материала 10 покрытия с металлической подложкой 20 и возможным вторичным слоем 40. Кроме того, смешивание 102 может включать примешивание количества ингибирующего коррозию соединения 12, эффективного для ингибирования коррозии металлической подложки 20 и/или для защиты металлической подложки 20 от коррозии. Наличие и степень коррозии (и, следовательно, отсутствие или степень ингибирования/защиты) можно оценить с помощью испытания при обливании нормальной солевой струей (также называемого испытанием в солевом тумане), в котором опытный образец с металлической подложкой подвергают воздействию струи стандартного раствора соли (такого как 5 масс. % хлорида натрия, растворенного в воде, согласно ASTM B117-11, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, [www.astm.org](http://www.astm.org)).

Степень коррозии, присутствующей на тестируемом образце после испытания при обливании нормальной солевой струей, можно оценить согласно стандартам, описанным в ASTM D1654-08, Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments, West Conshohocken, PA, 2008, [www.astm.org](http://www.astm.org). В процедуре B (Evaluation of Unscribed Areas) (оценка неисцарапанных областей) этого способа ASTM образцу может быть присвоена оценка коррозии от 0 (корродировало более 50% подвергнутой воздействию области) до 10 (корродировало менее или равно 0,01% подвергнутой воздействию области). Обычная приемлемая оценка коррозии для неисцарапанных опытных образцов составляет 6, что соответствует корродированной области, составляющей 0,3-1,0 процент. Например, материал 20 покрытия можно считать обладающим приемлемой защитой от коррозии, если никакой значительной коррозии (например, коррозии с оценкой 6 или более) не наблюдают спустя 24 часа воздействия нормальной солевой струи. Длительность воздействия и типы соединений в струе можно настроить согласно применению. Некоторые применения можно считать обладающими приемлемой характеристикой, когда никакой значительной коррозии не присутствует спустя 24 часа, 48 часов, 100 часов, 300 часов, 1000 часов или более.

Смешивание 102 может включать примешивание количества металлоорганического соединения, достаточного для получения золь-геля, для того, чтобы содержать ингибирующее коррозию соединение 12 в получаемом золь-геле и/или для сцепления и/или связи с металлической подложкой 20. Кроме того, смешивание 102 может включать выбор компонентов золя, ингибирующих коррозию соединений и/или растворов-носителей золь для стабилизации ингибирующих коррозию соединений в золь-растворе. Ингибирующие коррозию соединения 12 могут быть в форме молекул, наночастиц и/или микрочастиц с внешней оболочкой и внутренним ядром. Внешняя оболочка может

содержать поверхностные фрагменты, которые могут защищать сернистые группы (такие как сульфид-сульфидные и/или металл-сульфидные ассоциации и/или связи) в ядре от реакции с гелевой поперечно-сшитой структурой по мере ее образования.

Поверхностные фрагменты могут содержать по существу нереакционноспособные группы и/или по существу реакционноспособные группы (где реакционную способность оценивают по отношению к другим компонентам золь-раствора). Например, поверхностные тиольные группы ингибирующих коррозию соединений 12 могут реагировать с эпоксидными группами, содержащимися в металлоорганических компонентах золь-раствора, и/или могут образовывать комплексы с подходящими металлами металлоорганических компонентов золь-раствора. Наоборот, поверхностные тионовые группы ингибирующих коррозию соединений 12 могут быть по существу менее реакционноспособными. Дополнительно или альтернативно, смешивание 102 может включать смешивание стабилизирующих компонентов с золь-раствором. Стабилизирующие компоненты могут быть способны реагировать, ассоциироваться с ингибирующими коррозию соединениями 12 и/или защищать ингибирующие коррозию соединения 12.

Смешивание 102 может включать примешивание других компонентов золь-раствора, таких как раствор-носитель золя, органические компоненты, неполярные компоненты, поверхностно-активные вещества, эмульгаторы и/или красители. Раствор-носитель золя может представлять собой водный раствор, полярный органический раствор и/или неполярный органический раствор. Например, раствор-носитель золя может содержать одно или более из перечисленных соединений: воду, спирт, пропанол, эфир, гликолевый эфир, диметиловый эфир дипропиленгликоля и диметиловый эфир. Когда раствор-носитель золя в основном является водой, материал 10 покрытия можно называть материалом 10 покрытия на основе воды. Когда раствор-носитель золя в основном является спиртом, материал покрытия можно называть материалом 10 покрытия на основе спирта.

В общем, компоненты золь-раствора держат по отдельности при транспортировке и хранении и смешивают незадолго до применения (например, применения в качестве материала покрытия). Будучи смешанными (путем смешивания 102) и при соответствующих условиях реакции (путем выдерживания 104), компоненты золь-раствора реагируют (например, гидролизуются и конденсируются), при этом начинается получение структуры золь-геля (процесс гелеобразования). Начальная реакция с получением начальной (частичной) структуры золь-геля может происходить относительно быстро. Время начальной реакции, также называемое временем индукции, является временем, необходимым для частичного образования структуры золь-геля, достаточной для вмещения по меньшей мере некоторой части ингибирующего коррозию соединения 12 в структуре. По окончании периода времени начальной реакции, золь-раствор, как правило, продолжает реагировать до тех пор, пока не израсходуется один или более компонентов реакции, до тех пор, пока не образуется структура золь-геля и/или до тех пор, пока не образуются коагулянты золь компонентов в золь-растворе. Хотя золь-гель продолжает образовываться, смешанный золь-раствор можно использовать для покрытия металлической подложки 20. Продолжительность периода времени от смешивания до тех пор, пока золь-раствор не станет непригодным для использования, называют временем жизнеспособности золь-раствора.

Смешивание 102 можно выполнять (путем регулирования количества и/или соотношений компонентов) таким образом, чтобы поддерживать время индукции относительно коротким и время жизнеспособности относительно продолжительным,

при этом сохраняя эффективность материала 10 покрытия (например, ингибирование коррозии и возможное связывание и/или сцепление с металлической подложкой 20). Например, чтобы воздействовать на время индукции и/или время жизнеспособности, смешанный золь-раствор может содержать соединения для ускорения и/или стабилизации скорости гидролиза и/или скорости конденсации металлоорганического соединения. Кроме того, когда смешанный золь-раствор содержит более одного компонента, который образует структуру золь-геля (например, два различных металлоорганических компонента для получения структуры из смешанных оксидов металлов), смешанный золь-раствор может содержать катализирующие и/или стабилизирующие скорость компоненты для каждого металлоорганического соединения. Подходящие времена индукции могут составлять не более 60 минут, не более 30 минут, не более 10 минут, не более 5 минут или не более 1 минуты, при этом время жизнеспособности может составлять по меньшей мере 1 час, по меньшей мере 2 часа, по меньшей мере 4 часа, по меньшей мере 8 часов или по меньшей мере 24 часа. Выдерживание 104 можно выполнять в условиях окружающей среды, при комнатной температуре и/или при повышенной температуре. Подходящие температуры выдерживания включают по меньшей мере 10°C, по меньшей мере 20°C, по меньшей мере 30°C, по меньшей мере 40°C, по меньшей мере 50°C, по меньшей мере 70°C, не более 100°C, не более 70°C, не более 50°C и/или не более 40°C.

Способы 100 могут включать нанесение 106 на металлическую подложку 106 материала 10 покрытия, полученную путем смешивания 102 и выдерживания 104 (с образованием в результате имеющей покрытие металлической подложки 30). Нанесение 106 покрытия может включать смачивание металлической подложки 20 материалом 10 покрытия, например, путем распыления материала 10 покрытия на металлическую подложку 20, погружения ее в материал 10 покрытия, обработки ее кистью и/или протирания материалом 10 покрытия. Например, подходящие формы распыления могут включать использование пистолетов-распылителей, пистолетов-распылителей большого объема с низким давлением и/или пульверизаторов с ручным насосом. Смоченную металлическую подложку 20 можно оставить высыхать в течение нескольких минут (например, 1-30 минут, 1-10 минут и/или 3-10 минут) и, если необходимо, избыточный невысушенный раствор можно удалить промоканием металлической подложки 20 и/или аккуратно сдуть с металлической подложки 20 сжатым воздухом.

Дополнительно или альтернативно, нанесение 106 покрытия можно выполнять одновременно со смешиванием 102 и/или выдерживанием 104. В качестве примера, компоненты золь-раствора (такие как металлоорганические соединения) и ингибирующее коррозию соединение 12 можно по отдельности и/или одновременно распылить на металлическую подложку 20, в результате чего обеспечивается смешивание всех компонентов во время распыления.

Нанесение 106 покрытия может включать очистку и/или предварительную обработку металлической подложки 20 перед смачиванием металлической подложки материалом 10 покрытия. В общем, материал 10 покрытия лучше сцепляется и/или связывается с чистой, оголенной металлической подложкой 20, по существу не содержащей грязи, поверхностных оксидов и/или продуктов коррозии. Очистка может включать обезжиривание, промывку щелочью, химическое травление, химическое удаление окисных пленок и/или механическое удаление окисных пленок (например, шлифование песком и/или пескоструйную очистку). Нанесение 106 покрытия обычно не включает нанесения грунтовочного покрытия на металлическую подложку 20 или получения химического конверсионного покрытия на металлической подложке 20. Вместо этого,

нанесение 106 покрытия обычно включает непосредственное нанесение покрытия на (оголенную) металлическую подложку 20.

Способы 100 могут включать отверждение 108 (также называемое гелеобразованием) материала 10 покрытия с получением отвержденного (золь-гель) материала 10 покрытия.

5 Отверждение 108 включает взаимодействие компонентов золь-геля с получением геля и может включать испарение растворителя, приложение тепла, света, электрического потенциала и/или добавление химического реагента. Отверждение 108 может начинаться, как только смешивают компоненты золь-раствора. Дополнительно или альтернативно,

10 отверждение 108 можно выполнять во время и/или после нанесения 106 покрытия (например, после смачивания и/или сушки). При отверждении 108 может образовываться прочная и/или ковалентная связь между материалом 10 покрытия и металлической подложкой 20. Прочность и/или качество сцепления материала 10 покрытия с металлической подложкой 20 можно оценить с помощью таких способов, как испытание методом клейкой ленты, описанным в ASTM D3359-09e2, Standard Test Methods for

15 Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, [www.astm.org](http://www.astm.org). В этом испытании клейкую ленту отрывают от поцарапанного покрытого образца и адгезию оценивают от 0 (по существу удаление покрытия) до 5 (никакого удаления покрытия). Обычная приемлемая оценка адгезии составляет 4 (следовое удаление покрытия) или 5 (никакого удаления). Покрытый образец можно выдерживать

20 в воде и, возможно, при повышенной температуре перед испытанием методом клейкой ленты, в этом случае испытание можно называть влажным испытанием методом клейкой ленты. Например, покрытый образец можно погрузить в кипящую деионизированную воду на два часа или погрузить в деионизированную воду при 65°C на семь суток непосредственно перед сушкой поверхности и испытанием методом клейкой ленты

25 согласно ASTM D3359-09e2.

Отверждение 108 может включать сушку материала 10 покрытия на металлической подложке 20 и его можно выполнять при условиях окружающей среды, при комнатной температуре и/или при повышенной температуре. Подходящие температуры могут

30 включать по меньшей мере 10°C, по меньшей мере 20°C, по меньшей мере 30°C, по меньшей мере 40°C, по меньшей мере 50°C, по меньшей мере 70°C, по меньшей мере 100°C, не более 150°C, не более 100°C, не более 70°C, не более 50°C, не более 40°C, примерно 20°C, примерно 50°C и/или примерно 120°C. Отверждение 108 можно выполнять в течение периода времени, составляющего по меньшей мере 1 минута, по

35 меньшей мере 5 минут, по меньшей мере 10 минут, по меньшей мере 30 минут, по меньшей мере 1 час, по меньшей мере 4 часа, по меньшей мере 8 часов, не более 48 часов, не более 24 часов и/или не более 8 часов.

После нанесения 106 покрытия и/или отверждения 108, материалы 10 покрытия и/или покрытая металлическая подложка 30 могут быть пригодны для применения во внешней среде и/или для нанесения вторичного слоя 40 (например, путем нанесения

40 110). Нанесение 110 вторичного слоя 40 органического материала можно выполнять до того, как отверждение 108 полностью закончится, то есть, нанесение 110 вторичного слоя 40 можно выполнять, по меньшей мере частично одновременно с отверждением 108. Нанесение 110 может включать окраску, распыление, погружение, контактирование, сцепление и/или связывание покрытой металлической подложки 30 с органическим

45 материалом вторичного слоя 40. Как обсуждают далее в данном документе, вторичный слой может содержать и/или может представлять собой краску, армированную волокном пластмассу или другие подходящие органические материалы.

Системы ингибирующих коррозию золь-гель покрытий и способы можно лучше

понять со ссылкой на следующие иллюстративные неисключительные примеры.

#### ПРИМЕР 1

Дисульфидный ингибитор коррозии 5,5-дитиобис-(1,3,4-тиадиазол-2(3H)-тион) (выпускаемый как Vanlube® 829 от Vanderbilt Chemicals, LLC) растворяли в ТГФ и затем добавляли в золь-раствор тетрапропанолата циркония (также называемого тетрапропоксидом циркония) для получения смешанных золь-растворов с концентрациями 0,1% и 1,0% дисульфидного ингибитора коррозии. Золь-раствор представлял собой промышленный продукт 3М™ Surface Pre-Treatment AC-131. 3М™ Surface Pre-Treatment AC-131 представляет собой золь-раствор на основе кремния и циркония, содержащий смесь примерно 2% органосилана и примерно 1% алкоксида циркония.

Четыре панели из алюминиевого сплава 2024-T3 очищали с помощью губок Scotch Brite™. Одна панель была покрыта хромовым конверсионным покрытием, чтобы служить в качестве положительного контрольного образца (с известной стойкостью к коррозии). Одна панель была покрыта посредством распыления 3М™ Surface Pre-Treatment AC-131, чтобы она служила отрицательным контрольным образцом (с известной подверженностью коррозии). Другие две панели покрыли распылением смешанными золь-растворами с получением 0,1% образца и 1,0% образца. Панели оставили сушиться и затем подвергли воздействию соляного тумана (испытание при обливании нормальной солевой струей). Панели обследовали спустя 24 часа выдерживания в нормальном соляном тумане. Положительная контрольная панель по существу не подверглась воздействию соляного тумана. Отрицательная контрольная панель была сильно изъедена с оценкой коррозии 0 (ASTM 1654-08, процедура B). 0,1% образец показал значительно меньшее разъедание материала, чем отрицательный контрольный образец, имея оценку коррозии 3-4. 1,0% образец показал даже меньшее разъедание материала, имея оценку коррозии примерно 6. Приготовленные отдельно 0,1% и 1,0% образцы прошли влажное испытание методом клейкой ленты на адгезию краски.

#### ПРИМЕР 2

Дисульфидный ингибитор коррозии 5,5-дитиобис-(1,3,4-тиадиазол-2(3H)-тион) (Vanlube® 829) растворяли в ТГФ и затем добавляли в 3М™ Surface Pre-Treatment AC-131 с получением концентраций 3% и 6% дисульфидного ингибитора коррозии. При концентрации 6% ингибитора коррозии весь дисульфидный ингибитор коррозии не растворялся, так что далее оценивали только ингибитор коррозии с концентрацией 3%. Панели из алюминиевого сплава приготавливали и испытывали, как в примере 1. Панели обследовали спустя 24 часа воздействия нормального соляного тумана. 3% образец показал превосходную защиту от коррозии по сравнению с отрицательным контрольным образцом, разъедание материала фактически не наблюдалось. Отрицательный контрольный образец имел оценку коррозии 0, при этом 3% образец имел оценку коррозии примерно 9 (ASTM 1654-08, процедура B). Отдельно приготовленный 3% образец прошел влажное испытание методом клейкой ленты на адгезию краски.

Примеры заявленного согласно настоящему изобретению объекта описаны в следующих пронумерованных пунктах.

A1. Ингибирующий коррозию материал покрытия, связанный с металлической подложкой, причем материал покрытия содержит:  
ингибирующее коррозию соединение, содержащее серу, и  
золь-гель, связанный с металлической подложкой,  
при этом ингибирующее коррозию соединение содержится в золь-геле.



A1.1. Ингибирующий коррозию материал покрытия по п. A1, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну дисульфидную группу.

5 A1.2. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A1.1, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одно из перечисленного: тиолатная группа и тиолатный комплекс металла.

A1.3. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A1.2, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит металл, выбранный из группы, состоящей из цинка и циркония.

10 A2. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A1.3, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну полисульфидную группу.

A3. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A2, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну тиольную группу.

15 A4. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A3, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит тиадиазольную группу.

A5. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A4, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой полимер 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.

20 A6. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A5, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой 5,5-дитиобис-(1,3,4-тиадиазол-2(3H)-тион).

A7. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A6, в котором ингибирующее коррозию соединение не содержит шестивалентного хрома.

25 A8. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A7, в котором ингибирующий коррозию материал покрытия и/или золь-гель не содержит шестивалентного хрома и/или свободен от шестивалентного хрома.

A9. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A8, в котором ингибирующий коррозию материал покрытия и/или золь-гель содержит менее 10000 ppm, менее 1000 ppm, менее 100 ppm, менее 10 ppm, менее 1 ppm, менее 100 ppb, менее 10 ppb или менее 1 ppb шестивалентного хрома.

A10. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A9, в котором ингибирующее коррозию соединение растворено, суспендировано, эмульгировано и/или диспергировано в золь-геле.

35 A11. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A10, в котором золь-гель представляет собой золь-гель на основе циркония.

A12. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A11, в котором золь-гель содержит структуру органического цирконата, структуру из смешанных оксидов металлов, смешаннометаллическую цирконаторганическую структуру и/или цирконат-органосиликатную структуру.

A13. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A12, в котором золь-гель содержит по меньшей мере одно из перечисленного: цирконий, кремний, титан, иттрий, церий и лантан.

45 A14. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A13, в котором золь-гель содержит цирконий и по меньшей мере одно из перечисленного: кремний, титан, иттрий, церий и лантан.

A15. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A14, в котором золь-гель непосредственно связан с металлической подложкой.

A16. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A15, в котором металлическая подложка представляет собой металлическую подложку без нанесенного покрытия.

5 A17. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A16, в котором металлическая подложка содержит, возможно представляет собой, по меньшей мере одно из перечисленного: алюминий, алюминиевый сплав, титан, титановый сплав, железо, железный сплав, сталь, медь и медный сплав.

A18. Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A17, в котором металлическая подложка является деталью по меньшей мере одного из  
10 перечисленного: воздушное судно, водное судно, космический корабль, наземное транспортное средство и оборудование.

A19. Слоистая структура, включающая:  
металлическую подложку, и  
ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из пп. A1-A18, связанный  
15 с металлической подложкой.

A19.1. Слоистая структура по п. A19, в которой металлическая подложка представляет собой металлическую подложку без покрытия.

A19.2. Слоистая структура по любому из пп. A19-A19.1, в которой металлическая подложка содержит, возможно представляет собой, по меньшей мере одно из  
20 перечисленного: алюминий, алюминиевый сплав, титан, титановый сплав, железо, железный сплав, сталь, медь и медный сплав.

A19.3. Слоистая структура по любому из пп. A19-A19.2, в которой металлическая подложка является деталью по меньшей мере одного из перечисленного: воздушное судно, водное судно, космический корабль, наземное транспортное средство и  
25 оборудование.

A19.4. Слоистая структура по любому из пп. A19-A19.3, дополнительно содержащая вторичный слой из органического материала, связанный с ингибирующим коррозию материалом покрытия с противоположной стороны от металлической подложки.

A19.4.1. Слоистая структура по п. A19.4, в которой вторичный слой содержит,  
30 возможно представляет собой, по меньшей мере одно из перечисленного: армированную волокном пластмассу и армированную углеродным волокном пластмассу.

A19.4.2. Слоистая структура по любому из пп. A19.4-A19.4.1, в которой вторичный слой содержит, возможно представляет собой, краску, эпоксидное соединение, полиуретан и полиимид.

35 B1. Способ получения ингибирующего коррозию золь-геля, включающий:  
смешивание органического цирконата и ингибирующего коррозию соединений с получением золь-раствора, где ингибирующее коррозию соединение содержит серу, и выдерживание золь-раствора с получением ингибирующего коррозию золь-геля.

40 B1.1. Способ по п. B1, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну дисульфидную группу.

B1.2. Способ по любому из пп. B1-B1.1, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одно из перечисленного: тиолатная группа и тиолатный комплекс металла.

45 B1.3. Способ по любому из пп. B1-B1.2, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит металл, выбранный из группы, состоящей из цинка и циркония.

B2. Способ по любому из пп. B1-B1.3, в котором смешивание включает смешивание таким образом, что массовая доля органического цирконата в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,1%, по меньшей мере 0,2%, по меньшей мере 0,5%, по меньшей мере

1%, по меньшей мере 2%, по меньшей мере 3%, по меньшей мере 4%, по меньшей мере 5%, не более 6%, не более 5%, не более 4%, не более 3%, не более 2%, не более 1%, примерно 1%, примерно 3%, примерно 2% и/или примерно 1%.

В3. Способ по любому из пп. В1-В2, в котором смешивание включает смешивание таким образом, что массовая доля ингибирующего коррозию соединения в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,1%, по меньшей мере 0,2%, по меньшей мере 0,5%, по меньшей мере 1%, по меньшей мере 2%, по меньшей мере 3%, по меньшей мере 4%, по меньшей мере 5%, по меньшей мере 7%, по меньшей мере 10%, не более 15%, не более 10%, не более 7%, не более 5%, не более 4%, не более 3%, не более 2%, не более 1%, примерно 1%, примерно 3% и/или примерно 5%.

В4. Способ по любому из пп. В1-В3, в котором смешивание включает смешивание второго соединения металла с органическим цирконатом и ингибирующим коррозию соединением с получением золь-раствора.

В4.1. Способ по п. В4, в котором смешивание включает одновременное смешивание органического цирконата, второго соединения металла и ингибирующего коррозию соединения.

В4.2. Способ по п. В4, в котором смешивание включает вначале смешивание органического цирконата со вторым соединением металла с получением объединенной смеси и затем смешивание ингибирующего коррозию соединения с объединенной смесью.

В4.3. Способ по п. В4, в котором смешивание включает вначале смешивание органического цирконата с ингибирующим коррозию соединением с получением объединенной смеси и затем смешивание второго соединения металла с объединенной смесью.

В4.4. Способ по п. В4, в котором смешивание включает вначале смешивание второго соединения металла с ингибирующим коррозию соединением с получением объединенной смеси и затем смешивание органического цирконата с объединенной смесью.

В4.5. Способ по любому из пп. В4-В4.4, в котором смешивание включает смешивание таким образом, что массовая доля второго соединения металла в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,5%, по меньшей мере 1%, по меньшей мере 2%, по меньшей мере 3%, по меньшей мере 4%, не более 5%, не более 4%, не более 3%, не более 2%, примерно 2%, примерно 3% и/или примерно 3,4%.

В4.6. Способ по любому из пп. В4-В4.5, в котором второе соединение металла содержит по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из кремния, титана, иттрия, церия и лантана.

В4.7. Способ по любому из пп. В4-В4.6, в котором второе соединение металла содержит по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алкоксида кремния, алкоксида титана, оксида иттрия, алкоксида иттрия, оксида церия, алкоксида церия, оксида лантана и алкоксида лантана.

В5. Способ по любому из пп. В1-В4.7, в котором смешивание включает смешивание раствора-носителя золь и органического цирконата перед получением золь-раствора.

В5.1. Способ по п. В5, в котором раствор-носитель золь содержит по меньшей мере одно соединение из перечисленных: вода, спирт, пропанол, эфир, гликольэфир, дипропиленгликоль диметиловый эфир и диметиловый эфир.

В6. Способ по любому из пп. В1-В5.1, в котором смешивание включает смешивание эффективного количества ингибирующего коррозию соединения для защиты металлической подложки, когда она связана с ингибирующим коррозию золь-гелем, от значительной коррозии после 24 часов воздействия струи 5 масс. % раствора хлорида натрия.

B7. Способ по любому из пп. B1-B6, в котором смешивание включает растворение и/или суспендирование ингибирующего коррозию соединения в растворителе перед смешиванием с органическим цирконатом и/или вторым соединением металла.

5 B7.1. Способ по п. B7, в котором растворитель представляет собой полярный органический растворитель.

B7.2. Способ по любому из пп. B7-B7.1, в котором растворитель содержит по меньшей мере одно из перечисленных соединений: эфир, гликолевый эфир, тетрагидрофуран, N-метил-2-пирролидон и диметилсульфоксид.

10 B8. Способ по любому из пп. B1-B7.2, в котором смешивание включает введение ингибирующего коррозию соединения в виде порошка в органический цирконат.

B9. Способ по любому из пп. B1-B8, в котором смешивание включает смешивание с помощью смесителя с большим сдвиговым усилием, и, возможно, смеситель с большими сдвиговыми усилиями представляет собой по меньшей мере одно из перечисленного: качающееся сито для краски и дезинтегратор с планетарной передачей.

15 B10. Способ по любому из пп. B1-B9, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну полисульфидную группу.

B11. Способ по любому из пп. B1-B10, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну тиольную группу.

20 B12. Способ по любому из пп. B1-B11, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит тиадиазольную группу.

B13. Способ по любому из пп. B1-B12, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой полимер 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.

B14. Способ по любому из пп. B1-B13, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой 5,5-дитиобис-(1,3,4-тиадиазол-2(3H)-тион).

25 B15. Способ по любому из пп. B1-B14, в котором ингибирующее коррозию соединение не содержит шестивалентного хрома.

B16. Способ по любому из пп. B1-B15, в котором органический цирконат и/или ингибирующий коррозию золь-гель не содержит шестивалентного хрома и/или свободен от шестивалентного хрома.

30 B17. Способ по любому из пп. B1-B16, в котором органический цирконат и/или ингибирующий коррозию золь-гель содержит менее 10000 ppm, менее 1000 ppm, менее 100 ppm, менее 10 ppm, менее 1 ppm, менее 100 масс. ppb, менее 10 ppb или менее 1 ppb шестивалентного хрома.

35 B18. Способ по любому из пп. B1-B17, в котором органический цирконат содержит, возможно представляет собой, по меньшей мере одно из перечисленных соединений: алкоксид циркония, тетрапропоксид циркония и тетраизопропоксид циркония.

40 B19. Способ по любому из пп. B1-B18, в котором органический цирконат содержит органическую группу, способную связываться с органическим материалом, и, возможно, органический материал представляет собой по меньшей мере одно из перечисленных соединений: эпоксидное соединение, полиуретан и полиимид.

B20. Способ по любому из пп. B1-B19, в котором выдерживание включает выдерживание золь-раствора для гидролиза и/или конденсации органического цирконата и, возможно, второго соединения металла с получением по меньшей мере одного из перечисленного: структура органического цирконата, структура из алкоксида циркония, смешаннометаллическая цирконатная структура и цирконат-органосиликатная структура.

B21. Способ по любому из пп. B1-B20, в котором ингибирующий коррозию золь-гель является по меньшей мере одним из перечисленного: ингибирующий коррозию

золь-гель на основе спирта и ингибирующий коррозию золь-гель на основе воды.

B22. Способ по любому из пп. B1-B21, дополнительно включающий покрытие металлической подложки ингибирующим коррозию золь-гелем.

5 B22.1. Способ по п. B22, в котором нанесение покрытия включает смачивание металлической подложки ингибирующим коррозию золь-гелем, и, возможно, смачивание включает по меньшей мере одно из перечисленного: распыление на металлическую подложку, погружение, обработку кистью и протирание ингибирующим коррозию золь-гелем металлической подложки.

10 B22.2. Способ по п. B22-B22.1, в котором нанесение покрытия включает нанесение покрытия по меньшей мере на часть воздушного судна, водного судна, космического корабля, наземного транспортного средства и оборудования.

15 B23. Способ по любому из пп. B1-B22.2, дополнительно включающий отверждение ингибирующего коррозию золь-геля на металлической подложке, возможно, когда также зависит от п. B22, в котором отверждение выполняют после нанесения покрытия и, возможно, когда также зависит от п. B22.1, в котором отверждение выполняют после смачивания.

B23.1. Способ по п. B23, в котором отверждение включает сушку ингибирующего коррозию золь-геля на металлической подложке.

20 B23.2. Способ по любому из пп. B23-B23.1, в котором отверждение включает отверждение ингибирующего коррозию золь-геля на металлической подложке в течение по меньшей мере 1 минуты, по меньшей мере 5 минут, по меньшей мере 10 минут, по меньшей мере 30 минут, по меньшей мере 1 часа, по меньшей мере 4 часов, по меньшей мере 8 часов, не более 48 часов, не более 24 часов и/или не более 8 часов.

25 B23.3. Способ по любому из пп. B23-B23.2, в котором отверждение включает отверждение ингибирующего коррозию золь-геля на металлической подложке в условиях окружающей среды и/или при комнатной температуре.

30 B23.4. Способ по любому из пп. B23-B23.3, в котором отверждение включает отверждение ингибирующего коррозию золь-геля на металлической подложке при температуре, составляющей по меньшей мере 10°C, по меньшей мере 20°C, по меньшей мере 30°C, по меньшей мере 40°C, по меньшей мере 50°C, по меньшей мере 70°C, по меньшей мере 100°C, не более 150°C, не более 100°C, не более 70°C, не более 50°C, не более 40°C, примерно 20°C, примерно 50°C и/или примерно 120°C.

35 B23.5. Способ по любому из пп. B23-B23.4, в котором отверждение включает отверждение ингибирующего коррозию золь-геля по меньшей мере на части воздушного судна, водного судна, космического корабля, наземного транспортного средства и оборудования.

B24. Способ по любому из пп. B22-B23.5, в котором металлическая подложка представляет собой металлическую подложку без покрытия.

40 B24.1. Способ по п. B24, в котором металлическая подложка содержит, возможно представляет собой, по меньшей мере одно из перечисленного: алюминий, алюминиевый сплав, титан, титановый сплав, железо, железный сплав, сталь, медь и медный сплав.

B24.2. Способ по любому из пп. B24-B24.1, в котором металлическая подложка представляет собой деталь по меньшей мере одно из перечисленного: воздушное судно, водное судно, космический корабль, наземное транспортное средство и оборудование.

45 B24.3. Способ по любому из пп. B24-B24.2, дополнительно включающий нанесение вторичного слоя органического материала на ингибирующий коррозию золь-гель на металлической подложке.

B24.3.1. Способ по п. B24.3, в котором вторичный слой содержит, возможно

представляет собой, по меньшей мере одно из перечисленного: армированную волокном пластмассу и армированную углеродным волокном пластмассу.

В24.3.2. Способ по любому из пп. В24.3-В24.3.1, в котором вторичный слой содержит, возможно представляет собой, краску, эпоксидное соединение, полиуретан и полиимид.

В24.3.3. Способ по любому из пп. В24.3-В24.3.2, в котором нанесение вторичного слоя выполняют после нанесения покрытия и/или после отверждения.

Кроме того, изобретение включает примеры согласно следующим пунктам.

Ингибирующий коррозию материал покрытия, связанный с металлической подложкой, где материал покрытия содержит: ингибирующее коррозию соединение, которое содержит по меньшей мере одну дисульфидную группу и золь-гель на основе циркония, связанный с металлической подложкой, в котором ингибирующее коррозию соединение содержится в золь-геле на основе циркония.

Ингибирующий коррозию материал покрытия, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну тиольную группу.

Ингибирующий коррозию материал покрытия по предшествующему пункту, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой полимер 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.

Ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из предшествующих пунктов, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одно из перечисленного: тиолатная группа и тиолатный комплекс металла.

Слоистая структура, включающая: металлическую подложку и ингибирующий коррозию материал покрытия по любому из предшествующих пунктов, связанный с металлической подложкой.

Слоистая структура по предшествующим пунктам, в которой металлическая подложка представляет собой металлическую подложку без покрытия.

Слоистая структура по предшествующим пунктам, в которой металлическая подложка представляет собой металлическую подложку без покрытия.

Слоистая структура по предшествующим пунктам, в которой металлическая подложка содержит, возможно представляет собой, по меньшей мере одно из перечисленного: алюминий, алюминиевый сплав, титан, титановый сплав, железо, железный сплав, сталь, медь или медный сплав.

Слоистая структура по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая вторичный слой из органического материала, связанный с ингибирующим коррозию материалом покрытия с противоположной стороны от металлической подложки.

Слоистая структура по любому из предшествующих пунктов, в которой вторичный слой содержит по меньшей мере одно из перечисленного: армированную волокном пластмассу и армированную углеродным волокном пластмассу, или представляет собой краску, эпоксидное соединение, полиуретан или полиимид.

Способ получения ингибирующего коррозию золь-геля, причем данный способ включает: смешивание органического цирконата и ингибирующего коррозию соединений с получением золь-раствора, где ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну дисульфидную группу, и выдерживание золь-раствора с получением ингибирующего коррозию золь-геля.

Способ по предшествующему пункту, в котором смешивание включает смешивание таким образом, что массовая доля органического цирконата в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,5% и не более 5%.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором смешивание включает

смешивание таким образом, что массовая доля ингибирующего коррозию соединения в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,1% и не более 10%.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором смешивание включает смешивание эффективного количества ингибирующего коррозию соединения для защиты металлической подложки, когда она связана с ингибирующим коррозию золь-гелем, от значительной коррозии после 24 часов воздействия струи 5 масс. % раствора хлорида натрия.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором смешивание включает растворение ингибирующего коррозию соединения в растворителе перед смешиванием с органическим цирконатом.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором растворитель представляет собой полярный органический растворитель.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором растворитель содержит по меньшей мере одно из перечисленных соединений: эфир, гликолевый эфир, тетрагидрофуран, N-метил-2-пирролидон и диметилсульфоксид.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором смешивание включает введение ингибирующего коррозию соединения в виде порошка в органический цирконат.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором смешивание включает смешивание с помощью смесителя с большим сдвиговым усилием.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну тиольную группу.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой полимер 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.

Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой 5,5-дитиобис-(1,3,4-тиадиазол-2(3H)-тион).

Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий покрытие металлической подложки ингибирующим коррозию золь-гелем.

Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий отверждение ингибирующего коррозию золь-геля на металлической подложке.

Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий нанесение вторичного слоя из органического материала на ингибирующий коррозию золь-гель на металлической подложке.

Применяемые в данном документе термины «приспособленный» и «способный» означают, что элемент, компонент или другой объект изобретения разработан и/или предназначен для выполнения данной функции. Таким образом, применение терминов «приспособленный» и «способный» не следует истолковывать как означающие, что данный элемент, компонент или другой объект изобретения просто «в состоянии» выполнять данную функцию, но так, что элемент, компонент и/или другой объект изобретения специально выбран, создан, применен, использован, запрограммирован и/или сконструирован с целью выполнения данной функции. Также в области защиты настоящего изобретения находится то, что элементы, компоненты и/или другой перечисленный объект изобретения, которые указаны как приспособленные для выполнения конкретной функции, можно дополнительно или альтернативно описать как способные выполнять такую функцию, и наоборот. Аналогично, объект изобретения, который указан как способный выполнять конкретную функцию, можно дополнительно или альтернативно описать как работоспособный для выполнения данной функции. К тому же, применяемые в данном документе формы единственного числа могут

подразумевать включение также и форм множественного числа, если в контексте явно не указано иное.

Различные описанные элементы систем и стадии способов, описанных в данном документе, не являются обязательными для всех систем и способов согласно настоящему изобретению, и настоящее изобретение включает все новые и неочевидные комбинации и подкомбинации различных элементов и стадий, описанных в данном документе. Более того, один или более различных элементов и стадий, описанных в данном документе, могут определять независимый объект изобретения, который является отдельным и независимым от всей описанной системы или способа. Соответственно, такой объект изобретения не следует связывать с конкретными системами и способами, которые описаны в явной форме в данном документе, и такой объект изобретения может найти применение в системах и/или способах, которые описаны в неявной форме в данном документе.

Применяемые в данном документе выражение «например», выражение «в качестве примера» и/или просто термин «пример», когда их используют со ссылкой на один или более компонентов, признаков, частных, структур, вариантов реализации и/или способов согласно настоящему изобретению, предназначены для передачи того, что описываемый компонент, признак, частность, структура, вариант реализации и/или способ являются иллюстративным неисключительным примером компонентов, признаков, частных, вариантов реализации и/или способов согласно настоящему изобретению. Таким образом, описываемый компонент, признак, частность, структура, вариант реализации и/или способ не предназначены для того, чтобы являться ограничивающими, обязательными или исключительными/исчерпывающими, и другие компоненты, признаки, частности, структуры, варианты реализации и/или способы, включая структурно и/или функционально похожие и/или эквивалентные компоненты, признаки, частности, структуры, варианты реализации и/или способы также находятся в области защиты настоящего изобретения.

В случае, когда какие-либо патенты или патентные заявки включены в данный документ путем ссылки и (1) определяют термин другим образом и/или (2) иначе противоречат либо непосредственно представленной части настоящего изобретения, либо любому из других включенных источников, непосредственно представленная часть настоящего изобретения должна иметь преимущественную силу, и термин или включенное в данный документ в качестве ссылки раскрытие должно иметь преимущественную силу только в отношении источника, в котором этот термин определен и/или в котором включенное в качестве ссылки раскрытие присутствовало первоначально.

#### (57) Формула изобретения

1. Ингибирующий коррозию материал покрытия, связанный с металлической подложкой, содержащий:

ингибирующее коррозию соединение, содержащее по меньшей мере одну дисульфидную группу, и

золь-гель на основе циркония, связанный с металлической подложкой, при этом ингибирующее коррозию соединение содержится в золь-геле на основе циркония.

2. Ингибирующий коррозию материал покрытия по п. 1, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну тиольную группу.

3. Ингибирующий коррозию материал покрытия по п. 1, в котором ингибирующее



коррозию соединение представляет собой полимер 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.

4. Ингибирующий коррозию материал покрытия по п. 1, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой 5,5-дитиобис-(1,3,4-тиадиазол-2(3Н)-тион).

5. Ингибирующий коррозию материал покрытия по п. 1, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одно из перечисленного: тиолатная группа или тиолатный комплекс металла.

6. Слоистая структура, включающая:  
металлическую подложку и  
ингибирующий коррозию материал покрытия по п. 1, связанный с металлической подложкой.

7. Слоистая структура по п. 6, в которой металлическая подложка представляет собой металлическую подложку без покрытия.

8. Слоистая структура по п. 6 или 7, в которой металлическая подложка включает, возможно представляет собой, по меньшей мере одно из перечисленного: алюминий, алюминиевый сплав, титан, титановый сплав, железо, железный сплав, сталь, медь и медный сплав.

9. Слоистая структура по п. 6 или 7, дополнительно содержащая вторичный слой из органического материала, связанный с ингибирующим коррозию материалом покрытия с противоположной стороны от металлической подложки.

10. Слоистая структура по п. 7, в которой вторичный слой содержит по меньшей мере одно из перечисленного: армированную волокном пластмассу и армированную углеродным волокном пластмассу или представляет собой краску, эпоксидное соединение, полиуретан или полиимид.

11. Способ получения ингибирующего коррозию золь-геля, включающий:  
смешивание органического цирконата и ингибирующего коррозию соединения с получением золь-раствора, где ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну дисульфидную группу, и

выдерживание золь-раствора с получением ингибирующего коррозию золь-геля.

12. Способ по п. 11, в котором смешивание включает смешивание таким образом, что массовая доля органического цирконата в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,5% и не более 5%.

13. Способ по п. 11, в котором смешивание включает смешивание таким образом, что массовая доля ингибирующего коррозию соединения в золь-растворе составляет по меньшей мере 0,1% и не более 10%.

14. Способ по п. 11, в котором смешивание включает смешивание эффективного количества ингибирующего коррозию соединения для защиты металлической подложки, когда она связана с ингибирующим коррозию золь-гелем, от значительной коррозии после 24 часов воздействия струи 5 масс. % раствора хлорида натрия.

15. Способ по любому из пп. 11-14, в котором смешивание включает растворение ингибирующего коррозию соединения в растворителе перед смешиванием с органическим цирконатом.

16. Способ по п. 15, в котором растворитель представляет собой полярный органический растворитель.

17. Способ по п. 16, в котором растворитель содержит по меньшей мере одно из перечисленных соединений: эфир, гликолевый эфир, тетрагидрофуран, N-метил-2-пирролидон или диметилсульфоксид.

18. Способ по п. 11, в котором смешивание включает введение ингибирующего коррозию соединения в виде порошка в органический цирконат.

19. Способ по п. 11, в котором смешивание включает смешивание с помощью смесителя с большим сдвиговым усилием.

20. Способ по п. 11, в котором ингибирующее коррозию соединение содержит по меньшей мере одну тиольную группу.

5 21. Способ по п. 11, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой полимер 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.

22. Способ по п. 11, в котором ингибирующее коррозию соединение представляет собой 5,5-дитиобис-(1,3,4-тиадиазол-2(3Н)-тион).

10 23. Способ по любому из пп. 11-14, 16-22, дополнительно включающий нанесение на металлическую подложку покрытия ингибирующего коррозию золь-геля.

24. Способ по п. 23, дополнительно включающий отверждение ингибирующего коррозию золь-геля на металлической подложке.

15 25. Способ по п. 23, дополнительно включающий нанесение вторичного слоя из органического материала на ингибирующий коррозию золь-гель на металлической подложке.

20

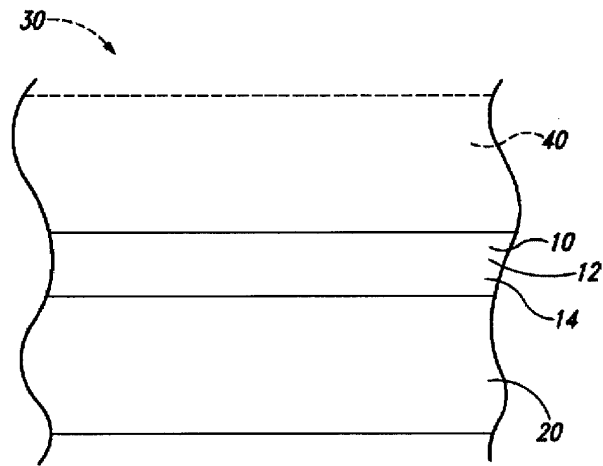
25

30

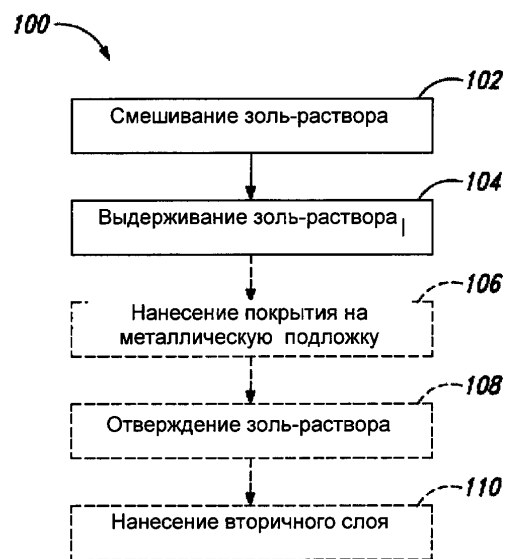
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2