



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 125 118** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 23 C 22/34, 22/37**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94042462/02, 26.03.1993
(30) Приоритет: 01.04.1992 US 862012
(46) Дата публикации: 20.01.1999
(56) Ссылки: US 5089064 A, 18.02.92. US 4963596 A, 16.10.90. US 4921552, A, 01.05.90. US 4517028 A, 14.05.85. DE 3517280 A1, 28.11.85. DE 3512442 A1, 31.10.85. EP 0273698 A3, 06.07.88. SU 1229237 A, 07.05.86.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 30.09.94
(87) Публикация РСТ:
WO 93/20260 (14.10.93)
(98) Адрес для переписки:
103735 Москва, ул.Ильинка 5/2, Союзпатент
Томской Е.В.

(71) Заявитель:
Хенкель Корпорейшн (US)
(72) Изобретатель: Шон И.Доулан (US),
Гари А.Реги (US)
(73) Патентообладатель:
Хенкель Корпорейшн (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ И СПОСОБ ОБРАБОТКИ ЕЮ МЕТАЛЛА, ЕГО ВАРИАНТ

(57) Реферат:
В результате нагревания водной смеси такой фторсодержащей кислоты, как H_2TiF_6 , и такого окисла, гидроокиси и/или карбоната, как двуокись кремния, образуется прозрачная смесь с долговременной стабильностью к выпадению в осадок какой-либо твердой фазы даже в том случае, когда до нагревания фаза окисла, гидроокиси или карбоната представлена собой диспергированный твердый материал в форме частиц, достаточно крупных, чтобы они легко рассеивались и смесь перед нагреванием

становилась мутной. Приготовленную нагреванием смесь можно смешать либо с водорастворимыми и/или диспергируемыми в воде полимерами, которые являются полиоксиалкиламинозамещенными полимерами и/или сополимерами п-винилфенола, либо с водорастворимым шестивалентным и/или трехвалентным хромом с получением композиции, которая улучшает коррозионную стойкость металлов, обработанных этой композицией, в особенности после последующей окраски. 3 с. и 18 з.п. ф-лы, 8 табл.

RU 2 1 2 5 1 1 8 C 1

RU 2 1 2 5 1 1 8 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 125 118** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 23 C 22/34, 22/37**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94042462/02, 26.03.1993
(30) Priority: 01.04.1992 US 862012
(46) Date of publication: 20.01.1999
(85) Commencement of national phase: 30.09.94
(87) PCT publication:
WO 93/20260 (14.10.93)
(98) Mail address:
103735 Moskva, ul.II'inka 5/2, Sojuzpatent
Tomskoj E.V.

(71) Applicant:
Khenkel' Korporejshn (US)
(72) Inventor: Shon I.Doulan (US),
Gari A.Regj (US)
(73) Proprietor:
Khenkel' Korporejshn (US)

(54) **METHOD OF PRODUCING COMPOSITION AND METHOD OF METAL TREATMENT WITH IT AND ITS VERSION**

(57) **Abstract:**

FIELD: production of compositions for metal treatment. SUBSTANCE: heating of aqueous mixture of such fluorine-containing acid as H_2TiF_6 and such an oxide, hydroxide and/or carbonate as silicon dioxide results in transparent mixture with prolonged stability to settling of any solid phase even in cases when before heating the phase of oxide, hydroxide or carbonate it is presented dispersed solid material in the form of particles large enough to be easily

disseminated, and the mixture before heating became turbid. Mixture prepared by heating may be mixed, either with water-soluble and/or dispersed in water polymers which are polyoxyalkyl-substituted polymers and/or copolymers n-vinyl phenol, or with water-soluble hexavalent and/or trivalent chromium with resulting composition which improves metal corrosion resistance after metal treatment with this composition, especially after subsequent painting. EFFECT: higher efficiency. 21 cl, 8 tbl

RU 2 1 2 5 1 1 8 C 1

RU 2 1 2 5 1 1 8 C 1

Настоящее изобретение относится к способу обработки поверхностей металлов водными кислотными композициями для повышения коррозионной стойкости обработанной металлической поверхности либо после проведенной таким образом обработки, либо после ее последующего покрытия каким-либо обычным защитным слоем на органической основе. Основной целью настоящего изобретения является создание стойкого при хранении, одноупаковочного средства для обработки, которое может быть практически свободно от шестивалентного хрома, но способно практически защищать металлы аналогично известным в технике средствам для обработки, содержащим шестивалентный хром, или которое способно повышать стабильность обрабатываемых растворов, содержащих шестивалентный хром.

В современной технике известно весьма широкое разнообразие материалов, созданных в общем с теми же целями, что и настоящее изобретение, но большинство из них включают в себя шестивалентный хром или другие неорганические окислители, которые экологически нежелательны. Ниже приведены конкретные технические решения, которые, по мнению заявителя, по существу наиболее близки к настоящему изобретению.

В описании к американскому патенту 5089064, выданному 18 февраля 1992 г. на имя Реги (Reghi), предлагается способ обработки алюминия композицией, которая включает в себя фторциркониевую кислоту (H_2ZnF_6), водорастворимый или диспергируемый полимер 3-[N-алкил($C_1 - C_4$)-N-2-оксиэтиламинометил]-4-оксистиrolа и диспергированную двуокись кремния. Обработка таким средством дает превосходные результаты, но связана с некоторым неудобством, поскольку самому средству для обработки свойственно медленное осаждение диспергированного кремнийдиоксидного компонента. На практике это означает, что для достижения наилучших результатов, по меньшей мере, два компонента, один из которых включает в себя двуокись кремния, а другой ее не содержит, следует хранить отдельно и смешивать незадолго до применения.

В описании к американскому патенту 4963596, выданному 16 октября 1990 г., на имя Линдберта и др., говорится об обработке металлов с использованием водорастворимых производных поливинилфенола, включая сюда, помимо многочисленных других вариантов, сочетания этих полимерных материалов с диспергированной двуокисью кремния.

В описании к американскому патенту 4921552, выданному 1 мая 1990 г. на имя Сандера и др., речь идет об обработке алюминия композицией, которая содержит фторциркониевую кислоту, фтористоводородную кислоту и водорастворимый полимер.

В описании к заявке на европейский патент 0273698 (опубликовано 6 июля 1988 г.) представлены водные кислотные растворы для обработки, которые включают в себя соединения трехвалентных металлов, двуокись кремния, а также, предпочтительнее, никелевые и/или фторидные ионы. Противоположно заряженными ионами

относительно катионов этих трехвалентных металлов, анионами, могут служить кремнийфторидные ионы.

В описании к американскому патенту 4341558, выданному 27 июля 1982 г. на имя (Yashiro) и др., предлагается обработка металлических поверхностей композицией, которая включает в себя водорастворимую соль циркония и/или титана, эфир фосфорной кислоты и инозита и двуокись кремния. Эта композиция может содержать также такое органическое связующее, как поливиниловый спирт.

В описании к американскому патенту 4277292, выданному 7 июля 1982 г. на имя Таппера, предлагается обработка алюминиевых поверхностей водной кислотной композицией, включающей в себя цирконий, фторид и растительный таннин.

В описании к американскому патенту 3506499, выданному 14 апреля 1970 г. на имя Окады и др., речь идет об обработке алюминиевых и цинковых поверхностей водным раствором хромовой кислоты и коллоидной двуокиси кремния.

В соответствии с рефератом работы С.М. Томсена "High-Silica Fluosilic Acids Specific Reactions and the Equilibrium with Silica", Jour. Amer. Chem. Soc., 74, 1690 - 93 (1952) говорится о возможности получения высококонцентрированных по двуокиси кремния фторкремниевых кислот с любым желаемым "избыточным" содержанием двуокиси кремния, достигающим 18%-ного избытка в сравнении с композицией, которая выражается формулой H_2SiF_6 , путем растворения гидратированной двуокиси кремния во фтористоводородной кислоте. Фторкремниевые кислоты с высоким содержанием двуокиси кремния проявляют характерные реакции с натриевыми солями и фторидами. Было установлено, что константа равновесия гипотетической химической реакции $4H^+ + 5 SiF_6^{-2} + SiO_2 = 3 (SiE_6 - SiF)_4^{-2} + 2H_2O$

составляет приблизительно 100 - 10000.

В описании самого широкого аспекта рамок настоящего изобретения во всех случаях, за исключением формулы изобретения и рабочих примеров, а также специально оговоренных случаев, все количественные числовые величины, которые указывают на количества материалов или условия проведения реакций и/или применения, следует понимать как модифицированные словом "примерно". При этом как правило практически предпочтительными являются величины внутри приведенных конкретных пределов.

Было установлено, что водные композиции, которые включают в себя (А) компонент растворенных фторсодержащих кислот одного или нескольких металлов или металлоидных элементов, выбираемых из класса элементов, который охватывает титан, цирконий, гафний, бор, кремний, германий и олово, и (В) компонент одного или нескольких (i) растворенных или диспергированных форм металлов и металлоидных элементов, выбираемых из класса элементов, к которому относятся титан, цирконий, гафний, бор, алюминий, кремний, германий и олово, и (ii) окислов, гидроокисей и карбонатов таких металлов и металлоидных элементов,

смешение в течение промежутков времени, достаточных для практического протекания реакций, можно подвергать конверсии в водную композицию, обладающую долговременной стабильностью к самопроизвольному расслоению или выпаданию осадка даже в том случае, когда металлические и/или металлоидные элементы, окислы, гидроокиси и/или карбонаты, которые входят в состав таких композиций, находятся в форме диспергированных твердых материалов, которые могли бы выпасть в осадок в течение всего нескольких дней, если бы они не участвовали когда-либо в реакции.

Эти композиции, приготовленные смешением, далее совмещают либо (i) с растворимым или диспергируемым в воде полимером и/или сополимером одного или нескольких

X-/N-R¹-N-R²-аминометил)-4-оксистириолов, у которых x = 2, 4, 5 или 6, R¹ обозначает алкильную группу, содержащую от 1 до 4 углеродных атомов, предпочтительнее метильную группу, а R² обозначает замещающую группу, которая отвечает общей формуле H (CH₂)_n -, где n - целое число от 3 до 8, предпочтительнее от 4 до 6, либо (ii) с композицией, содержащей шестивалентный хром и, необязательно, но предпочтительнее, трехвалентный хром. Приготовленные композиции приемлемы для обработки металлических поверхностей с достижением превосходной коррозионной стойкости, в частности после последующего нанесения обычного защитного покрытия, содержащего органическое связующее. Такие композиции особенно полезны для обработки железа и стали, оцинкованных железа и стали, цинка и тех их сплавов, которые включают в себя по меньшей мере 50 ат.% цинка, и, более предпочтительно, алюминия и его сплавов, которые содержат по меньшей мере 50 ат.% алюминия. Такая обработка может состоять либо из покрытия металла жидкой пленкой композиции с последующей сушкой этой жидкой пленки по месту нанесения на поверхности металла, либо простым введением металла в контакт с композицией в течение промежутка времени, достаточного для придания повышенной стойкости поверхности к коррозии, с последующей промывкой перед сушкой. Такой контакт может быть достигнут распылением, окунанием и с помощью тому подобных технических приемов, которые сами по себе известны в данной области техники.

Необходимо иметь в виду, что данное описание не исключает возможности конкретно не указанных химических взаимодействий между перечисленными компонентами, а иллюстрирует вместо этого компоненты композиции в соответствии с настоящим изобретением в той форме, в которой их обычно используют в качестве ингредиентов для приготовления такой композиции.

В той мере, в которой его водорастворимость оказывается достаточной, фторсодержащий кислотный компонент (в дальнейшем в некоторых случаях обозначаемый как "(A)"), который должен вступать в реакцию при осуществлении способа в соответствии с одним из вариантов воплощения настоящего изобретения, можно

свободно выбирать из класса, который охватывает H₂TiF₆, H₂ZrF₆, H₂HfF₆, H₂SiF₆, H₂GeF₆, H₂SnF₆ и HBF₄ и их смеси, H₂TiF₆, H₂ZrF₆, H₂HfF₆,

5 H₂SiF₆, HBF₄ и их смеси являются предпочтительными: H₂TiF₆, H₂ZrF₆, H₂SiF₆ и их смеси - более предпочтительны, а H₂TiF₆ - наиболее предпочтительны.

10 Предпочтительная концентрация фторсодержащего кислотного компонента в ходе проведения реакции находится в пределах от 0,01 до 7 мол/л (в дальнейшем "M"), более предпочтительная - от 0,1 до 6 M.

15 Компонент (в дальнейшем иногда обозначаемый как "(B)") металлических и/или металлоидных элементов и/или окислов, гидроокисей и/или карбонатов предпочтительнее выбирать из класса, к которому относятся окислы, гидроокиси и/или карбонаты кремния, циркония и/или алюминия, более предпочтительно двуокись кремния. При осуществлении способа в соответствии с одним из вариантов воплощения настоящего изобретения такой компонент можно использовать в любой форме, в которой он достаточно тонкораздробленный, чтобы его можно было легко диспергировать в воде, но в том, что касается составных частей этого компонента, обладающих низкой растворимостью в воде, то предпочтительнее использовать такую составную часть в аморфной форме, чем в кристаллической, поскольку для приготовления композиции, которая в дальнейшем оказывается нечувствительной к расслоению, кристаллические материалы могут потребовать значительно более продолжительного периода нагревания и/или более высокой температуры нагревания. Можно использовать растворы и/или золи, в частности золи кремневой кислоты, но весьма предпочтительно, чтобы они были практически свободны от ионов щелочных металлов, как это изложено ниже. Однако в общем наиболее предпочтительно использовать дисперсии двуокиси кремния, приготовленные в ходе проведения пирогенных процессов.

В данном подробном описании эквивалент 20 металлического или металлоидного элемента или его окиси, гидроокиси или карбоната определяют как количество материала, содержащее общее число атомов металлических и/или металлоидных элементов класса, который охватывает титан, цирконий, гафний, бор, алюминий, кремний, германий и олово, равное числу Авогадро (то есть 6,02•10²³). Предпочтительное соотношение между числом молей фторкислотного компонента (A) и общим числом эквивалентов компонента (B) в водной композиции, нагреваемой в соответствии с одним из вариантов воплощения настоящего изобретения, находится в интервале от 1:1 до 50:1, более предпочтительно от 1,5 : 1,0 до 20: 1, или более предпочтительно от 1,5 : 1 до 5,0 : 1,0. При желании, составляющую этого компонента можно обрабатывать на его поверхности силановым агентом сочетания или тому подобным, которое придает такой поверхности олеофильность.

В соответствии с одним из вариантов воплощения настоящего изобретения водную композицию, содержащую, предпочтительно

состоящую, по существу, из, или более предпочтительно состоящую из воды и фторкислотного компонента, а также ингредиента из окисла (окислов), гидроокиси (гидроокисей) и/или карбоната (карбонатов) металлического (металлических) и/или металлоидного (металлоидных) элемента (элементов), как это указано выше, перемешивают в течение промежутка времени, достаточного для приготовления композиции, которая свободна от сколько-нибудь заметного расслоения в процесс хранения в течение периода 100 ч. или более, предпочтительнее 1000 ч. В процессе перемешивания предпочтительная температура находится в интервале от 25 до 100°C, более предпочтительно в пределах от 30 до 80°C, а промежуток времени, в течение которого композицию выдерживают при такой температуре, находится в интервале от 3 до 480 мин, предпочтительнее от 5 до 90 мин, а еще более предпочтительно от 10 до 30 мин. Обычно для конверсии композиций, в которых компонент (B) выбирают только из растворимых материалов и/или диспергированных аморфных веществ, не подвергаемых какой-либо поверхностной обработке для снижения их гидрофильности, лучше более короткая продолжительность перемешивания и пониженная температура внутри указанных интервалов, хотя в случае, когда компонент (B) включает в себя диспергированные твердые кристаллические материалы и/или твердые вещества, поверхность которых обработана для снижения их гидрофильности, потребуются, вероятно, более значительная продолжительность и/или более высокая температура в указанных интервалах. В особенности трудных случаях при наличии оборудования для создания давления над реакционной смесью процесс можно проводить в условиях даже еще более высокой температуры, чем 100°C.

Независимо от прочих параметров в предпочтительном варианте до поддержания вышеуказанного температурного интервала величину pH композиции, в которой совмещают компоненты (A) и (B), описанные выше, следует поддерживать в интервале от 0 до 4, более предпочтительно в пределах от 0,0 до 2,0 или еще более предпочтительно в интервале от 0,0 до 1,0.

В предпочтительном варианте после выдержки при температуре, указанной выше, температуру композиции доводят до уровня ниже 30°C, а затем ее смешивают с компонентом (в дальнейшем иногда обозначаемым как "(C)"), который включает в себя либо (1) водорастворимые или диспергируемые в воде полигидроксиалкиламинопроизводные поли-п-оксистиrolа, как упомянуто выше и как более подробно изложено в описании к американскому патенту 4963596, которое по этой причине в полной мере, если исключить все то, что противоречит любому четкому утверждению, содержащемуся в данном подробном описании, упомянуто здесь в качестве ссылки, либо (2) растворы шестивалентного хрома и, не обязательно, но предпочтительнее, трехвалентного хрома, как это само по себе известно в технике обработки металлов, в частности алюминия и его сплавов, с целью замедления процесса их

коррозии. Приемлемые и предпочтительные полимеры и способы из получения подробно представлены в описании к американскому патенту 4963596. Предпочтительная величина весового соотношения между содержащимися твердыми материалами компонента (C) и общим количеством активнореагирующих ингредиентов компонента (A), который описан выше, должна находиться в интервале от 0,1 до 3, более предпочтительно от 0,2 до 2, или еще более предпочтительно от 0,20 до 1,6.

Композиция, приготовленная в соответствии с вышеописанным способом, составляет другой вариант воплощения настоящего изобретения. Обычно предпочтительные композиции в соответствии с настоящим изобретением, которые определены выше, должны быть практически свободны от многих ингредиентов, используемых в составе композиций для аналогичных целей в данной области техники. Так, конкретно согласно приведенному порядку все возрастающей предпочтительности предпочтительного минимального количества каждого из нижеперечисленных компонентов, независимо от других, такие композиции, когда их вводят в непосредственный контакт с металлом при осуществлении способа в соответствии с настоящим изобретением, должны содержать не более 1,0, 0,35, 0,10, 0,08, 0,04, 0,02, 0,01 или 0,001 вес.% каждого из нижеследующих ингредиентов: шестивалентный хром, феррицианид, ферроцианид, анионы, содержащие молибден или вольфрам, нитраты и другие окислители (причем содержание этих других соединений определяют в соответствии с их окислительным стехиометрическим эквивалентом как нитрат); фосфор- и серосодержащие анионы, которые не являются окислительными агентами, катионы щелочных металлов и аммония, а также органические соединения с двумя или большим числом гидроксильных групп на каждую молекулу и молекулярной массой менее 300. Предпочтение минимальных количеств катионов щелочных металлов и аммония применительно только в отношении композиций, которые используют при осуществлении способов в соответствии с настоящим изобретением, которые включают в себя стадию сушки на месте обрабатываемой металлической поверхности без ее промывки после введения этой металлической поверхности в контакт с композицией, которая содержит компоненты (A), (B), и (C), как указано выше; когда же композицию в соответствии с настоящим изобретением вводят в контакт с металлической поверхностью с последующей промывкой этой металлической поверхности водой перед сушкой, все присутствующие ионы щелочных металлов и аммония обычно удаляют промывкой в степени, достаточной для того, чтобы избежать сколько-нибудь существенного уменьшения защитной способности наносимых в дальнейшем защитных покрытий, содержащих органическое связующее. Кроме того, предпочтительность сведения к минимуму количества присутствующего шестивалентного хрома обусловлено загрязняющим окружающую среду эффектом шестивалентного хрома, а в тех случаях,

когда отсутствуют законодательные ограничения, направленные против загрязнения окружающей среды, и/или существуют достаточно экономичные средства размещения отходов с шестивалентным хромом, не оказывающие вреда окружающей среде, такое предпочтение становится неприменимым. Действительно, в соответствии с одним из специальных вариантов воплощения настоящего изобретения, как уже указано выше, шестивалентный хром можно с успехом использовать для дополнительного повышения коррозионной стойкости обработанных металлических поверхностей.

Тем не менее в соответствии с другим вариантом настоящего изобретения предлагается способ обработки металла композицией, приготовленной согласно вышеизложенному. По одному из вариантов воплощения настоящего изобретения на поверхность металла предпочтительнее наносить кислотную водную композицию, как это упомянуто выше, с последующей ее сушкой по месту нанесения. Так, например, покрытие металла жидкой пленкой можно осуществлять окунанием поверхности в контейнер с жидкой композицией, распылением на поверхность этой композиции, нанесением покрытия на поверхность путем ее пропускания между верхним и нижним валиками, нижний валик которых погружен в контейнер с жидкой композицией, и тому подобным образом или же путем сочетания этих методов. Избыточные количества жидкой композиции, которые в противном случае могли бы остаться на поверхности перед ее сушкой, можно удалять до сушки по любому обычному методу, в частности за счет стекания под действием собственного веса, с помощью резиновой прослойки, пропусканием между валиками и тому подобным образом.

В том случае, если покрытие наносят на поверхность плоского листа или рулона и применяют технику точно регулируемого покрытия, в частности устройством для нанесения покрытий рифленным валиком, для прямого нанесения покрытия можно эффективно использовать относительно небольшие объемные количества концентрированной композиции на единицу площади поверхности. С другой стороны, в случае, если применяемое оборудование для нанесения покрытий не обеспечивает простого точного регулирования при покрытии с небольшим добавляемым объемом жидкости, в равной мере эффективно применение более разбавленной кислотной водной композиции с нанесением более толстого слоя жидкого покрытия, которое содержит приблизительно те же количества активнейших компонентов. В любом случае, общее количество элементов, выбранных из класса, который охватывает титан, цирконий, бор, кремний, германий, олово, содержащихся в материале покрытия, который сушат по месту нанесения и обрабатываемую поверхность, находится в интервале от 1 до 300, предпочтительнее от 5 до 150, еще более предпочтительно от 5 до 100, мг/кв.м. обработанной поверхности.

Сушку можно проводить по любому удобному методу, многие из которых сами по себе известны в данной области техники;

примерами могут служить сушка горячим воздухом и инфракрасным облучением. Независимо, предпочтительно, чтобы максимальная температура металла, которая достигается в процессе сушки, находилась в интервале от 30 до 200, предпочтительнее от 30 до 150, а еще более предпочтительно от 30 до 75°C. Также независимо ни от чего сушку предпочтительнее проводить в течение промежутка времени от 0,5 до 300 сек, предпочтительнее от 2 до 50 сек, еще более предпочтительно от 2 до 10 сек, после завершения операции нанесения покрытия.

В соответствии с другим вариантом воплощения настоящего изобретения обрабатываемый металл предпочтительнее вводить в контакт с композицией, приготовленной по вышеизложенному, при температуре в интервале от 25 до 90°C, предпочтительнее от 30 до 85°C, еще более предпочтительно от 30 до 60°C, в течение промежутка времени от 1 до 1800, более предпочтительно от 1 до 300 сек, еще более предпочтительно от 3 до 30 сек, после чего обработанную таким образом металлическую поверхность промывают водой в одну или несколько стадий с последующей сушкой. В данном варианте по меньшей мере заключительную промывку предпочтительнее проводить с использованием деионизированной, дистиллированной или очищенной каким-либо другим образом воды. Кроме того, в таком варианте предпочтительнее, чтобы максимальная температура металла, достигаемая в процессе сушки, находилась в интервале от 30 до 200°C, предпочтительнее от 30 до 150 °C, еще более предпочтительнее от 30 до 75°C, и чтобы независимо ни от чего продолжительность сушки находилась в пределах от 0,5 до 300 сек, предпочтительнее от 2 до 50 сек, еще более предпочтительно от 2 до 10 сек, после завершения операции промывки.

Осуществление способа в соответствии с настоящим изобретением, существенные отличительные особенности которого в общем представлены выше, можно и обычно предпочтительнее продолжать нанесением на сухую металлическую поверхность, которую получают вышеописанной обработкой, сиккативного покрытия или другого защитного покрытия, более толстого в сравнении с покрытием, которое получают на более ранних стадиях способа настоящего изобретения, который изложен выше, как это само по себе известно в данной области техники. Было установлено, что покрытые таким образом поверхности обладают превосходной стойкостью к последующей коррозии, как это проиллюстрировано в нижеприведенных примерах. Класс защитных покрытий особенно предпочтительных типов для использования в сочетании с настоящим изобретением охватывает краски, эмали, лаки на акриловой и полиэфирной основе и тому подобное.

При осуществлении способа настоящего изобретения, который включает в себя другие стадии после обработки и образования слоя на поверхности металла, как это изложено выше, и в соответствии с которым предусмотрено проведение процесса в окружающей среде, в которой сброс в отход

шестивалентного хрома либо ограничен законодательством, либо затруднен с экономической точки зрения, обычно предпочтительнее, чтобы ни в одной из этих других стадий не было предусмотрено контактирования поверхностей с любой композицией, которая включает в себя в приведенном порядке все возрастающей предпочтительности более 1,0, 0,35, 0,10, 0,08, 0,04, 0,02, 0,01, 0,003, 0,001 или 0,002 вес.% шестивалентного хрома. Однако в некоторых особых случаях, шестивалентный хром может сообщить обрабатываемым металлическим поверхностям существенную дополнительную защиту от коррозии, которая оправдывает возрастающие затраты, связанные с использованием определяемым законодательством размещением его содержащих отходов.

Предпочтительно обрабатываемые в соответствии с настоящим изобретением металлические поверхности вначале очищают от всех загрязнений, в особенности от органических загрязнений и посторонней металлической пыли и/или включений. Такую очистку можно проводить по методам, которые сами по себе известны любому специалисту в данной области техники и приспособлены для подвергаемого обработке металлического материала конкретного типа. Так, в частности, в случае оцинкованных стальных поверхностей наиболее предпочтительно очищать материал обычным горячим щелочным очищающим средством с последующими промывкой горячей водой, удалением излишков влаги и сушкой. В случае алюминия обрабатываемую поверхность наиболее предпочтительно вначале ввести в контакт с обычным горячим щелочным очищающим средством, затем промыть горячей водой, после чего, необязательно, ввести в контакт в нейтрализующим кислым промывочным средством с последующим введением в контакт с водной кислотной композицией, как это изложено выше.

Возможность практического осуществления настоящего изобретения становится еще более понятной из рассмотрения нижеследующих неограничивающих пояснительных примеров, а достоинства настоящего изобретения можно дополнительно оценить с помощью ссылок на сравнительные примеры.

Примеры

Методы испытаний и другие общие условия

Испытываемые куски алюминия типа 3105 очищали опрыскиванием в течение 15 сек при температуре 55°C водным очищающим средством, которое содержало 28 г/л очищающего препарата PARCO 305 (выпускается промышленным путем отделением "Паркер+Амкем дивижн" фирмы "Хенкель корп.", Мэдисон Хайтс, штат Мичиган, США). После очистки, панели промывали горячей водой, удаляли с них излишки влаги и сушили с последующим нанесением покрытия валиком с использованием кислотной водной композиции, которая описана в каждом конкретном примере и сравнительных примерах, приведенных ниже.

Для первой группы примеров и сравнительных примеров, приведенных ниже,

в тех случаях, которые соответствуют альтернативному способу обработки с сушкой на месте, нанесенную жидкую композицию согласно настоящему изобретению сушили термическим путем (мгновенная сушка) в инфракрасной печи, в которой достигалась пиковая температура металла приблизительно 49°C. Обработанные таким образом образцы в дальнейшем покрывали в соответствии с рекомендациями поставщиков различными техническими красками, которые дополнительно конкретизированы ниже.

T-испытание на изгиб (T-bend) проводили в соответствии с методом D4145-83 Американского общества по испытанию материалов (в дальнейшем "ASTM"); испытания на ударопрочность (на ударную вязкость) проводили в соответствии с методом D2794-841E1 ASTM; испытания на солевое распыление проводили в соответствии со стандартным методом B-117-90 ASTM; испытания на распыления солями уксусной кислоты проводили согласно стандартному методу B-287-74 ASTM; а испытания на влажность проводили согласно стандартному методу D2247-8 ASTM. Испытания на погружение в кипящую воду проводили следующим образом: 2T-bend и ударную обратимую деформацию определяли на обработанной и окрашенной панели. Затем панель погружали на 10 мин в кипящую воду под нормальным, атмосферным давлением и изучали участки панели, которые в наибольшей мере были подвергнуты воздействию T-bend- и ударной обратимой деформации, с целью определить процентное количество пленки краски от первоначального количества, которое отслоилось. Результаты оценки приведены в виде числа, которое является десятой процентной доли неотслоившейся краски. Таким образом, наилучшая возможная оценка составляет 10, что указывает на отсутствие отслоения; оценка 5 указывает на 50%-ное отслоение и т.д.

Конкретные композиции

Пример 1.

5,6 вес.ч. аморфной дымящей двуокиси кремния

396,2 вес.ч. деионизированной воды

56,6 вес.ч. водной 60%-ной по весу фтортитановой кислоты

325,4 вес.ч. деионизированной воды

216,2 вес. ч. водного раствора, содержащего 10 вес.% твердых веществ, водорастворимого полимера (аддукт Манниха поли-4-винилфенола с N-метилглюкамином и формальдегидом), полученный в соответствии с указаниями, приведенными в строках 39-52 колонки 11 описания к американскому патенту 4963596.

Пример 2.

58,8 вес.ч. водной 60%-ной по весу фтортитановой кислоты

646,0 вес.ч. деионизированной воды

5,9 вес.ч. аморфной дымящей двуокиси кремния

10,5 вес.ч. гидроокиси циркония

278,8 вес.ч. 10%-ного по весу раствора водорастворимого полимера, используемого в примере 1.

Пример 3.

62,9 вес.ч. водной 60%-ной по весу фтортитановой кислоты

330,5 вес.ч. деионизированной воды

6,2 вес.ч. аморфной дымящей двуокиси кремния

358,9 вес.ч. деионизированной воды

241,5 вес.ч. 10%-ного по весу раствора водорастворимого полимера, использованного в примере 1.

Пример 4.

56,4 вес.ч. водной 60%-ной по весу фтортитановой кислоты

2,1 вес.ч. продукта Aerosil R-972 (поверхность, обработанная диспергированной двуокисью кремния)

56,4 вес.ч. деионизированной воды

667,0 вес.ч. деионизированной воды

218,1 вес.ч. 10%-ного по весу водорастворимого полимера, использованного в примере 1.

Пример 5.

58,8 вес.ч. водной 60%-ной по весу фтортитановой кислоты

3,7 вес.ч. аморфной дымящей двуокиси кремния

10,3 вес.ч. основного карбоната циркония

647,7 вес.ч. деионизированной воды

279,5 вес.ч. 10%-ного по весу водорастворимого полимера, использованного в примере 1.

Пример 6.

52,0 вес.ч. водной 60%-ной по весу фтортитановой кислоты

297,2 вес.ч. деионизированной воды

3,3 вес.ч. аморфной дымящей двуокиси кремния

9,1 вес.ч. основного карбоната циркония

273,6 вес.ч. деионизированной воды

364,8 вес.ч. 10%-ного по весу водорастворимого полимера, использованного в примере 1.

Пример 7.

11,0 вес.ч. дымящей аморфной двуокиси кремния

241,0 вес.ч. деионизированной воды

114,2 вес.ч. водной 60%-ной по весу фтортитановой кислоты

633,8 вес. ч. водной композиции, приготовленной из нижеследующих компонентов:

5,41 вес.% трехоксида хрома CrO₃

0,59 вес.% кукурузной крупы-крахмала

94 вес.% воды

В ходе проведения экспериментов примеров 1-6 в указанном порядке компоненты загружали в контейнер, снабженный мешалкой (стеклянные контейнеры чувствительны к химическому воздействию композиций, поэтому их не следует применять даже в лабораторных условиях, было установлено, что удовлетворительными являются контейнеры из аустенитных нержавеющей сталей такого типа, как сталь типа 316, и контейнеры, выполненные из или полностью футерованные стойками пластиками, в частности полимерами тетрафторэтилена или хлортрифторэтилена). В ходе каждого эксперимента, за исключением эксперимента примера 4, после добавления кремний-диоксидного компонента и до последующего добавления перечисленных компонентов смесь нагревали до температуры в пределах 38-43°C и выдерживали в этом температурном интервале в течение промежутка времени 20-30 мин. Затем смесь охлаждали до температуры ниже 30°C и без

дополнительного подогрева подмешивали оставшиеся компоненты, продолжая перемешивание после введения каждого компонента до образования прозрачного раствора.

5 В ходе проведения эксперимента примера 4 в качестве двуокиси кремния использовали материал с поверхностью частиц, модифицированной силаном, и вследствие ее гидрофобной природы для достижения прозрачности смесь, которая включала в себя двуокись кремния в этой форме, выдержали в течение 1,5 ч при температуре 70°C. Остальные стадии процесса были теми же самыми, что и в эксперименте примера 1.

10 В ходе проведения эксперимента примера 7 первые три перечисленные компонента смешали между собой и выдержали при температуре $40 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 10 мин с перемешиванием, после чего охладили. В отдельном контейнере, трехокись хрома CrO₃ растворили в воде, весовое количество которой примерно в 15 раз превышало собственный вес окиси, и в этот раствор добавили шлам кукурузного крахмала в воде, весовое количество которой в 24 раза превышало его собственный вес. Затем эту смесь выдержали в течение 90 мин с осторожным перемешиванием при температуре $88 \pm 6^\circ\text{C}$ с целью восстановить часть содержащегося шестивалентного хрома в трехвалентный хром. Наконец, эту смесь охладили с перемешиванием и затем ее добавили в предварительно приготовленную подогретую смесь фтортитановой кислоты с двуокисью кремния и водой. Эту композицию используют таким путем, который хорошо известен в данной области техники для композиций, включающих в себя шестивалентный и трехвалентный хром и диспергированную двуокись кремния, но она оказывается значительно более стабильной в хранении, без фазового разделения.

Сравнительный пример 1

40 18,9 вес. ч. водной 60%-ной по весу фтортитановой кислоты 363,6 вес.ч. 10%-ного по весу водорастворимого полимера, использованного в эксперименте примера 1. 617,5 вес.ч. деионизированной воды.

Сравнительный пример 2

45 18,9 вес. ч. водной 60%-ной по весу фтортитановой кислоты 71,8 вес.ч. 10%-ного по весу водорастворимого полимера, который был использован в эксперименте примера 1. 909,3 вес.ч. деионизированной воды.

50 В ходе проведения экспериментов сравнительных примеров 1 и 2 компоненты добавили в указанном порядке с одновременным перемешиванием без какого-либо нагревания перед применением при обработке металлических поверхностей.

55 Вводимые массовые количества, конкретные используемые краски и результаты, достигаемые с использованием некоторых композиций, которые приведены выше, представлены в нижеследующих табл. 1-5.

60 Стабильность при хранении композиций, приготовленных в соответствии со всеми вышеприведенными примерами, за исключением примера 2, оказалась настолько хорошей, что никакого фазового разделения по истечении по меньшей мере 1500 ч хранения не наблюдали. Что касается примера 2, то по истечении 150 ч было

установлено выпадение в осадок незначительного количества очевидной твердой фазы.

Для получения результатов, которые приведены в нижеследующих таблицах, осуществляли другой способ обработки металлических поверхностей в соответствии с настоящим изобретением с использованием другого алюминиевого сплава. Так, конкретно испытываемые куски алюминия типа 5352 или 5182 очищали опрыскиванием в течение 10 сек при температуре 55°C водным очищенным средством, которое включало в себя 24 г/л очищающего препарата PARCO 305 (выпускается промышленным путем отделением "Паркер+Амкем" фирмы "Хенкель корп", Мадисон Хайтс, штат Мичиган, США). После очистки, панели промывали горячей водой, затем их опрыскивали соответствующими растворами для обработки в соответствии с настоящим изобретением, которые были аналогичны уже описанным выше в примерах тех же номеров, за исключением того, что их дополнительно разбавляли водой до концентрации, указанной в нижеприведенных таблицах, в течение 5 сек, после чего промывали водой и сушили перед окраской.

В колонке "OT Bend" в нижеприведенных таблицах представлены результаты процедуры испытаний, которую осуществляли следующим образом:

1. Испытание O-T bend в соответствии с методом D4145-83 ASTM.

2. Один кусок ленты Scotch # 610 прочно прикрепляют на участке панели с изгибом O-T и на смежном плоском участке.

3. Медленное стягивание ленту с изгиба и смежного плоского участка.

4. Стадии 2 и 3 повторяют с использованием нового куска ленты при каждом повороте до тех пор, пока дополнительная краска не перестает удаляться.

5. Данные максимального расстояния от изгиба O-T до плоского участка, с которого, согласно наблюдениям, удаляется краска, оценивают по нижеследующей шкале:

Потеря краски в мм - Оценка по шкале
 0 - 5,0
 0,8 - 4,5
 1,6 - 4,0
 2,4 - 3,5
 3,2 - 3,0
 4,0 - 2,5
 4,8 - 2,0
 5,6 - 1,5
 6,4 - 1,0
 7,2 - 0,5
 >7,2 - 0

В колонке "90-минутная обработка водяным паром" приведенных ниже таблиц представлены результаты испытаний, которые были проведены следующим образом.

1. Окрашенные образцы обрабатывают водяным паром путем их выдержки в варочном автоклаве или автоклаве при температуре водяного пара 120°C в течение 90 мин.

2. Окрашенный образец подвергают перекрестному надрезу - два перпендикулярных надреза; при этом используют инструмент Гарднера для перекрестных надрезов с 11 ножевыми

лезвиями, отстоящими друг от друга на 1,5 мм.

3. На подвергнутом перекрестному надрезу участке прочно закрепляют ленту Scotch™ # 610.

4. Осматривают подвергнутый перекрестному надрезу участок для оценки той краски, что не была удалена лентой, причем состояние оценивают числом, которое соответствует одной десятой процентной доли оставшейся краски.

5. С помощью микроскопа с 10-80-кратным увеличением визуально получают подвергнутый перекрестному надрезу участок для определения степени вздутия, оценивая размеры и плотность пузырьков.

В колонке "15-минутное кипячение с погружением в DOWFAX™ 2A1" в нижеследующих таблицах представлены результаты испытаний, проведенных после нижеследующей обработки.

1. Готовят 1%-ный по объему раствор продукта DOWFAX™ 2A1 в деионизированной воде и его доводят до кипения.

2. Окрашенные испытываемые панели погружают в кипящий раствор, приготовленный на стадии 1, и выдерживают в нем в течение 15 мин, после чего панели удаляют, промывают водой и сушат.

Продукт DOWFAX™ 2A1 выпускается промышленным путем фирмой "Дау кемикал", которая его описывает как 45% активный додецилдифенилоксиддисульфонат натрия. После такой обработки испытание с "перекрестными надрезами" проводили аналогично вышеизложенному для стадий 2-4 после "90-минутной обработки водяным паром". Испытание на "ударную обратимую деформацию" проводили согласно стандарту ASTM D2794- 84E1 (для удара в 20 дюймофунтов, 20 x 25,4 мм x 0,453 кг), после чего процедуру осуществляли аналогично вышеизложенному для стадий 3-4 после "90-минутной обработки водяным паром". Испытание на "вздутие" проводили следующим образом. С помощью обычного ножа с тыльной стороны испытываемой панели гравировали слегка искривленную ленту "V". С использованием резаков с нижней

части вдоль литеры отрезают примерно 12 мм. Внутреннюю сторону литеры V отгибают от стороны для испытаний. Образец помещают в тиски и с помощью клещей тянут от изогнутого участка с постоянным медленным перемещением. Той частью панели, которая находится между верхними кромками в непосредственной близости от вершины, и линией, параллельной верхней кромке, но удаленной от нее на 19 мм, пренебрегают. На оставшейся части панели измеряют границу шелушения в миллиметрах. Наибольшие из полученных значений фиксируют.

Результаты испытаний, проведенных в соответствии с этими процедурами, сведены в нижеследующей табл. 6-8.

Формула изобретения:

Способ получения композиции для обработки металлических поверхностей, включающий приготовление смеси путем перемешивания компонентов с водой, отличающийся тем, что перемешивание осуществляют в две стадии, сначала

перемешивают с водой фторсодержащее соединение или смесь фторсодержащих соединений, выбранных из группы H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2SiF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , HBF_4 , и растворенный и/или диспергированный компонент, выбранный из группы Ti, Zr, Hf, Al, Si, Ge, Sn, B, а также окислов, гидроокисей, карбонатов этих элементов и любой их смеси при температуре и времени, достаточных для предотвращения фазового разделения при приготовлении смеси и стабильности при хранении в течение по крайней мере 100 ч при 20 - 25°C, после чего полученную смесь смешивают с компонентом, выбранным из группы, состоящей из водорастворимых и диспергируемых в воде полимеров и сополимеров

X-(N-R¹-N-R²-аминометил)-4-оксистирилов, где X=2,3,5,6, R¹ -алкильная группа, содержащая от 1 до 4 атомов углерода, R² - замещающая группа с общей формулой $N(CHON)_n$, n=3-8, двух и более их смесей, и растворенного шестивалентного хрома при температуре и времени, достаточных для предотвращения фазового разделения при приготовлении смеси, и стабильности полученной смеси при хранении в течение по крайней мере 100 ч при 20 - 25°C.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что готовят смесь, содержащую от 0,01 до 7,0 М фторсодержащего соединения или смеси фторсодержащих соединений, выбранных из группы H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2SiF_6 , HBF_4 , с молярным соотношением в ней фторсодержащего компонента к компоненту, выбранному из группы Ti, Zr, Hf, Al, Si, Ge, Sn, B, а также окислов, гидроокисей, карбонатов этих элементов и любой их смеси, в пределах от 1 : 1 до 50 : 1, выдерживают смесь при 25 - 100°C в течение 3 - 480 мин, полученную смесь смешивают с компонентом, включающим в себя такое общее количество водорастворимых и диспергированных в воде полимеров и сополимеров, при котором весовое соотношение между ними и общим весом фторсодержащего компонента находится в интервале от 0,1 : 1 до 3 : 1.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что готовят смесь, содержащую от 0,1 до 6,0, ММ фторсодержащего соединения или смеси фторсодержащих соединений, выбранных из группы H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2SiF_6 , с молярным соотношением в ней фторсодержащего компонента к общему количеству окислов, гидроокисей и карбонатов Si, Zr, Al в пределах от 1,5 : 1,0 до 20 : 1, и величиной pH в интервале от 0 до 4, выдерживают смесь при 30 - 80°C в течение 5 - 90 мин, полученную смесь смешивают с компонентом, включающим в себя такое общее количество водорастворимых и диспергируемых в воде полимеров и сополимеров, при котором весовое соотношение между ними и общим весом фторсодержащего компонента находится в пределах от 0,2 : 1 до 2,0 : 1.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что сначала готовят смесь с молярным соотношением компонентов от 1,5 : 1 до 5 : 1 и pH, находящейся в пределах от 0 до 2, смесь выдерживают при 30 - 80°C в течение 10 - 30 мин, полученную смесь смешивают с водорастворимыми и диспергируемыми в

воде полимерами и сополимерами и сополимерами при весовом соотношении их и фторсодержащего компонента в пределах 0,2 : 1 - 1,6 : 1.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что готовят смесь, содержащую 0,1 - 6,0 ММ H_2TiF_6 и двуокись кремния с молярным соотношением H_2TiF_6 к общему количеству эквивалентов двуокиси кремния в пределах от 1,5 : 1,0 до 5 : 1 и величине pH 0 - 1,0, выдерживают смесь при 30 - 80°C в течение 10 - 30 мин, полученную смесь смешивают с компонентом, включающим в себя такое общее количество водорастворимых и диспергируемых в воде полимеров и сополимеров X- { [(N-метиламино)глюкамино] метил} -4-оксистирилов, где X=2,3,5,6, при котором весовое соотношение между ними и H_2TiF_6 находится в интервале от 0,20 : 1 до 1,6 : 1.

6. Способ обработки металлических поверхностей, отличающийся тем, что обработку осуществляют путем покрытия металлической поверхности слоем композиции, полученной по п.1, толщиной, при которой слой содержит элементы, выбранные из группы Ti, Zr, B, Si, Ge, Sn, общим количеством от 1 до 300 мг/м² металлической поверхности, и сушки слоя на месте без промежуточной промывки.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что покрытие металлической поверхности осуществляют слоем композиции толщиной, при которой общее количество элементов в слое составляет от 5 до 100 мг/м² металлической поверхности, а сушку проводят в течение 2 - 50 с.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что обработку осуществляют композицией, полученной по п.2.

9. Способ по п.6, отличающийся тем, что обработку осуществляют композицией, полученной по п.3.

10. Способ по п.6, отличающийся тем, что обработку осуществляют слоем композиции, полученной по п.4, при толщине слоя, общее количество элементов в котором составляет от 5 до 150 мг/м² металлической поверхности.

11. Способ по п.6, отличающийся тем, что обработку осуществляют слоем композиции, полученной по п.4, при толщине слоя, общее количество элементов в котором составляет от 5 до 100 мг/м² металлической поверхности, а сушку проводят в течение 2 - 50 с.

12. Способ по п.6, отличающийся тем, что металлическую поверхность покрывают слоем жидкой композиции, полученной по п.5, при толщине слоя, количество элементов в котором составляет от 5 до 150 мг/м² металлической поверхности.

13. Способ по п. 6, отличающийся тем, что обработку металлической поверхности осуществляют слоем композиции, полученной по п.5, при толщине слоя, в котором общее количество элементов составляет от 5 до 100 мг/м² металлической поверхности, а сушку проводят в течение 2 - 10 с, при максимальной температуре металла 30 - 75 °С.

14. Способ обработки металлической поверхности, отличающийся тем, что обработку осуществляют путем введения металлической поверхности в контакт с жидкой композицией, полученной по п.1, при

25 - 90°C в течение 1 - 1800 с, удаления поверхности из жидкой композиции, промывки водой и сушки.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что контакт металлической поверхности с жидкой композицией осуществляют при 30 - 60°C в течение 3 - 30 с, а сушку проводят в течение 2 - 50 с.

16. Способ по п.14 отличающийся тем, что обработку проводят композицией, полученной по п.2.

17. Способ по п.14, отличающийся тем, что обработку проводят композицией, полученной по п.3.

18. Способ по п.14, отличающийся тем, что контакт металлической поверхности с жидкой композицией, полученной по п.4, осуществляют при 30 - 85°C в течение 1 -

300 с.

19. Способ по п.14 отличающийся тем, что контакт металлической поверхности с жидкой композицией, полученной по п.4, осуществляют при 30 - 60°C в течение 3 - 30 с, а сушку проводят в течение 2 - 10 с.

20 . Способ по п.14, отличающийся тем, что осуществляют контакт металлической поверхности с жидкой композицией, полученной по п.5, при 30 - 85°C в течение 1 - 300 с.

21. Способ по п.14, отличающийся тем, что осуществляют контакт металлической поверхности с жидкой композицией, полученной по п.5, при 30 - 60°C в течение 3 - 30 с, а сушку проводят в течение 2 - 10 с при максимальной температуре металла 30 - 75°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Панели, окрашенные нанесением единственного белого покрытия из акриловой краски Dugaston™ 1000 фирмы PPG.

Обработка	Кипящая вода		Вес покрытия в мг/кв.м. в пересчете на титан	Опрыскивание солью уксусной кислоты в течение 504 ч.	Влажность 1008 ч.
	2-T bend	Ударн. деформ.			
Пример 1	9	10	65	e 0-1s s 0-1s	Vf 9
Пример 1	9	10	48	e 0-1s s 0-1s	Vf 9
Сравнительный Пример 1	5	7	39	e 0-1s s 0-2s	D 9
Сравнительный Пример 1	0	0	27	e 0-1s s 0-2s	D 9
Сравнительный Пример 2	7	8	65	e 0-1s s 0-1s	Vf 9
Сравнительный Пример 2	4	6	29	e 0-1s s 0-1s	Fm 9

Таблица 2

Панели, окрашенные нанесением единственного полиэфирного покрытия из колониальной белой краски Lilly™.

Обработка	Кипящая вода		Вес покрытия в мг/кв.м. в пересчете на титан	Опрыскиван. ацетатной солью 504 ч.	Опрыск. солью 1008 ч.	Влажность 1008 ч.
	2-T bend	Ударн. деформ.				
Пример 4	5	8	65	eN SN	eN SN	Vf 9
Пример 5	10	10	22	eN SN	eN SN	Vf 9
Пример 5	10	10	54	eN SN	eN SN	Vf 9
Пример 6	10	10	22	e 0-1s SN	eN SN	Vf 9
Пример 6	10	10	54	e 0-1s SN	eN SN	Vf 9

Таблица 3

Панели, окрашенные нанесением единственного черного полиэфирного покрытия из краски Lilly™.

Обработка	Кипящая вода		Вес покрытия в мг/кв.м. в пересчете на титан	Опрыскиван. ацетатной солью 504 ч.	Опрыск. солью 1008 ч.	Влажность 1008 ч.
	2-T bend	Ударн. деформ.				
Пример 2	10	10	54	e 0-1s SN	eN SN	Vf 9
Пример 3	10	10	64	e 0-2s s 0-2s	e 0-1s SN	Vf 9

Таблица 4

Панели, окрашенные нанесением единственного белого полиэфирного покрытия из краски Valspar/Desoto™.

Обработка	Кипящая вода		Вес покрытия в мг/кв.м. в пересчете на титан	Опрыскивание ацетатной солью 504 ч.	Опрыск. солью 1008 ч.	Влажность 1008 ч.
	2-T bend	Ударн. деформ.				
Пример 2	10	10	39	e 0-1s s 0-1s	eN SN	Vf 9
Пример 2	10	10	48	e 0-1s s 0-1s	eN SN	Vf 9
Пример 2	10	10	70	e 0-2s s 0-1s	eN SN	Vf 9
Пример 2	10	10	87	eN s 0-1s	e 0-1s SN	Vf 9
Пример 3	10	10	29	e 0-2s s 0-1s	eN SN	Vf 9
Пример 3	10	10	42	e 0-1s s 0-1s	eN SN	Vf 9
Пример 3	10	10	57	e 0-1s s 0-1s	eN SN	Vf 9
Пример 3	10	10	62	e 0-2s s 0-2s	e 0-1s SN	Vf 9
Пример 4	7	10	65	e 0-1s s 0-1s	eN SN	Vf 9

Таблица 5

Панели, окрашенные нанесением единственного покрытия из колониальной белой полиэфирной краски Valspar™.

Обработка	Кипящая вода		Вес покрытия в мг/кв.м. в пересчете на титан	Опрыскиван. ацетатной солью 504 ч.	Опрыск. солью 1008 ч.	Влажность 1008 ч.
	2-T bend	Ударн. деформ.				
Пример 2	10	10	54	eN SN	eN SN	Fm 9
Пример 3	10	10	64	e 0-1s SN	e 0-1s s 0-1s	Fm 9

Таблица 6

Панели из сплава 5182, окрашенные краской Valspar™ S-9835002.

Композиция по изобретению	Концентрация	pH	Вес покрытия в мг/кв.м. в пересчете на титан	15-минутное кипячение в DOW-FAX™ 2A1 с погружением		
				Перекрестит. надрезы	Обрат. ударная деформ.	Шелушение
Пример 1	1 вес %	2,9	7,9	10	10	0,35 мм

Таблица 7

Панели из сплава 5352, окрашенные краской Valspar™ S-9009-139.

Композиция по изобретению	Концентрация	pH	Вес покрытия в мг/кв.м. в пересчете на титан	OT-bend	90-минутная обработка водным паром	
					Перекрест. надрезы	Образ. пузырей.
Пример 1	1 вес.	2,7	4,0	5	10	Очень мало, от слабого до среднего
Пример 1	1 вес. %	3,2	11,4	5	10	Мало, слабое
Пример 1	3 вес. %	2,5	2,3	5	10	Очень мало, очень слабое
Только очистка (сравнительный)	Отсутствует			1,5	10	Мало, среднее

Таблица 8

Панели из сплава 5352, окрашенные краской Valspar™ S-9009-154.

Композиция по изобретению	Концентрация	pH	Вес покрытия в мг/кв.м. в пересчете на титан	OT-bend	90-минутная обработка водным паром	
					Перекрест. надрезы	Образ. пузырей.
Пример 1	1 вес. %	2,9	4,2	5	9-10	Очень мало, слабое
Пример 1	вес. %	2,7	2,6	5	9-10	Очень мало, очень слабое

RU 2 1 2 5 1 1 8 C 1

RU ? 1 2 5 1 1 8 C 1