

**УКРАЇНА****(19) UA (11) 113689 (13) C2**  
**(51) МПК****C23C 22/86** (2006.01)**C23C 22/36** (2006.01)**C23C 22/34** (2006.01)**C23C 22/07** (2006.01)**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ****(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2015 09586</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Варґас Річард М. (US),</b> <b>МакІнтайр Джон Ф. (US)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>28.02.2014</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ППГ ІНДАСТРІЗ ОґАЙО, ІНК.,</b> 3800 West 143rd Street, Cleveland, Ohio 44111, United States of America (US)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>27.02.2017</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Слободянюк Оксана Олександрівна,</b> <b>реєстр. №216</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>13/786,914</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA а 201205614, 10.08.2012 UA 95328 C2, 25.07.2011 US 20090084471 A1, 02.04.2009 JP 2006219691 A, 24.08.2006 JP 2004027280 A, 29.01.2004
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>06.03.2013</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>US</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>12.01.2016, Бюл.№ 1</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>27.02.2017, Бюл.№ 4</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ <b>PCT/US2014/019348,</b> <b>28.02.2014</b>	

**(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ВАННИ ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ МЕТАЛЕВОЇ ПІДКЛАДКИ****(57) Реферат:**

Описано способи обробки та нанесення покриття на підкладки з чорного металу, такого як холоднокатана сталь, гарячекатана сталь та сталь піддана електролітичному цинкуванню. Ці способи включають контактування підкладки з чорного металу з водною композицією попередньої обробки, яка містить: (а) сполуки металу Групи IIIB та або Групи IVB; (b) фосфат-іони та (с) воду. Крім того, описані способи видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснювані з вилученням ванни з технологічного процесу.

**UA 113689 C2**



Ця заявка є частковим продовженням заявки на патент США рег. №13/313473 (дата подання 07.12.2011). Зазначена заявка, у свою чергу, є продовженням заявки на патент США №12/237770 (дата подання 25.09.2008), яка опублікована як патентний документ US 8097093 B2 та за якою заявляється пріоритет попередньої заявки на патент США рег. №60/975957 (дата подання 28.09.2007). Всі зазначені заявки включені в цей опис як посилання.

Галузь техніки, до якої належить винахід

Цей винахід стосується способів обробки підкладки з чорного металу, такого як холоднокатана сталь, гарячекатана сталь та сталь з електрогальванічним покриттям. Цей винахід стосується також підкладок з чорного металу з покриттям. Винахід належить також до способів видалення заліза з ванни попередньої обробки в тому випадку, якщо зазначена ванна попередньої обробки (очищення) знаходиться на технологічній лінії, як у присутності виробу, який підлягає покриттю з використанням композиції попередньої обробки, так і коли зазначена ванна попередньої обробки вилучена з роботи.

Рівень техніки

Використання захисних покриттів на металевих підкладках для поліпшення їх корозійної стійкості та адгезії лакофарбових покриттів є загальноприйнятим в цій галузі техніки. Звичайний метод покриття таких підкладок включає попередню обробку металевої підкладки з використанням фосфатного конверсійного покриття та розчинів для промивки, які містять хром. Традиційні фосфатні конверсійні покриття виконують свої функції в області концентрацій приблизно, принаймні 1.000 частин на мільйон (ч/млн) фосфату, що призводить до необхідності вирішення проблем знешкодження та видалення відходів обробки. Тому використання таких фосфатних або композицій та/або композицій, які містять хром змушує вирішувати проблеми, пов'язані з захистом здоров'я та навколишнього середовища.

У результаті розроблені композиції для попередньої обробки, які не містять хроматів та фосфатів. Такі композиції звичайно засновані на сумішах хімічних сполук, які будь-яким чином реагують з поверхнею підкладки та приєднуються до неї з утворенням захисного шару. Як приклад, останнім часом стали більш поширеними композиції для попередньої обробки на основі сполуки металу Групи IIIB або IVB Періодичної таблиці.

Однак при обробці підкладок з чорного металу за допомогою композиції для попередньої обробки на основі сполуки металу Групи IIIB або IVB, концентрація тривалентного заліза ( $\text{Fe}^{+3}$ ) у ванні з композицією для попередньої обробки з часом збільшується, по мірі обробки більшої кількості металу на основі заліза. При цьому розчинне залізо ( $\text{Fe}^{+2}$ ) з підкладки стає нерозчинним залізом ( $\text{Fe}^{+3}$ ) внаслідок зростання концентрації ( $\text{Fe}^{+2}$ ), окислення та подальшої реакції з киснем та водою. Отримана нерозчинна іржа, тобто гідратований оксид заліза (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) та/або оксид-гідроксид заліза (III) ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) утворює пластівці, та ускладнює осадження нерозчинних частинок іржі в процесі повільного перемішування, яке відбувається при обробці деталей. У результаті нерозчинні частинки іржі можуть прилипати до підкладки або осідати на ній та можуть бути перенесені на наступні стадії обробки (зокрема, якщо відсутнє обладнання для фільтрації), зокрема, у розташовану далі по ходу технологічної лінії ванну для нанесення покриття електроосадженням, яка використовується для осадження органічного покриття. Таке перехресне забруднення може чинити негативний вплив на характеристики таких подальших електроосаджених покриттів.

В результаті зазвичай застосовувана на промислових підприємствах практика полягає в тім, що як запобіжний захід, періодично розбавляють ванну попередньої обробки для зменшення концентрації розчинного заліза та додають поповнювач у ванну попередньої обробки, призначений для поповнення кількості інгредієнтів у ванні та відновлення покриваючої здатності композиції. У деяких випадках для здійснення процесів видалення з ванни іржі, ванну попередньої обробки необхідно вилучати з технологічного процесу. В якості альтернативи ванну попередньої обробки необхідно вивантажувати один раз на два тижні та приготувати свіжу ванну. Кожен з цих застосовуваних методів є дорогим внаслідок значних втрат використовуваної композиції, обробки відходів та заподіяння незручностей.

В результаті було б бажано забезпечити покращені способи обробки підкладки з чорного металу та видалення розчинного заліза, які забезпечують вирішення принаймні деяких із зазначених вище проблем.

Розкриття винаходу

У певних аспектах цей винахід стосується способів нанесення покриття на підкладки з чорного металу.

У певних аспектах спосіб нанесення покриття на підкладку з чорного металу включає: (а) контактування підкладки з чорного металу з водною композицією для попередньої обробки, яка має рН від 4 до 5,5 та містить: (а) сполуки металу Групи IIIB та/або IVB; (b) фосфат-іони; та (с)

воду, при цьому вказані сполуки металу Групи IIIB та/або IVB присутні в композиції для попередньої обробки в кількості від 10 до 500 ч/млн (частин на мільйон) металу, та масове співвідношення металу Групи IIIB та/або IVB до фосфат-іонів в композиції для попередньої обробки складає принаймні 0,8:1; причому зазначені фосфат-іони підтримуються у ванні з композицією для попередньої обробки в кількості: (i) достатній для по суті запобігання утворенню нерозчинної іржі у ванні; але (ii) недостатній, щоб перешкоджати осадженню плівки металу Групи IIIB та/або IVB з густиною покриття принаймні 10 мг/м<sup>2</sup> на зазначеній підкладці з чорного металу; (iii) і такою, яка приводить до масового співвідношення фосфату до іонів тривалентного заліза, яке становить від 1:1 до 1,8:1; та після цього (b) контактування зазначеної підкладки з композицією покриття, яке містить плівкоутворювальну смолу для одержання покритої металевої підкладки, яка проявляє антикорозійні властивості.

У певних інших аспектах спосіб нанесення покриття на підкладку з чорного металу включає: а) контактування підкладки з чорного металу з водною композицією для попередньої обробки, яка має рН від 4 до 5,5 та містить: (а) сполуки металу Групи IIIB та/або IVB; (b) фосфат-іони; та (c) воду, при цьому вказані сполуки металу Групи IIIB та/або IVB присутні в композиції для попередньої обробки у кількості від 10 до 500 ч/млн. металу, а масове співвідношення металу Групи IIIB та/або IVB до фосфат-іонів в композиції для попередньої обробки складає принаймні 0,8:1; причому зазначені фосфат-іони підтримують у ванні з композицією для попередньої обробки в кількості: (i) достатній для по суті запобігання утворенню нерозчинної іржі у ванні; (ii) але недостатній для того, щоб перешкоджати осадженню плівки металу Групи IIIB та/або IVB з густиною покриття принаймні 10 мг/м<sup>2</sup> на зазначеній підкладці з чорного металу; (iii) і такою, яка призводить до масового співвідношення фосфату до додаткового розчинного заліза в стані тривалентного заліза в інтервалі від 1,8:1 до 10:1; та потім (b) контактування зазначеної підкладки з композицією покриття, яка містить плівкоутворювальну смолу, для одержання покритої металевої підкладки, яка проявляє антикорозійні властивості.

У певних інших аспектах цей винахід спрямований на забезпечення способів видалення заліза з ванни попередньої обробки, які включають стадії, які здійснюють коли ванна попередньої обробки вилучена з технологічної лінії.

У певних аспектах способи з вилученням ванни з технологічної лінії для видалення заліза з ванни попередньої обробки, яка містить композицію для попередньої обробки, яка містить метал Групи IIIB та/або IVB, включають: (а) зниження величини рН у ванні попередньої обробки принаймні на 0,2; (b) додавання фосфат-іонів у ванну попередньої обробки зі стадії (а); та (c) підвищення рН ванни попередньої обробки зі стадії (b) принаймні на 0,2.

У певних аспектах способи з вилученням ванни з технологічного процесу для видалення заліза з зазначеної ванни попередньої обробки, яка містить композицію для попередньої обробки, яка містить метал Групи IIIB та/або IVB, включають: (а) додавання кислоти у ванну попередньої обробки для зменшення величини рН композиції попередньої обробки до величини меншої 4,0; (b) додавання фосфат-іонів у ванну попередньої обробки зі стадії (а); та (c) збільшення рН ванни попередньої обробки зі стадії (b) принаймні до рівня від 4,0 до 5,5.

Цей винахід забезпечує також підкладки, оброблені та покриті зазначеним чином.

Короткий опис креслень

Фіг. 1 та Фіг. 2 - графічне представлення експериментальних даних Прикладу 3.

Фіг. 3 - графічне представлення експериментальних даних Прикладу 4.

Фіг. 4 - графічне представлення експериментальних даних Прикладу 5.

Фіг. 5 - графічне представлення експериментальних даних Прикладу 6.

Здійснення винаходу

В рамках нижченаведеного докладного опису винаходу слід розуміти, що винахід може передбачати різні альтернативні варіанти та послідовності проведення стадій способу, за винятком випадків, коли чітко вказано інше. Крім того, окрім будь-якого з прикладів здійснення, або якщо не обумовлено інше, всі числові значення, які виражають, наприклад, кількості інгредієнтів, які використовуються в описі та пунктах формули винаходу, слід розуміти як замінені у всіх випадках з використанням терміну «приблизно». Відповідно, за винятком обумовлених та інших, кількісні параметри, викладені в нижченаведеному описі та доданих пунктах формули, є наближеннями, які можуть змінюватися в залежності від бажаних характеристик, одержуваних за рахунок використання цього винаходу.

Принаймні, і не як обмеження застосування доктрини еквівалентів до об'єму винаходу, кожен числовий параметр повинен розумітися принаймні з точки зору кількості наведених значущих цифр та за допомогою звичайних методів округлення.

Незважаючи на те, що числові інтервали та параметри, які описують межі об'єму винаходу, є наближеними, числові величини, які наведені в конкретних прикладах, вказані настільки точно,

наскільки це можливо. Однак будь-яка числова величина безумовно містить певні похибки, напевне одержані в результаті стандартних відхилень, наявних у відповідних вимірах в процесі випробувань.

Крім того, слід розуміти, що будь-який вказаний тут числовий інтервал передбачає включення всіх підінтервалів. Наприклад, інтервал «від 1 до 10» передбачає включення в нього всіх підінтервалів, які знаходяться між зазначеним мінімальним значенням 1 та вказаним максимальним значенням 10 (і включають ці значення), тобто мають мінімальне значення рівне або більше ніж 1 та максимальне значення рівне або менше ніж 10.

У цій заявці використання форми однини включає і форму множини, а форма множини охоплює форму однини, якщо спеціально не обумовлено інше. Крім того, в цій заявці використання «або» означає «та/або», якщо спеціально не обумовлено інше, навіть якщо «та/або» може бути безпосередньо використано в певних випадках.

У цій заявці термін «вилучений з технологічного процесу» означає, що виріб, який підлягає нанесенню покриття з використанням композиції для попередньої обробки, не перебуває у ванні попередньої обробки, але і не означає, що ця ванна обов'язково вилучена з технологічної лінії.

У цій заявці термін «загальне залізо» або «загальний Fe» означає загальну кількість заліза у ванні попередньої обробки, яка містить, але не обмежується двовалентним залізом ( $\text{Fe}^{+2}$ ) та тривалентним залізом ( $\text{Fe}^{+3}$ ).

У цьому описі, якщо спеціально не обумовлено інше, коли вказано, що композиція для попередньої обробки «по суті вільна» від конкретного компонента, це означає, що розглянутий матеріал присутній в композиції, якщо взагалі присутній, як випадкова домішка. Іншими словами, такий матеріал не додається до композиції спеціально, але може бути присутнім в неістотних або незначних кількостях, оскільки був привнесений у вигляді домішки, як частина компонента зазначеної композиції. Крім того, коли вказано, що композиція для попередньої обробки «повністю вільна» від конкретного компонента, це означає, що розглянутий матеріал не міститься в композиції взагалі.

Як зазначено вище, певні втілення цього винаходу стосуються способів обробки підкладки з чорного металу. Відповідні підкладки з чорного металу для використання в цьому винаході включають такі, які часто використовуються в конструкції кузовів автомобілів, деталей автомобілів та інших виробів, наприклад металевих деталей, включаючи кріпильні деталі, тобто гайки, болти, гвинти, шпильки, штифти, затискачі, пальці та тому подібні. Конкретні приклади придатних підкладок з чорного металу включають, але не обмежуються ними, підкладки з холоднокатаної сталі, гарячекатаної сталі, сталі з покриттям з металевого цинку, сполук цинку або сплавів на основі цинку, наприклад, зі сталі з гальванічним цинковим покриттям, сталі гарячого цинкування, відпаленої оцинкованої сталі та сталі, плакованої цинковим сплавом. Крім цього, підкладка з чорного металу, яка обробляється способами відповідно цьому винаходу, може являти собою обрізну кромку підкладки, вже оброблену іншим способом та/або з нанесеним покриттям на решті частини поверхні. Підкладка з чорного металу, покрита у відповідності зі способами відповідно цьому винаходу, може бути, наприклад, бути виконана у вигляді листа металу або готової деталі.

Підкладка з чорного металу, яка підлягає обробці у відповідності до способів відповідно цьому винаходу, може бути попередньо очищена для видалення жирних речовин, бруду та інших сторонніх речовин. Це у більшості випадків здійснюють шляхом використання м'яких або сильних лужних очищувачів, таких які є комерційно доступними та зазвичай використовуються в процесах попередньої обробки металу. Приклади лужних очищувачів, які придатні для використання в цьому винаході, включають Chemkleen™ 163, 177, 61 1L та 490MX, кожен з яких виробляється компанією PPG Industries, Inc. Після використання таких очисників та/або до їх використання часто здійснюють промивку водою.

Як зазначено вище, певні втілення цього винаходу стосуються способів обробки металевої підкладки, які включають контактування металевої підкладки з композицією для попередньої обробки, яка містить метал Групи IIIB та/або IVB. Використовуваний тут термін «композиція для попередньої обробки» стосується композиції, яка при контактуванні з підкладкою хімічно реагує з поверхнею підкладки, хімічно змінює цю поверхню та приєднується до неї з утворенням захисного шару.

У багатьох випадках композиція для попередньої обробки містить носій, у більшості випадків водне середовище, так що ця композиція може бути у вигляді розчину або дисперсії сполуки металу Групи IIIB та/або IVB в носії. У цих втіленнях розчин або дисперсія можуть бути приведені в контакт з підкладкою за допомоги будь-якого з різноманітності відомих методів, наприклад, умочання або занурення, напилювання, періодичного напилювання, занурення з подальшим напилюванням, напилювання з наступним зануренням, нанесення пензлем або

нанесення покриття валиком. У певних втіленнях розчин або дисперсія при їх нанесенні на металеву підкладку знаходиться при температурі в інтервалі від 50 до 150 °F (10 до 65 °C). Час контактування часто становить від 2 секунд до п'яти хвилин, зокрема, від 30 секунд до 2 хвилин.

Використовуваний тут термін «метал Групи IIIB та/або IVB» стосується хімічного елементу, який знаходиться в Групі IIIB та/або IVB Періодичної таблиці хімічних елементів, наведеної, наприклад, в довіднику Handbook of Chemistry and Physics, 63rd edition (1983).

Там де це доречно, може бути використаний і сам метал. У певних втіленнях використовуються сполуки металу Групи IIIB та/або IVB. Використовуваний тут термін «сполуки металу Групи IIIB та/або IVB» стосується хімічних сполук, які містять принаймні один елемент з Групи IIIB або Групи IVB Періодичної таблиці хімічних елементів.

У певних втіленнях, сполуки металу Групи IIIB та/або IVB, які використовуються в композиції для попередньої обробки, можуть являти собою сполуки цирконію, титану, гафнію або їх суміш. Відповідні сполуки цирконію включають, але не обмежуються ними, гексафторцирконієву кислоту, а також її солі з лужним металом або амонієм, карбонат амонію-цирконію, основний карбонат цирконію, нітрат цирконію, карбоксилати цирконію, та гідроксикарбоксилати цирконію, зокрема, гідрофторцирконієву кислоту, ацетат цирконію, оксалат цирконію, гліколат цирконію-амонію, лактат цирконію-амонію, цитрат цирконію-амонію та їх суміші. Відповідні сполуки титану включають, але не обмежуються ними, фтортитанову кислоту та її солі. Відповідні сполуки гафнію включають, але не обмежуються ним, нітрат гафнію.

У певних втіленнях сполука металу Групи IIIB та/або IVB присутня у ванні з композицією для попередньої обробки у кількості, яка становить принаймні 10 ч/млн металу, зокрема, принаймні 20 ч/млн металу, принаймні 30 ч/млн металу або в деяких випадках принаймні 50 ч/млн металу (виміряної у розрахунку на елементарний метал). У певних втіленнях сполука металу Групи IIIB та/або IVB присутня у ванні з композицією для попередньої обробки у кількості, яка становить не більше 500 ч/млн металу, зокрема, не більше 150 ч/млн металу або в деяких випадках не більше 80 ч/млн металу (виміряної в розрахунку на елементарний метал). Кількість металу Групи IIIB та/або IVB у композиції для попередньої обробки може змінюватися в діапазоні та у будь-якій комбінації перерахованих значень, які включають, в тому числі, самі перераховані значення.

Як зазначено вище, композиції для попередньої обробки, використовувані в певних втіленнях способів, відповідних цьому винаходу, містять фосфат-іони. У певних втіленнях джерелом фосфат-іонів є фосфорна кислота, зокрема, фосфорна кислота з концентрацією 75%, хоча як можливі в цьому винаході розглядаються й інші джерела фосфат-іонів, такі, наприклад, як мононатрійфосфат або динатрійфосфат. У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, відповідні способам цього винаходу, по суті вільні від фосфат-іонів.

Як зазначено вище, в певних втіленнях способів відповідно цьому винаходу фосфат-іони підтримуються у ванні з композицією для попередньої обробки в кількості, достатній, щоб по суті запобігти утворенню нерозчинної іржі у ванні. Використовуваний тут термін «підтримується» означає, що кількість фосфат-іонів регулюють і, за необхідності, встановлюють такою, щоб по суті запобігти утворенню у ванні нерозчинної іржі. Використовувана тут фраза «по суті запобігає утворенню нерозчинної іржі» означає, що утворення у ванні нерозчинної іржі, тобто такої яка містить, але не обмежується ними, гідратований оксид ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) заліза (III) та/або оксид-гідроксид ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) заліза (III), відвернуте до такої міри, що поява у ванні оранжевого або червоно-коричневого кольору, яка свідчить про утворення таких сполук, не видима неозброєним оком.

У певних втіленнях винаходу іноді переважно фосфат-іони підтримують у ванні у кількості, достатній для утворення комплексу з розчинним залізом, яке витравлене з поверхні оброблюваної підкладки з чорного металу, з утворенням фосфату ( $\text{FePO}_4$ ) заліза (III) у ванні, в результаті чого ванна має світлий колір, а не оранжевий або червоно-коричневий колір, обумовлений присутністю іржі. Це призводить до утворення нерозчинного осаду, який може бути видалений з ванни, використовуючи звичайне обладнання для фільтрації. Певні втілення цього винаходу, отже, обмежують кількість наявного у ванні тривалентного заліза ( $\text{Fe}^{+3}$ ) (видаленого з підкладки з чорного металу), яке може стати нерозчинної іржею, яка може осідати на підкладці та може бути перенесена у подальше технологічне устаткування, наприклад, у встановлені далі по потоку форсунки, насоси, ванни для промивання та ванни, призначені для електроосадження органічного покриття. Як було зазначено вище, таке перехресне забруднення може мати шкідливий вплив на характеристики подальших осаджених покриттів.

У певних втіленнях способів, відповідних цьому винаходу, фосфат-іони, крім того, підтримуються у ванні з композицією для попередньої обробки у кількості, недостатній, щоб перешкоджати осадженню плівки металу Групи IIIB або IVB, яка має густину покриття (загальну

масу плівки), яка становить принаймні 10 мг/м<sup>2</sup>, зокрема, принаймні 100 мг/м<sup>2</sup> або в деяких випадках від 100 до 500 мг/м<sup>2</sup>, на підкладці з чорного металу. Було виявлено, що, зокрема, при величині рН ванни, використовуваної в цьому винаході, існує нестійка рівновага між фосфат-іонами, які утворюють комплекси з розчинним залізом, яке витравлене з підкладки з чорного металу, для утворення фосфату заліза, що є бажаним, та утворюють комплекси з металом Групи IIIB або IVB, які знаходяться у ванні, що є небажаним, оскільки це буде перешкоджати осадженню достатньою плівки металу Групи IIIB або IVB на підкладку з чорного металу.

Було виявлено, що присутність фосфат-іонів в кількості від 1 до 1,8, зокрема, від 1,2 до 1,6 масових частин на кожен 1 масову частину іонів тривалентного заліза (Fe<sup>+3</sup>) у композиції є достатньою для того, щоб по суті запобігти утворенню нерозчинної іржі, і в той же час вона є недостатньою, щоб перешкодити осадженню плівки з металу Групи IIIB або IVB, яка має густину покриття принаймні 10 мг/м<sup>2</sup>, наприклад принаймні 100 мг/м<sup>2</sup>, на підкладці з чорного металу. У результаті в певних втіленнях способів відповідно цьому винаходу фосфат-іони підтримуються у ванні на рівні, який призводить до масового співвідношення фосфат-іонів до іонів тривалентного заліза від 1:1 до 1,8:1, в деяких випадках від 1,2:1 до 1,6:1. Якщо масове співвідношення фосфат-іонів до іонів тривалентного заліза становить менше 1:1, то в цьому випадку може бути занадто мало фосфату у ванні, щоб по суті відвернути утворення нерозчинної іржі у ванні так, як це описано вище. Якщо масове співвідношення фосфат-іонів до іонів тривалентного заліза становить більш ніж 1,8:1, то в цьому випадку кількість фосфат-іонів може бути достатньою, щоб перешкоджати осадженню необхідної кількості плівки металу Групи IIIB або IVB на підкладці з чорного металу. Зазначене співвідношення між кількостями фосфат-іонів та іонів тривалентного заліза в композиції для попередньої обробки може змінюватися в інтервалі, який включає будь-які комбінації із зазначених вище значень, включаючи, в тому числі, і самі вказані значення.

Крім того, в певних втіленнях способів, відповідних цьому винаходу, кількість фосфат-іонів підтримується у ванні на рівні, який призводить до масового співвідношення металу Групи IIIB та/або IVB до фосфат-іонів у ванні, яка становить принаймні 50:1, у деяких випадках принаймні 25:1, у деяких випадках принаймні 12,5:1, у деяких випадках принаймні 3:1, та в деяких випадках принаймні 2:1. Якщо масове співвідношення металу Групи IIIB та/або IVB до фосфат-іонів складає менше 2:1, то у ванні може перебувати надмірно велика кількість фосфату, яка буде надавати негативного впливу на здатність до осадження достатньої кількості плівки з металу Групи IIIB або IVB на підкладку з чорного металу.

Як видно, через те, що композиції для попередньої обробки відповідні цьому винаходу містять в деяких випадках від 20 до 500 ч/млн металу Групи IIIB або IVB, зокрема, від 30 до 150 ч/млн або в деяких випадках від 30 до 80 ч/млн металу Групи IIIB або IVB, у певних втіленнях способів відповідно цьому винаходу у ванні в багатьох випадках міститься відносно мала кількість фосфат-іонів, оскільки в певних втіленнях фосфат-іони підтримуються у ванні на такому рівні, який призводить до масового співвідношення металу Групи IIIB та/або IVB до фосфат-іонів у ванні, яке становить принаймні 2:1, у деяких випадках принаймні 3:1. У результаті у певних втіленнях така ванна містить фосфат-іони в кількостях не більше 30 ч/млн, зокрема, від 10 до 30 ч/млн. При цьому було показано, що присутність невеликої кількості фосфат-іонів сильно впливає на тривалість нормальної експлуатації ванни через запобігання утворенню нерозчинної іржі у ванні попередньої обробки протягом періоду часу тривалістю до місяців та років у певних втіленнях, зокрема, через видалення заліза з ванни попередньої обробки.

Як описано вище, при обробці підкладки з чорного металу з використанням композиції для попередньої обробки на основі сполуки металу Групи IIIB та/або IVB концентрація тривалентного заліза (Fe<sup>+3</sup>) у ванні з композицією попередньої обробки збільшується з часом, в ході обробки все більшої кількості металу на основі заліза. У результаті така ванна накопичує нерозчинну іржу, яка може осідати на оброблювану підкладку та може, таким чином, переноситися на наступні технологічні стадії. Щоб уникнути цього, таку ванну необхідно часто періодично замінювати, в деяких випадках - один раз на тиждень. Проте несподівано було виявлено, що присутність вищевказаних невеликих кількостей фосфату може запобігати утворенню нерозчинної іржі, не перешкоджаючи при цьому утворенню необхідної плівки металу Групи IIIB та/або IVB так, що ванна може функціонувати без заміни протягом декількох місяців, можливо протягом невизначено довгого часу. Те, що така мала кількість фосфату може продовжити термін експлуатації ванни в значній мірі, було дивним та несподіваним. Крім того, присутність фосфат-іонів у таких малих кількостях призводить до утворення мінімальної кількості твердого осаду, що більшою мірою компенсується відвертанням утворення нерозчинної іржі. У результаті проблеми вилучення та утилізації відходів виробничого процесу

не є важливим питанням, яке потребує вирішення.

- У певних втіленнях композиція для попередньої обробки додатково містить електропозитивний метал. Використовуваний тут термін «електропозитивний метал» стосується металів, які є більш електропозитивні у порівнянні з металом підкладки. Це означає, що для цілей цього винаходу термін «електропозитивний метал» охоплює метали, які менш легко окислюються, ніж метал металевої підкладки, яка підлягає обробці. Фахівцям у цій галузі техніки буде зрозуміло, що схильність металу до окислення називається окислювальним потенціалом, вираженим у вольтах та вимірюваним по відношенню до стандартного водневого електроду, який умовно співвіднесений з окислювальним потенціалом рівним нулю. Окислювальний потенціал для різних елементів наведено в таблиці нижче. Елемент менш легко окислюється в порівнянні з іншим елементом, якщо він у наведеній нижче у таблиці має величину потенціалу  $E^*$ , яка більша, ніж у елемента, з яким він порівнюється.

Хімічний елемент	Реакція в напівелементи	Напруженість, $E^*$
Калій	$K^+ + e \rightarrow K$	-2,93
Кальцій	$Ca^{2++} e \rightarrow Ca$	-2,87
Натрій	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
Магній	$Mg^{2++} e \rightarrow Mg$	-2,37
Алюміній	$Al^{3++} e \rightarrow Al$	-1,66
Цинк	$Zn^{2++} e \rightarrow Zn$	-0,76
Залізо	$Fe^{2++} e \rightarrow Fe$	-0,44
Нікель	$Ni^{2++} e \rightarrow Ni$	-0,25
Олово	$Sn^{2++} e \rightarrow Sn$	-0,14
Свинець	$Pb^{2++} e \rightarrow Pb$	-0,13
Водень	$2H^{++} e \rightarrow H_2$	-0,00
Мідь	$Cu^{2++} e \rightarrow Cu$	0,34
Ртуть	$Hg_2^{2++} e \rightarrow 2Hg$	0,79
Срібло	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
Золото	$Au^{3++} e \rightarrow Au$	1,50

- Таким чином, зрозуміло, що якщо металева підкладка містить чорний метал, як у випадку цього винаходу, придатні електропозитивні метали для використання у композиції попередньої обробки, включають, наприклад, нікель, олово, мідь, срібло та золото, а також їх суміші.

- У певних втіленнях джерелом електропозитивного металу у композиції для попередньої обробки є водорозчинна сіль металу. У певних втіленнях винаходу водорозчинна сіль металу є водорозчинною сполукою міді. Конкретні приклади водорозчинних сполук міді, придатних для використання в цьому винаході, включають, але не обмежуються ними, ціанід міді, ціанід міді-калію, сульфат міді, нітрат міді, пірофосфат міді, тіоціанат міді, тетрагідрат двонатрієвої солі етилендіамінтетраацетату міді, бромід міді, оксид міді, гідроксид міді, хлорид міді, фторид міді, глюконат міді, цитрат міді, лаурилсаркозинат міді, форміат міді, ацетат міді, пропіонат міді, бутират міді, лактат міді, оксалат міді, фітат міді, тартрат міді, малат міді, сукцинат міді, малонат міді, малеат міді, бензоат міді, саліцилат міді, аспартат міді, глутамат міді, фумарат міді, гліцерофосфат міді, натрієво-мідний хлорфілін, фторосилікат міді, фтороборат міді та йодат міді, а також мідні солі карбонових кислот в гомологічних рядах від мурашиної кислоти до деканової кислоти, мідні солі багатоосновних кислот в рядах від щавлевої кислоти до суберінової кислоти та мідні солі гідроксикарбонових кислот, включаючи гліколієву, молочну, винну, яблучну та лимонну кислоти.

- Коли іони міді, які надходять із зазначених вище водорозчинних сполук міді, осідають як домішки у вигляді сульфату міді, оксиду міді та ін., може виявитися кращим додавати комплексоутворюючий агент, який пригнічує осадження іонів міді і, таким чином, стабілізує їх у вигляді мідного комплексу у розчині.

- У деяких варіантах втілення сполуку міді додають у вигляді комплексної солі міді, як-то  $K_3Cu(CN)_4$  або  $Cu-EDTA$  (етилендіамінтетраацетової кислоти), яка може сама по собі стабільно бути присутня в композиції для попередньої обробки. Також представляється можливим формувати комплекс міді, який може стабільно бути присутнім в композиції для попередньої обробки за рахунок комбінації комплексоутворюючого агента зі сполукою, яка саме по собі є важкорозчинною. Приклади такого формування включають комплексну сполуку ціаніду міді, утворену комбінацією  $CuCN$  та  $KCN$  або комбінацією  $CuSCN$  та  $KSCN$  або  $KCN$ , та комплексну сполуку  $Cu-EDTA$ , утворену комбінацією  $CuSO_4$  та  $EDTA \cdot 2Na$ .

Як комплексоутворюючий агент може бути використано сполуку, яка може утворити з іонами



міді комплексну сполуку; приклади цього включають поліфосфати, зокрема, триполіфосфат натрію та гексаметафосфорну кислоту; амінокарбонові кислоти, як-то етиленіамінтетраоцтові кислоти, гідроксиетилетилендіамінтриоцтова кислота, та нітрilotріоцтова кислота; гідроксикарбонові кислоти, як-то винна кислота, лимонна кислота, глюконова кислота та солі

5 зазначених кислот; аміноспирти, як-то триетаноламін; сполуки сірки, зокрема, тиогліколева кислота та тіосечовина, та фосфонові кислоти, як-то нітрilotріметиленфосфонова кислота, етилендіамінтетраметиленфосфонова кислота та гідроксиетилідендифосфонова кислота.

У певних втіленнях електропозитивний метал, зокрема, мідь включають до композиції для попередньої обробки у кількості, яка становить принаймні 1 ч/млн, зокрема принаймні 5 ч/млн

10 або в деяких випадках принаймні 10 ч/млн загальної кількості металу (виміряної у розрахунку на елементарний метал). У певних втіленнях електропозитивний метал включають в такі композиції для попередньої обробки у кількості, яка становить не більше 500 ч/млн, зокрема, не більше 100 ч/млн або в деяких випадках не більше 50 ч/млн загальної кількості металу (виміряної у розрахунку на елементарний метал). При цьому кількість електропозитивного

15 металу у композиції для попередньої обробки може знаходитися в інтервалі, який включає будь-яку комбінацію зазначених вище значень, у тому числі і самі вказані значення.

Як зазначено вище, робочі величини рН композиції для попередньої обробки, використовуваної в способах, відповідних цьому винаходу, знаходяться в інтервалі від 4,0 до 5,5, в деяких випадках від 4,0 до 5,0, від 4,5 до 5, 5 або ще в інших випадках від 4,5 до 5,0.

20 Величину рН композиції для попередньої обробки можна, за необхідності, регулювати, використовуючи, наприклад, будь-яку кислоту або основу.

На додаток до перерахованих вище компонентів композиції для попередньої обробки, використовуваних в способах, відповідних цьому винаходу, можуть містити ряд додаткових використовуваних на розсуд компонентів. Наприклад, у певних втіленнях композиції для

25 попередньої обробки, використовуваних в способах, відповідних цьому винаходу, містять полігідроксифункціональну циклічну сполуку, як-то описану в патентному документі US 6805756, від колонки 3, рядок 9 до колонки 4, рядок 32 (цитована частина зазначеного документа включена в цей опис як посилання). Разом з тим, в інших втіленнях композиції для попередньої обробки, використовуваних в способах, відповідних цьому винаходу, по суті вільні або в деяких

30 випадках повністю вільні від будь-якого такого полігідроксифункціональної циклічної сполуки.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, використовуваних в способах, відповідних цьому винаходу, містять прискорювач-окислювач, такий як описаний в патентному документі US 6805756, від колонки 4, рядок 52 до колонки 5, рядок 13 та в патентному документі

35 US 193815, від колонки 4, рядок 62 до колонки 5, рядок 39 (цитовані частини зазначених документів включені в цей опису як посилання). В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або в деяких випадках повністю вільні від будь-якого такого прискорювача-окислювача.

У певних втіленнях композиція для попередньої обробки містить плівкоутворювальну смолу, таку як, наприклад, продукт реакції алканоламіну та епосифункціонального матеріалу, який

40 містить принаймні дві епоксидні групи, такого як описаний в патентному документі US 653823; смола, яка містить складну бета гідроксифірну, імідну або сульфідну функціональність, введену шляхом використання диметилпропіонової кислоти, фталіміду, або меркаптогліцерину як додаткового реагенту при отриманні зазначеної смоли; продукт реакції дигліциділового ефіру бісфенолу А (поставляється на ринок компанією Shell Chemical Company

45 під найменуванням EPON 880), диметилпропіонової кислоти та диетаноламіну в мольному відношенні 0,6 до 5,0:0,05 до 5,5:1; водорозчинні та диспергуючі у воді поліакрилові кислоти, описані в патентних документах US 3912548 та US 5328525; фенолформальдегідні смоли, описані в патентному документі US 5662746; водорозчинні поліаміди, як-то описані в міжнародній заявці WO 95/33869; сополімери малеїнової або акрилової кислоти з аліловим ефіром, описані в заявці на патент Канади №2087352; та водорозчинні та диспергуючі у воді

50 смоли, які включають епоксидні смоли, амінопласти, фенолформальдегідні смоли, таніни та полівінілфеноли, описані в патентному документі US 449415. В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або, в деяких випадках, повністю вільні від будь-якої органічної плівкоутворювальної смоли, наприклад, однієї або більше з числа

55 зазначених вище смол.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, використовуваних в способах, відповідних цьому винаходу, містять фторид-іон, такий як описаний в патентному документі US 805756, колонка 7, рядки 7-23 (цитована частина зазначеного документа включена в цей опису як посилання). У певних втіленнях фторид-іон вводять у композицію за допомогою сполуки

60 металу Групи IIIB та/або IVB. У певних втіленнях композиції для попередньої обробки вільні або,

в деяких випадках, повністю вільні від будь-якого фторид-іона, введеного в зазначену композицію для попередньої обробки з джерела, іншого ніж сполука металу Групи IIIB та/або IVB.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, використовувані в способах, відповідних цьому винаходу, містять полісахарид, такий як описаний в патентному документі US 6805756, колонка 6, рядки 53-64 (цитована частина зазначеного документа включена в цей опису як посилання) та в міжнародній заявці WO 2005/001158, стр.3, рядки 17-23. В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або, в деяких випадках, повністю вільні від будь-якого такого полісахариду.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, використовувані в способах, відповідних цьому винаходу, містять фосфатний складний ефір, водорозчинний ефір поліетиленгліколю та жирної кислоти, та/або азотну кислоту, описані в патентному документі US 139586, колонка 5, рядки 31-63 (цитована частина зазначеного документа включена в цей опису як посилання). В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або, в деяких випадках, повністю вільні від фосфатного складного ефіру, водорозчинного ефіру поліетиленгліколю та жирної кислоти та/або азотної кислоти.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, використовувані в способах, відповідних цьому винаходу, містять іони ванадію та/або церію, як-то описані в патентному документі US 4992115, від колонки 2, рядок 47 до колонки 3, рядок 29 (цитована частина зазначеного документа включена в цей опису як посилання), та в заявці на патент США №2007/0068602. В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або, в деяких випадках, повністю вільні від іонів ванадію та/або церію.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, використовувані в способах, відповідних цьому винаходу, містять фосфорну кислоту, гіпофосфорну кислоту та/або їх солі, як-то описані в патентному документі US 728233, колонка 4, рядки 24-37 (цитована частина зазначеного документа включена в цей опису як посилання). В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або, в деяких випадках, повністю вільні від фосфорної кислоти, гіпофосфорної кислоти та/або їх солей.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, використовувані в способах, відповідних цьому винаходу, містять метал Групи IIA, такий як описаний в патентному документі US 380374, колонка 3, рядки 25-33 та/або метал Групи IA, такий як описаний в патентному документі US 441580, від колонки 2, рядок 66 до колонки 3, рядок 4 (цитовані частини зазначених патентних документів включені в цей опису як посилання). В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або, в деяких випадках, повністю вільні від будь-якого металу Групи IIA та/або металу Групи IA.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, використовувані в способах, відповідних цьому винаходу, містять сполуки молібдену, як-то описані в заявці на патент Великобританії GB 2259920 A. В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або, в деяких випадках, повністю вільні від сполук молібдену.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, використовувані в способах, відповідних цьому винаходу, містять один або більше іонів металів, вибраних з групи, яка включає скандій, ітрій, лантан, празеодим, неодим, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гольмій, ербій, тулій, ітербій та лютецій, так, як це описано в патентному документі US 104577, від колонки 2, рядок 60 до колонки 3, рядок 26 (цитована частина зазначеного документа включена в цей опису як посилання). В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або, в деяких випадках, повністю вільні від будь-яких іонів металів, вибраних з групи, яка включає скандій, ітрій, лантан, празеодимом, неодим, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гольмій, ербій, тулій, ітербій та лютецій.

Композиція для попередньої обробки може, на розсуд, містити інші матеріали, як-то неоіогенна поверхнево-активна речовина та допоміжні добавки, зазвичай використовуються в рівні техніки при попередній обробці. У водному середовищі можуть бути присутніми диспергуємі у воді органічні розчинники, наприклад, спирти, які містять аж до 8 атомів вуглецю, як-то метанол, ізопропанол, тощо, або глікольєфіри, наприклад, моноалкільні ефіри етиленгліколю, диетиленгліколю або пропіленгліколю, тощо.

Диспергуємі у воді органічні розчинники, якщо вони присутні у композиції, зазвичай використовуються в кількостях аж до приблизно 10 об.%, Виходячи із загального об'єму водного середовища.

Інші використовувані, на розсуд, матеріали включають поверхнево-активні речовини, які функціонують як добавки для пригнічення піни або як добавки для змочування підкладки.

У певних втіленнях композиції для попередньої обробки, крім того, містять наповнювач,

наприклад, наповнювач, який містить кремній. Приклади, які не обмежують винахід, придатних наповнювачів включають оксид кремнію, слюду, монтморилоніт, каолінит, азбест, тальк, діатоміт, вермикуліт, природні та синтетичні цеоліти, цемент, силікат кальцію, силікат алюмінію, алюмосилікат натрію, полісилікат алюмінію, алюмосилікагелі та скляні частинки. Крім того, на

5 додаток до наповнювачів, які містять кремній можуть бути також використані інші дрібнодисперсні, по суті, нерозчинні у воді наповнювачі. Приклади таких використовуваних за необхідності наповнювачів включають вуглецеву сажу, вугілля, графіт, оксид титану, оксид заліза, оксид міді, оксид цинку, оксид сурми, діоксид цирконію, оксид магнію, оксид алюмінію, дисульфід молібдену, сульфід цинку, сульфат барію, сульфат стронцію, карбонат кальцію та

10 карбонат магнію. В інших втіленнях, навпаки, композиції для попередньої обробки по суті вільні або, в деяких випадках, повністю вільні від будь-якого такого наповнювача.

У певних втіленнях композиція для попередньої обробки по суті вільна або, в деяких випадках, повністю вільна від хромату та/або фосфату важкого металу, такого як фосфат цинку. Використовуваний тут термін «по суті вільний», коли він використовується, вказуючи на

15 відсутність хромату та/або фосфату важкого металу в композиції для попередньої обробки, означає, що ці речовини не присутні в композиції до такої міри, яка викликає забруднення навколишнього середовища. Використовуваний тут термін «повністю вільний», коли він використовується, вказуючи на відсутність хромату та/або фосфату важкого металу, означає, що хромат та/або фосфат важкого металу взагалі відсутній у композиції.

Зрозуміло, що в певних втіленнях композиція для попередньої обробки, використовувана в

20 способах відповідних цьому винаходу, складається з, або в деяких випадках складається з: (а) сполуки металу Групи IIIB та/або IVB, наприклад, сполуки цирконію; (b) джерела фосфат-іонів, наприклад, фосфорної кислоти; та (с) води. У певних інших втіленнях композиція для попередньої обробки, використовувана в способах відповідно цьому винаходу, по суті складається з, або в деяких випадках складається з: (а) сполуки металу Групи IIIB та/або IVB,

25 наприклад, сполуки цирконію; та (с) води. У певних втіленнях така композиція для попередньої обробки містить фторид-іони, введені у композицію для попередньої обробки за допомогою сполуки металу Групи IIIB та/або IVB. Застосований тут вираз «по суті складається з» означає, що ця композиція не містить будь-яких інших компонентів, які могли б мати істотний вплив на основну та нову характеристику (характеристики) винаходу. У контексті цього винаходу це

30 означає, що композиція для попередньої обробки не містить будь-яких компонентів, які могли б мати істотний вплив на здатність композиції успішно бути використаною в способах відповідно цьому винаходу.

У певних втіленнях густина плівки (загальна маса плівки), утвореної з осажденої композиції

35 покриття попередньої обробки складає принаймні  $10 \text{ мг/м}^2$ , зокрема, від 100 до  $500 \text{ мг/м}^2$ , або в деяких випадках принаймні  $50 \text{ мг/м}^2$ . Товщина покриття, осажденного в процесі попередньої обробки, може змінюватися, але зазвичай покриття дуже тонке, та часто має товщину менше 1 мікрона, в деяких випадках товщина покриття знаходиться в інтервалі від 1 до 500 нанометрів, а

40 ще в інших випадках в інтервалі від 10 до 300 нанометрів, наприклад, від 20 до 100 нанометрів.

У певних втіленнях спосіб з вилученням ванни з технологічного процесу використовують для видалення розчинного заліза з ванни для попередньої обробки так, що ця ванна попередньої

45 обробки при завершенні способу з вилученням з технологічного процесу, по суті вільна від заліза, тим самим по суті відвертає утворення нерозчинної іржі у функціонуючій ванні з композиції для попередньої обробки. Використовуваний тут термін «по суті вільний» при використанні стосовно заліза в робочій ванні з композицією для попередньої обробки, означає, що загальна кількість заліза присутня в кількості меншій ніж 10 ч/млн.

Як було зазначено вище, в певних втіленнях ванна з композицією для попередньої обробки по суті вільна від фосфат-іонів, при її функціонуванні в композиції системи для попередньої

50 обробки, в якій присутність фосфату у ванні для попередньої обробки може чинити негативний вплив на осадження на підкладці композиції попередньої обробки. У таких втіленнях спосіб видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснюваний з вилученням ванни з технологічного процесу, може бути особливо придатним для таких систем попередньої обробки, які по суті вільні від фосфат-іонів, як способу, який по суті запобігає утворення нерозчинної іржі у ванні попередньої обробки. Крім того, як зазначено вище, в певних інших втіленнях ванна з

55 композицією для попередньої обробки містить фосфат-іони як спосіб, який по суті запобігає утворенню нерозчинної іржі у ванні попередньої обробки. У таких втіленнях спосіб видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснюваний з вилученням ванни з технологічного процесу, може бути особливо придатним як додатковий або допоміжний спосіб, який по суті запобігає утворенню нерозчинної іржі у ванні попередньої обробки.

60 Відповідно до викладеного вище в певних втіленнях робоча величина pH композиції у ванні

для попередньої обробки складає більше 4,0, зокрема, знаходиться в інтервалі від 4,2 до 5,5, переважно від 4,5 до 5,0 та найбільш переважно становить 4,8. У певних втіленнях перша стадія способу видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснюваного з вилученням ванни з технологічного процесу, включає зменшення величини рН у ванні попередньої обробки

5    принаймні на 0,2, наприклад, принаймні на 0,5 або принаймні на 1,0 так, що рН ванни попередньої обробки зменшується до величини в інтервалі від 1,0 до 3,8 та переважно від 2,5 до 3,3. У певних втіленнях рН ванни попередньої обробки зменшують шляхом додавання в ванну попередньої обробки кислоти, включаючи, але не обмежуючись цими прикладами, кислоту, яка містить фтор та метал Групи IVB, наприклад, гексафторцирконієву кислоту та

10    гексафтортитанову кислоту, фосфорну кислоту, сірчану кислоту, сульфамінову кислоту, азотну кислоту та їх суміші.

У певних втіленнях способу видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснюваного з вилученням ванни з технологічного процесу, перша стадія зменшення величини рН у ванні попередньої обробки здійснюється шляхом додавання кислоти у ванну попередньої обробки, в

15    кількості, достатній для зниження рН зазначеним вище чином.

У певних втіленнях способу видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснюваного з вилученням ванни з технологічного процесу, друга стадія включає додавання в ванну попередньої обробки фосфат-іонів. У певних втіленнях джерелами фосфат-іонів можуть бути ортофосфати лужного металу або амонію, присутні у вигляді сполуки моногідро- типу або

20    дигідро- типу, включаючи як приклади мононатрійфосфат, динатрійфосфат та їх суміші. У конкретних випадках як джерело фосфат-іонів використовують Zircobond Additive P, розчин мононатрійфосфату, який поставляється на ринок компанією PPG Industries, Inc., Euclid, Ohio.

У певних втіленнях способу видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснюваного з вилученням ванни з технологічного процесу, третя стадія включає додавання в ванну

25    попередньої обробки окислювального агента. У таких втіленнях окислювальний агент являє собою пероксидну сполуку, повітря, нітрит натрію, бромат натрію та їх суміші. В переважному втіленні пероксидна сполука являє собою перекис водню.

У певних втіленнях способу видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснюваного з вилученням ванни з технологічного процесу, джерело фосфат-іонів та окислювальний агент

30    додають кожен в кількостях, які є достатніми для того, щоб ванна для попередньої обробки була по суті вільна від заліза.

У певних втіленнях способу видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснюваного з вилученням ванни з технологічного процесу, четверта стадія способу включає збільшення величини рН у ванні попередньої обробки принаймні на 0,2. У втіленнях рН збільшують до

35    величини більше 4,0, наприклад, в інтервалі від 4,2 до 4,5, від 4,5 до 5,0 та 4,8. У певних втіленнях рН збільшують шляхом додавання в ванну попередньої обробки достатньої кількості сполуки лужного металу, включаючи, але не обмежуючись цими прикладами, каустичну соду, гідроксид калію та гідроксид натрію. У втіленнях як сполуки лужного металу може бути використаний слабкий лужний буфер Chemfil Buffer, який комерційно поставляється компанією

40    PPG Industries, Inc., Euclid, Ohio, в кількості достатній для досягнення бажаної робочої величини рН.

У певних втіленнях способу, відповідного цьому винаходу, здійснюваного з вилученням ванни з технологічного процесу, фосфат-іони додають у ванну попередньої обробки в кількості, достатній для утворення комплексу з розчинним залізом, витравленим з поверхні оброблюваної

45    підкладки з чорного металу, з утворенням у ванні фосфату ( $\text{FePO}_4$ ) заліза (III), в результаті чого ванна набуває світлого кольору, а не оранжевого або червоно-коричневого кольору, які обумовлені присутністю іржі. Утворення зазначеного фосфату призводить до утворення осаду, який може бути видалений з ванни, використовуючи звичайне фільтраційне обладнання. У певних втіленнях способу, здійснюваного з вилученням ванни з технологічного процесу, п'ята

50    стадія включає фільтрування ванни попередньої обробки з використанням такого звичайного фільтраційного обладнання для видалення твердої речовини з ванни попередньої обробки, тобто фосфату заліза, оксидів заліза, гідроксидів заліза або будь-якого іншого нерозчинного осаду, який утворюється у ванні для попередньої обробки. У певних втіленнях стадія фільтрації може бути проведена безпосередньо після збільшення рН ванни попередньої обробки

55    принаймні на 0,2. У певних інших втіленнях стадія фільтрації може бути проведена безпосередньо після закінчення періоду рівноважного стану, протягом якого цей нерозчинний осад осідає на дно ванни попередньої обробки, наприклад, протягом від 1 до 10 хв. після підвищення величини рН у ванні попередньої обробки.

Таким чином, спосіб, відповідний цьому винаходу, здійснюваний з вилученням ванни з

60    технологічного процесу, забезпечує видалення розчинного заліза у ванні (з підкладки з чорного

металу), яке може бути перетворене у нерозчинну іржу, яка може осідати на підкладку та може бути переміщена у наступне технологічне обладнання, таке як розташоване далі по ходу технологічного процесу розпилювальні форсунки, насоси, ванни для промивання, та ванни, призначені для електроосадження органічного покриття. Як було зазначено вище, таке перехресне забруднення може чинити негативний вплив на властивості подальших осаджених покриттів. Проте несподівано було виявлено, що зниження у ванні попередньої обробки величини рН нижче робочої величини рН та подальше додавання вищезазначених невеликих кількостей фосфату та на розсуд, окислювача може по суті видаляти залізо, яке міститься у ванні, відвертаючи тим самим утворення нерозчинної іржі у ванні попередньої обробки, не перешкоджаючи при цьому утворенню необхідної якості плівки металу Групи IIIB та/або IVB після підвищення рН до робочих рівнів так, що ванна може функціонувати протягом декількох місяців, можливо протягом невизначено тривалого періоду часу, без заміни. Виявлена можливість збільшення тривалості терміну функціонування ванни в такій значній мірі за рахунок проведення зазначених стадій способу, була дивовижною та несподіваною.

Після контактування з розчином для попередньої обробки підкладка може бути промита водою та висушена.

У певних втіленнях способу, відповідного цьому винаходу, після контактування підкладки з композицією для попередньої обробки, вона потім контактує з композицією покриття, яке містить плівкоутворювальну смолу. Будь-який придатний спосіб може бути використаний для забезпечення контакту підкладки з такою композицією покриття, включаючи, наприклад, нанесення пензлем, занурення, нанесення покриття поливом, напилування та подібні способи. Проте в певних втіленнях, описаних більш докладно нижче, таке контактування включає стадію нанесення покриття електроосадженням, на якій електроосаджувана композиція осідає на металеву підкладку за допомогою електроосадження.

Використовуваний тут термін «плівкоутворювальна смола» стосується смол, які можуть утворити самопідтримну безперервну плівку принаймні на горизонтальній поверхні підкладки після видалення будь-яких розріджувачів або носіїв, присутніх у композиції, або після затвердіння при температурі навколишнього середовища або підвищеній температурі. Звичайні плівкоутворювальні смоли, які можуть бути використані, включають, але не обмежуються ними, такі, які зазвичай використовуються в композиціях для покриття комплектуючих частин (ОЕМ) автомобілів, композиціях для ремонтних робіт для автомобілів, композиціях для промислового покриття, в композиціях архітектурних покриттів, композиціях для покриття рулонного прокату, композиціях для аерокосмічного покриття, поряд з іншими.

У певних втіленнях композиція покриття містить термозатвердіваючу плівкоутворювальну смолу. Використовуваний тут термін «термозатвердіваюча» стосується смол, які піддаються необоротному «затвердінню» при твердінні або зшивці, при яких полімерні ланцюги полімерних компонентів з'єднуються разом ковалентними зв'язками. Ця властивість зазвичай пов'язана з реакцією зшивання компонентів композиції, часто ініційованою підведенням теплоти або випромінюванням. Реакції затвердіння або зшивання можуть бути проведені в умовах навколишнього середовища. Після затвердіння або зшивання термозатвердіваюча смола не буде плавитися при підводі теплоти та буде нерозчинною у розчинниках. В інших втіленнях композиція покриття містить термопластичну плівкоутворювальну смолу. Використовуваний тут термін «термопластична» стосується смол, які містять полімерні компоненти, які не сполучені ковалентними зв'язками та в силу цього при нагріванні можуть ставати рідиннотекучими та є розчинними у розчинниках.

Як зазначено вище, у певних втіленнях підкладка контактує з композицією покриття, яке містить плівкоутворювальну смолу, на стадії нанесення покриття електроосадженням, на якій електроосаджувану композицію осаджують на металеву підкладку шляхом електроосадження. У процесі електроосадження оброблювана металева підкладка, яка є електродом, та електропровідний протиелектрод розміщують в контакт з іонною електроосаджуваною композицією. При проходженні електричного струму між зазначеним електродом та протиелектродом при їх знаходженні в контакт з електроосаджуваною композицією, щільно прилегла плівка електроосаджуваною композиції буде по суті безперервно осідати на металеву підкладку.

Нанесення покриття методом електроосадження зазвичай здійснюють при постійній напрузі в інтервалі від 1 вольт до декількох тисяч вольт, зазвичай від 50 до 500 вольт. Густина струму зазвичай знаходиться в інтервалі від 1,0 до 15 ампер на квадратний фут (від 10 до 161,5 ампер на квадратний метр) та має тенденцію до швидкого зменшення в ході процесу електроосадження, що вказує на утворення безперервної самоізолюючої плівки.

Електроосаджувана композиція, використовувана у певних втіленнях винаходу, в багатьох

випадках містить смолисту фазу, дисперговану у водному середовищі, при цьому зазначена смолиста фаза містить: (a) іонну електроосаджувану смолу, яка містить групи з активним воднем, (b) агент для затвердіння, який містить функціональні групи, які реагують з групами з (a), які містять активний водень.

У певних втіленнях електроосаджувані композиції, використовувані в певних втіленнях винаходу, містять, як основний плівкоутворювальний полімер, який містить активний водень та іонну, зазвичай катіонну, електроосаджувану смолу. Широке розмаїття електроосаджуваних плівкоутворювальних смол відомо і може бути використане в цьому винаході, за умови, що зазначені полімери є «диспергуємі у воді», тобто виконаними з можливістю бути розчиненими, диспергованими або емульгованими у воді. Полімер, диспергований у воді, є іонним за своєю природою, тобто цей полімер буде містити аніонні функціональні групи для надання негативного заряду або, що часто переважно, катіонні функціональні групи для додання позитивного заряду.

Прикладами плівкоутворювальних смол, які придатні для використання в аніонних електроосаджуваних композиціях, є солюбілізовані в основі полімери, які містять карбоксильну кислоту, як-то продукт реакції або аддукт масла, яке швидко сохне або ефір складної жирної кислоти, який швидко сохне з двоосновною карбоною кислотою або ангідридом; та продукт реакції складного ефіру жирної кислоти, ненасиченої кислоти або ангідриду та будь-яких додаткових ненасичених модифікуючих речовин, які додатково прореагували з багатоатомним спиртом. Крім того, придатними є принаймні частково нейтралізовані інтерполімери гідроксиалкілефірів ненасичених карбонових кислот, ненасиченої карбонової кислоти та принаймні одного іншого етиленненасиченого мономера. Ще одна придатна електроосаджувана плівкоутворювальна смола містить алкід-амінопластову сполучну речовину, тобто сполучну речовину, яка містить алкідну смолу та амін-альдегідну смолу. Ще одна композиція аніонної електроосаджуваної смоли містить суміш ефірів смолистого багатоатомного спирту, як це описано в патентному документі US 3749657, від колонки 9, рядки 1-75, до колонки 10, рядки 1-13 (цитована частина зазначеного документа включена в цей опис як посилання). Можуть бути також використані інші полімери з кислими функціональними групами, як-то фосфатовані поліепоксиди або фосфатовані поліакрилати, які відомі фахівцям у цій галузі техніки.

Як зазначено вище, часто бажано, щоб іонна електроосаджувана смола (a), яка містить активний водень, була катіонної та здатною до осадження на катод. Приклади таких катіонних плівкоутворювальних смол включають смоли, які містять групи солі аміну, як-то солюбілізовані в кислоті продукти реакції поліепоксидів та первинних або вторинних амінів, які описані в патентних документах US 3663389; US 3984299; US 3947338 та US 3947339. Часто ці смоли, які містять групи солі аміну, використовують в комбінації з агентом затвердіння, який містить блокований ізоціанат. Ізоціанат може бути блокований повністю, як описано в патентному документі US 3984299, або ж ізоціанат може бути блокований частково та може реагувати з основним ланцюгом смоли, як це описано в документі US 3947338. Крім того, як плівкоутворювальна смола можуть бути використані однокомпонентні композиції, описані в документах US 4134866 та DE-OS 2707405. Крім аміноепоксидних продуктів реакції, плівкоутворювальні смоли можуть бути обрані з катіонних акрилових смол, як-то описані в патентних документах US 3455806 та US 3928157.

Крім смол, які містять групу амінової солі, можуть бути також використані смоли, які містять групу четвертинної амонієвої солі, наприклад, з числа утворених в результаті реакції органічного поліепоксиду з сіллю третинного аміну, як це описано в патентних документах US 3962165, US 3975346 та US 4001101. Прикладами інших катіонних смол є смоли, які містять групу солі третинного сульфонію, та смоли, які містять групу солі четвертинного фосфонію, як-то описані в документах US 3793278 та US 3984922, відповідно. Крім того, можуть бути використані плівкоутворювальні смоли, які затвердівають за допомогою переетерифікації, описані, наприклад, у заявці на європейський патент №12463. Крім цього, можуть бути використані катіонні композиції, приготовані з основ Манніха, як-то описані в патентному документі US 4134932.

У певних втіленнях смоли, присутні в електроосаджуваних композиціях, є позитивно зарядженими смолами, які містять групи первинних та/або вторинних амінів, як-то описані в патентних документах US 3663389; US 3947339 та US 4116900. У документі US 3947339 полікетімінову похідну поліаміну, як-то диетилентриамін або триетилентетраамін, який реагує з поліепоксидом. Коли продукт реакції нейтралізується кислотою та диспергується у воді, утворюються групи вільного первинного аміну. Крім того, еквівалентні продукти утворюються при хімічному реагуванні поліепоксиду з надлишком поліамінів, як-то диетилентриамін або

триетилентетраамін, та надлишок поліамінів відпарюють під вакуумом від реакційної суміші, як це описано в патентних документах US 3663389 та US 4116900.

У певних втіленнях іонна електроосаджувана смола, яка містить активний водень, присутня в композиції в кількості від 1 до 60 мас.%, наприклад, від 5 до 25 мас.%, виходячи з маси ванни для нанесення покриття електроосадженням.

Як було зазначено, смолиста фаза електроосаджуваною композиції часто додатково містить агент для затвердіння, здатний реагувати з групами активного водню іонної електроосаджуваною смоли. Наприклад, агенти для затвердіння, які містять як блокований органічний поліізоціанит, так і амінопласт, є придатними для використання в цьому винаході, хоча блоковані ізоціанити у багатьох випадках кращі для катодного електроосадження.

Амінопласти, які часто є переважними агентами для затвердіння для аніонного електроосадження, є продуктами конденсації амінів або амідів з альдегідами. Прикладами придатних амінів або амідів є меламін, бензогуанамін, сечовина та подібні хімічні сполуки. Звичайно використовуваним альдегідом є формальдегід, хоча продукти можуть бути одержані з інших альдегідів, як-то ацетальдегід та фурфураль. Продукти конденсації містять метилольні групи або подібні алкілільні групи, залежно від конкретного використовуваного альдегіду. У багатьох випадках ці метилільні групи етерифіковані за допомогою реакції зі спиртом, як-то одноатомний спирт, який містить від 1 до 4 атомів вуглецю, наприклад, метанол, етанол, ізопропанол та н-бутанол. Амінопласти продаються на ринку компанією American Cyanamid Co. під торговим найменуванням CYMEL та компанією Monsanto Chemical Co. під торговим найменуванням RESIMENE.

Агенти для затвердіння, які містять амінопласт, часто використовують разом з аніонною електроосаджуваною смолою, яка містить активний водень, в кількостях в інтервалі від 5 мас.% до 60 мас.%, зокрема, від 20 мас.% до 40 мас.%, Виходячи із загальної маси твердої фази смоли електроосаджуваною композиції.

Як зазначено вище, в композиціях для катодного електроосадження як агент затвердіння часто використовують блоковані органічні поліізоціанати. Поліізоціанати можуть бути повністю блокованими, як описано в патентному документі US 3984299, від колонки 1, рядки 1-68, колонка 2 та колонка 3, рядки 1-15, або частково блоковані та реагують з основною ланцюгом полімеру, як описано в документі US 3947338, колонка 2, рядки 65-68, колонка 3 та колонка 4, рядки 1-30 (цитовані частини зазначених документів включені в цей опис як посилання). Термін «блокований» означає, що групи ізоціанатів прореагували зі сполукою таким чином, що одержана блокована група ізоціанату є стійкою до активного водню при оточуючій температурі, але реагує з активним воднем в плівкоутворювальному полімері при підвищених температурах, зазвичай в інтервалі від 90 °C до 200 °C.

Відповідні поліізоціанати включають ароматичні та аліфатичні поліізоціанати, які включають циклоаліфатичні поліізоціанати, та характерні приклади включають дифенілметан-4,4'-діізоціанат (MDI), 2,4- або 2,6-толуолдіізоціанат (TDI), включаючи їх суміші, п-фенілендіізоціанат, тетраметилен та гексаметилендіізоціанати, діциклогексилметан-4,4'-діізоціанат, ізофорондіізоціанат, суміші фенолметан-4,4'-діізоціанату та поліметиленполіфенілізоціанату. Можуть бути використані вищі поліізоціанати, як-то триізоціанати. Один приклад може включати трифенілметан-4,4', 4''-триізоціанат. Крім того, можуть бути використані форполімери ізоціанатів з багатоатомних спиртами, як-то неопентілгліколь та триметилпропан та з полімерними багатоатомними спиртами, як-то діолі та триолі полікапролактону (еквівалентне відношення NCO/OH становить більше 1).

Поліізоціанатні агенти для затвердіння зазвичай використовуються разом з катіонною електроосаджуваною смолою, яка містить активний водень, в кількостях в інтервалі від 5 мас.% до 60 мас.%, зокрема, від 20 мас.% до 50 мас.%, Виходячи із загальної маси твердої фази смоли в електроосаджуваній композиції.

У певних втіленнях композиції для покриття, які містять плівкоутворювальну смолу, додатково містять ітрію. У певних втіленнях ітрію присутній в таких композиціях у кількості від 10 до 10.000 ч/млн, наприклад, не більше 5.000 ч/млн і, в деяких випадках, не більше 1000 ч/млн загальної кількості ітрію (вимірювано як елементарний ітрію).

Як джерело ітрію можуть бути використані як розчинні, так та не розчинні сполуки ітрію. Прикладами джерел ітрію, які придатні для використання в композиціях електроосаджуваних покриттів, які не містять свинець, є розчинні органічні та неорганічні солі ітрію, наприклад, ацетат ітрію, хлорид ітрію, формат ітрію, карбонат ітрію, сульфамат ітрію, лактат ітрію та нітрат ітрію. Якщо у ванну для електроосадження, ітрію додається у вигляді водного розчину, то кращим джерелом ітрію є нітрат ітрію, тобто легкодоступна сполука ітрію. Іншими сполуками ітрію, придатними для використання в електроосаджуваних композиціях, є органічні та

неорганічні сполуки ітрію, як-то оксид ітрію, бромід ітрію, гідроксид ітрію, молібдат ітрію, сульфат ітрію, силікат ітрію та оксалат ітрію. Можуть бути також використані ітрії-органічні комплекси та металевий ітрії. Якщо існує необхідність введення ітрію у ванну для електроосадження як компонента в композиції пігментної пасти, то кращим джерелом ітрію часто служить оксид ітрію.

Описані тут електроосаджувані композиції знаходяться у формі водної дисперсії. Термін «дисперсія», як вважається, означає двофазну прозору, просвітну або непрозору смолисту систему, в якій смола знаходиться у дисперсійній фазі, а вода знаходиться в дисперсійній неперервній фазі. Середній розмір часток смолистої фази становить, загально, менш ніж 1,0 і, зазвичай, менш ніж 0,5 мкм, часто - менш ніж 0,15 мкм.

Концентрація смолистої фази у водному середовищі становить часто принаймні 1 мас.%, наприклад від 2 до 60 мас.% По відношенню до загальної маси водної дисперсії. Коли такі композиції існують у формі концентратів смол, вони, загалом, мають вміст твердих часток смоли від 20 до 60 мас.% відносно маси водної дисперсії.

Описані тут електроосаджувані композиції зазвичай додають у вигляді двох компонентів: (1) як сировину чистої смоли, яка зазвичай містить електроосаджувану іонну смолу, яка містить активний водень, тобто основний плівкоутворювальний полімер, агент для затвердіння та будь-які додаткові диспергуємі у воді незабарвлені компоненти; та (2) як пігментна паста, яка зазвичай містить одну або більш фарбувальну речовину (вказані нижче), дисперговану у воді подрібнену смолу, яка може бути такою ж або може відрізнятися від основного плівкоутворювального полімеру, та, на розсуд, містити добавки, як-то змочувальні або диспергуючі допоміжні речовини.

У певних втіленнях двокомпонентна електроосаджувана композиція використана у вигляді ванни для електроосадження, як це добре відомо фахівцям у цій галузі техніки, в якій компоненти (1) та (2) ванни дисперговані у водному середовищі, яке містить воду і, як правило, коалесцючі розчинники. Перевага способів, відповідних цьому винаходу, як зазначено вище, полягає в тому, що вони можуть відвертати забруднення таких ванн іржею, навіть за відсутності фільтраційного обладнання.

Як зазначено вище, крім води, водне середовище може містити коалесцючий розчинник. Відповідні коалесцючі розчинники включають, наприклад, вуглеводні, спирти, складні ефіри, прості ефіри та кетони. Кращими коалесцючими розчинниками в багатьох випадках є спирти, полііоли та кетони. Характерні коалесцючі розчинники включають ізопропанол, бутанол, 2-етилгексанол, ізофорон, 2-метоксипентанон, етилен- та пропіленгліколь та моноетилові, монобутилові та моногексилові прості ефіри етиленгліколю. Кількість коалесцючого розчинника становить, загалом, від 0,01 до 25%, наприклад, від 0,05 до 5 мас.% відносно загальної маси водного середовища.

Крім того, в композицію покриття, яке містить плівкоутворювальну смолу, може бути включена фарбувальна речовина і, якщо бажано, різні добавки, як-то поверхнево-активні речовини, змочувальні агенти або каталізатор. Використовуваний тут термін «фарбувальна речовина» означає будь-яку речовину, яка надає композиції забарвлення та/або іншу непрозорість, та/або інший візуальний ефект. Фарбувальна речовина може бути додана до покриття у будь-якій зручній формі, як-то дискретні частинки, дисперсії, розчини та/або пластівці. Можна використовувати єдину фарбувальну речовину або суміш двох або більше фарбувальних речовин.

Приклади фарбувальних речовин включають пігменти, барвники та відтінкові речовини, які використовуються у промисловості барвників та/або внесені до списку Асоціації Виробників Сухих Фарб (Dry Color Manufacturers Association, DCMA), а також композиції для створення спеціальних ефектів. Фарбувальна речовина може являти собою, наприклад, тонко подрібнений порошок твердого матеріалу, який є нерозчинним, але змочуваним в умовах використання. Фарбувальна речовина може бути органічною або неорганічною та може бути агломерованою або неагломерованою. Фарбувальна речовина можуть бути введена за допомогою диспергуючих носіїв, як-то акриловий диспергуючий носій, використання яких відомо фахівцям у цій галузі.

Приклади пігментів та/або пігментних композицій включають, але не обмежують винахід ними, карбазол-диоксазиновий сирий пігмент, азо-, моноазо-, дисазо-, нафтол AS, пігменти сольового типу (лаки), бензімідазолонів, конденсовані, металокомплексні, ізоіндолінонові, ізоіндолінонові та поліциклічні фталоціанінові, хінакрідонові, періленові, перінонові, дикетопіролопірольні, тіоіндігоїдні, антрахінонові, індатронові, антрапіримідінові, флавантронові, пірантронові, антантронові, диоксазинові, триарилкарбонієві та хінофталонові пігменти, дикетопіролопіроловий червоний («DPPBO red»), діоксид титану, газову сажу та їх суміші.



Терміни «пігмент» та «фарбувальний наповнювач» можуть бути взаємозамінними.

Приклади барвників включають, але не обмежуються ними, ті, які являють собою барвники на водній основі або на основі розчинника, наприклад, фтало зелений або синій, оксид заліза, ванадат вісмуту, антрахінон, перилен, алюміній та хінакридон.

5        Приклади засобів відтінків включають, але не обмежуються ними, пігменти, дисперговані у носіях на водній основі або змішуваних з водою носіях, як-то AQUA-CHEM 896, які поставляється на ринок компанією Degussa, Inc., а також CHARISMA COLORANTS та MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS, які поставляються на ринок компанією Accurate Dispersions division of Eastman Chemical, Inc.

10       Як зазначено вище, фарбувальна речовина може перебувати у вигляді дисперсії, включаючи, але не обмежуючись ними, дисперсії наночастинок. Дисперсії наночастинок можуть містити одну або більше сильно диспергированих фарбувальних речовин у вигляді наночастинок та/або частинок фарбувальної речовини, які надають бажаного видимого забарвлення та/або непрозорість, та/або візуальний ефект. Дисперсії наночастинок можуть містити фарбувальні речовини, як-то пігменти або барвники з розміром частинок менше 150 нм, наприклад, менше 70 нм або менше 30 нм. Наночастинки можуть бути одержані подрібненням готових органічних або неорганічних пігментів за допомогою середовища подрібнення, яке має розмір частинок менше 0,5 мм. Приклади дисперсій наночастинок та способів їх виготовлення наведені в патентному документі US 6875800, який включений в цей опис як посилання. Дисперсії наночастинок можуть бути також одержані кристалізацією, осадженням, конденсацією з газової фази та хімічним тертям (attrition) (тобто частковим розчиненням). Щоб мінімізувати повторну агломерацію наночастинок в межах покриття, може бути використана дисперсія покритих смолою наночастинок. Термін «дисперсія покритих смолою наночастинок», як він використовується тут, стосується безперервної фази, в якій дисперговані дискретні «композитні мікрочастинки», які містять наночастинку та смолисте покриття на наночастинці. Приклади дисперсій, покритих смолою наночастинок та способів їх одержання, наведені в патентних документах: заявка на патент США 2005-0287348 A1 (дата подачі - 24.06.2004), попередня заявка США 60/482167 (дата подання - 24.07.2003) та заявка на патент США №11/337062 (дата подання - 20.01.2006), які також включені в цей опис як посилання.

30       Приклади композицій зі спеціальними ефектами, які можуть бути використані, включають пігменти та/або композиції, які створюють один або більше ефектів зовнішнього вигляду, як-то відбивна здатність, перламутровий ефект, металевий блиск, фосфоресценція, флуоресценція, фотохромія, fotocутливість, термохромія, гоніохромія та/або зміна забарвлення. Композиції з додатковими спеціальними ефектами можуть забезпечувати інші помітні властивості, як-то непрозорість або текстура. У певних варіантах втілення композиції зі спеціальними ефектами можуть створювати зміну забарвлення, так що забарвлення покриття змінюється при розгляді покриття під різними кутами. Приклади композицій з кольорними ефектами наведені в документі US 6894086, включеному в цей опис як посилання. Композиції з додатковими кольорними ефектами можуть включати прозору сляду та/або синтетичну сляду з покриттям, оксид кремнію з покриттям, оксид алюмінію з покриттям, прозорий рідкокристалічний пігмент, рідкокристалічне покриття та/або будь-яку композицію, в якій хроматографічна інтерференція є наслідком різниці показників заломлення в межах матеріалу, а не наслідком різниці показників заломлення між поверхнею матеріалу та повітрям.

45       У певних втіленнях може бути використана fotocутлива та/або фотохромна композиція, яка оборотним чином змінює свій колір при опроміненні одним або більшою кількістю джерел світла. Фоточутливі та/або фотохромні композиції можуть бути активовані під дією випромінювання певної довжини хвилі. При знаходженні композиції у збудженому стані молекулярна структура змінюється і змінена структура має новий колір, який відрізняється від вихідного кольору композиції. При видаленні джерела випромінювання fotocутлива та/або фотохромна композиція може повернутися у невимушений стан, в якому вихідний колір композиції повертається. У певних втіленнях fotocутлива та/або фотохромна композиція може бути безбарвною у збудженому стані та має певний колір у збудженому стані. Повна зміна кольору може спостерігатися в межах мілісекунд або декількох хвилин, наприклад, в інтервалі від 20 секунд до 60 секунд. Приклади fotocутливих та/або фотохромних композицій включають

55       фотохромні барвники.  
       У певних втіленнях fotocутлива композиція та/або фотохромна композиція можуть бути приєднані та/або принаймні частково пов'язана, наприклад, за допомогою ковалентного зв'язку, з полімером та/або полімерним матеріалом компонента, якого полімеризується. На відміну від деяких покриттів, в яких fotocутлива композиція може мігрувати з покриття та кристалізуватися  
 60       на підкладку, fotocутлива композиція та/або фотохромна композиція, приєднана та/або

принаймні частково пов'язана з полімером та/або компонентом, який полімеризується у відповідності з певними втіленнями винаходу, які характеризуються мінімальною міграцією з покриття. Приклади фоточутливих композицій та/або фотохромних композицій та способів їх одержання розкриті в заявці на патент США №10/892919 (дата подання - 16.07.2004), включеної в цей опис як посилання.

Взагалі, фарбувальна речовина може бути присутня в композиції покриття у будь-якій кількості, достатній для створення бажаного візуального та/або колірного ефекту. Фарбувальна речовина може становити від 3 до 40 мас.% або від 5 до 35 мас.%, виходячи із загальної маси композиції.

Після осадження, покриття в більшості випадків нагрівають для затвердіння осадженої композиції. Операцію нагрівання або затвердіння часто здійснюють в температурному інтервалі від 120 до 250 °C, наприклад, від 120 до 190 °C, протягом періоду часу в інтервалі від 10 до 60 хвилин. У певних втіленнях товщина отриманої плівки складає від 10 до 50 мікрон.

З наведеного вище опису зрозуміло, що певні втілення цього винаходу стосуються також способів запобігання забруднення іржею обладнання для нанесення покриття, навіть при відсутності фільтраційного обладнання в технологічному процесі, в якому здійснюють нанесення покриття на підкладку з чорного металу. У певних втіленнях такі способи включають використання композиції для попередньої обробки, яка має величину pH від 4 до 5,5 та містить, або, в деяких випадках, по суті складається з: а) сполуки металу Групи IIIB та/або IVB; б) фосфат-іонів; та с) води. У таких втіленнях способів відповідно цьому винаходу фосфат-іони підтримують у ванні з композицією для попередньої обробки в кількості: (i) достатній, щоб по суті запобігати утворенню нерозчинної іржі у ванні; (ii) та недостатній, щоб перешкоджати осадженню на поверхні підкладки з чорного металу плівки металу Групи IIIB та/або IVB, яка має густину покриття принаймні 10 мг/м<sup>2</sup>. У певних інших втіленнях такі способи включають спосіб видалення заліза з ванни попередньої обробки (з вилученням ванни з технологічного процесу), яка містить метал Групи IIIB та/або Групи IVB, яка, в певних втіленнях по суті вільна від фосфат-іонів під час роботи, та в певних інших втіленнях містить фосфат-іони. Зазначений спосіб з вилученням ванни з технологічного процесу включає стадії: (а) зменшення величини pH ванни попередньої обробки принаймні на 0,2; (б) додавання фосфат-іонів у ванну попередньої обробки зі стадії (а); (с) додавання окислювального агента в ванну попередньої обробки зі стадії (б); та (d) збільшення pH ванни попередньої обробки зі стадії (с) принаймні на 0,2. У таких способах видалення заліза з ванни попередньої обробки з вилученням ванни з технологічного процесу нерозчинна іржа може бути по суті вилучена з ванни попередньої обробки. У певних втіленнях спосіб з вилученням ванни з технологічного процесу включає стадію фільтрації ванни попередньої обробки, використовуючи для цього фільтраційне обладнання.

З наведеного вище опису також зрозуміло, що цей винахід належить, крім того, до способів нанесення покриття на підкладку з чорного металу. У певних втіленнях такі способи включають: (а) контактування підкладки з чорного металу з водною композицією для попередньої обробки, яка має величину pH від 4 до 5,5 та містить, або, в деяких випадках, по суті складається з: (i) сполуки металу Групи IIIB та/або IVB; (ii) фосфат-іонів; та (iii) води, при цьому фосфат-іони підтримують у ванні з композицією для попередньої обробки в кількості, достатній, щоб по суті запобігти утворенню нерозчинної іржі у ванні; і після цього (б) контактування підкладки з композицією для покриття, яка містить плівкоутворювальну смолу, з одержанням металевої підкладки з покриттям, яка проявляє антикорозійні властивості. В інших певних випадках такі способи включають: (а) видалення заліза з ванни попередньої обробки, здійснюване з вилученням ванни з технологічного процесу; та після цього (б) контактування підкладки з чорного металу з водною композицією для попередньої обробки, яка має величину pH від 4 до 5,5 та містить, або, в деяких випадках по суті складається з: (i) сполуки металу Групи IIIB та/або IVB; та (ii) води, при цьому зазначена композиція для попередньої обробки в певних втіленнях по суті є вільною від фосфат-іонів; та потім (с) контактування підкладки з композицією для покриття, яка містить плівкоутворювальна смолу, з одержанням металевої підкладки з покриттям, яка проявляє антикорозійні властивості. У таких способах стадія видалення заліза з ванни для попередньої обробки, коли ванна вилучена з технологічного процесу, включає, або в деяких випадках по суті складається з: (а) зменшення величини pH ванни попередньої обробки принаймні на 0,2; (б) додавання фосфат-іонів у ванну попередньої обробки зі стадії (а); (с) додавання окислювального агента у ванну попередньої обробки зі стадії (б); та (d) збільшення pH ванни попередньої обробки зі стадії (с) принаймні на 0,2. Використовуваний тут термін «антикорозійні властивості» стосується експериментального дослідження та вимірювань, які стосуються кількісної оцінки запобігання корозії металевої підкладки, здійснюваних шляхом проведення випробувань так, як описано в стандарті ASTM B117 (випробування в сольовому

тумані). У цих випробуваннях покриття підкладку скрайбують ріжучим інструментом (формують надрізи), щоб підкладку з оголеним металом піддати випробуванням відповідно до стандарту ASTM D 1654-92. Скрайбовану підкладку поміщають у камеру для проведення випробувань, де на підкладку безперервно розпилюють водний розчин солі. У камері підтримують постійну

5 температуру. Підкладку з нанесеним покриттям піддають дії умов сольового туману протягом певного періоду часу, наприклад, 250, 500 або 1.000 годин. Після зазначеного впливу сольового туману покриття підкладку видаляють з камери для випробувань та оцінюють ступінь корозії уздовж надрізу. Корозію оцінюють за «дефектом скрайбу», який визначають як загальну відстань, виміряну в міліметрах на яку поширюється корозія в напрямку поперек надрізу. Коли

10 говорять, що підкладка «демонструє антикорозійні властивості», це означає, що дефект надрізу на підкладці з чорного металу становить не більше 3 мм після випробувань, проведених відповідно до стандарту ASTM B117 протягом 500 годин в умовах сольового туману у випадку, коли підкладку покривають порошковою фарбою з поліефірної смоли, яка поставляється на

15 ринок компанією PPG Industries, Inc. під найменуванням PCT79111 відповідно до інструкцій виробника.

Винахід ілюструється нижченаведеними прикладами, які не слід розглядати як обмеження винаходу деталями цих прикладів. У прикладах, а також у всьому описі всі частини та відсотки вказані масовими, якщо не обумовлено інше.

#### Приклади

##### Приклад 1

В одному експерименті п'ять чистих сталевих пластин поміщали у водний розчин, який має величину pH приблизно 1,8-2,4, і який містить фторцирконієву кислоту та фосфорну кислоту (90 ч/млн Zr та 10 ч/млн  $\text{PO}_4^{-3}$ ). Після підвищення вмісту двовалентного заліза приблизно до 30 ч/млн пластини були видалені з прозорого розчину і розчин був розділений на частини об'ємом

25 в один галон (3,78 літра).

Перший галон був додатково поділений (підрозділений) на частини по 700 мл, до яких була додана (75 мас.%) фосфорна кислота для одержання в результаті ряду ванн з вмістом фосфат-іонів 10, 25, 50, 75 та 100 ч/млн. Такі самі послідовності рівнів фосфатів були повторені для цирконію з вмістом 125, 150 та 200 ч/млн.

Величина pH у всіх зразках ванн була встановлена рівної 5,0. Ці ванни, які містять 30 ч/млн двовалентного заліза та різні кількості цирконію та фосфат-іонів, були залишені для витримання в стані спокою протягом двох днів. Після закінчення двох днів було зроблено опис зовнішнього вигляду окремих ванн. Результати, які узагальнені в таблиці 1 нижче, показують, що в цьому прикладі цирконієва ванна, яка містить 30 ч/млн загального заліза, буде змінювати зовнішній вигляд (колір) від коричневого до білого у присутності фосфат-іонів в інтервалі від 25 до 50 ч/млн. Коричневий колір ванни свідчить про утворення оксиду заліза або оксигідроксиду заліза.

30

Матриця отриманих результатів показала, що всі ванни, які містять 10 ч/млн  $\text{PO}_4^{-3}$ , мали однаковою мірою забарвлену іржею воду і, переважно, коричневий осад, причому безвідносно до вмісту Zr. У подальших ваннах зі світлим забарвленням концентрація  $\text{PO}_4^{-3}$  становила 25 ч/млн і, крім того, осад мав більш світле забарвлення. Всі ванни з концентрацією  $\text{PO}_4^{-3}$ , яка становила 50 ч/млн, майже не мали забарвлення та містили осад зі структурою, подібною кристалічній, який був ледь помітно білий з сіруватим відтінком. Ванни з концентрацією  $\text{PO}_4^{-3}$  75 та 100 ч/млн всі були безбарвними та містили білий кристалічний осад. Білий осад являв собою

35

45 фосфат заліза, часто з незначними кількостями з'єднань цирконію.

Цей приклад показує, що масове співвідношення фосфату та двовалентного заліза, яке становить принаймні 1:1, наприклад принаймні 1,2:1, зокрема, від 1 до 1,8:1, є по суті достатнім для запобігання утворення нерозчинної іржі у ванні попередньої обробки, яка містить метал Групи IIIB та/або IVB, при її використанні для обробки підкладки з чорного металу.

50

Таблиця 1

Цирконій, ч/млн	Фосфат, ч/млн	Зовнішній вигляд осаду	Загальний вміст заліза, ч/млн	pH
90	10	Коричневий	30	5,0
90	25	Коричневий	30	5,0
90	50	Білий	30	5,0
90	75	Білий	30	5,0
90	100	Білий	30	5,0
125	10	Коричневий	30	5,0
125	25	Коричневий	30	5,0
125	50	Білий	30	5,0
125	75	Білий	30	5,0
125	100	Білий	30	5,0
150	10	Коричневий	30	5,0
150	25	Коричневий	30	5,0
150	50	Білий	30	5,0
150	75	Білий	30	5,0
150	100	Білий	30	5,0
200	10	Коричневий	30	5,0
200	25	Коричневий	30	5,0
200	50	Білий	30	5,0
200	75	Білий	30	5,0
200	100	Білий	30	5,0

## Приклад 2

- 5 Сталеві пластини були очищені за допомогою звичайного лужного розчину, двічі промиті водопровідною водою, оброблені в ваннах, які містять цирконій з концентрацією в інтервалі від 10 до 150 ч/млн та фосфат з концентрацією від 10 до 100 ч/млн та потім послідовно промиті водопровідною водою. Оброблені сталеві пластини були пофарбовані шляхом електроосадження покриття з катіонної епоксидної смоли P590 або покриття з порошкового матеріалу, який містить тригліцидилізоціанурат та поліефір - PCT79111. Обидві зазначені
- 10 композиції покриття поставляються на ринок компанією PPG Industries Inc. Корозійні властивості визначали, піддаючи панелі, пофарбовані та оброблені з використанням цирконію, впливу туману з нейтральної солі, відповідно до стандарту ASTM B117, протягом періодів часу, наведених у таблиці 2. У результаті була отримана прийнятна антикорозійна характеристика електроосадження покриття з катіонної епоксидної смоли при впливі туману з нейтральної солі
- 15 в цьому досліді протягом 1.000 годин, а саме, 4,0-5,0 мм, яка визначається як 1/2 ширини зони поширення корозії в напрямку поперек надрізу. Прийнятна характеристика покриття з порошкового матеріалу, який містить тригліцидилізоціанурат (TGIC) та поліефір, при впливі туману з нейтральної солі в цьому досліді протягом 500 годин становила 2,0-3,0 мм (також визначена як 1/2 ширини зони поширення корозії в напрямку поперек надрізу). Наведені нижче
- 20 дані показують, що прийнятні антикорозійні характеристики можуть бути одержані, коли у ванну для обробки, яка містить цирконій, додають фосфат-іони. Як показано в прикладі 1, при низькій концентрації фосфат-іонів ванна для обробки набуває коричневого кольору, що вказує на присутність оксиду заліза або оксигідроксида заліза.

Таблиця 2

Номер експерименту	PO <sub>4</sub>	Zr	pH	Fe, ч/млн	1/2 ширини зони розповсюдження корозії у напрямку попере́к надрізу, мм		Колір відпрацьованої ванни
					P590 1128 год.	PCT79111 500 год.	
1	10	10	5,0	10	9,0	н/о	Коричневий
2	10	150	5,0	10	3,7	1,75	Коричневий
3	55	80	5,0	10	2,9	2,8	Білий
4	100	80	5,0	10	4,4	2,7	Білий
5	100	150	5,0	10	3,1	2,35	Білий

## Приклад 3

Був приготований розчин для попередньої обробки, в який додавали зростаючі кількості гексафторцирконієвої кислоти. Перед нанесенням покриття на пластини з холоднокатаної сталі величина pH ванни була доведена до 4,7. Пластини, одержані з ACT Labs (Hillsdale, MI), спочатку були піддані струменевому чищенню в лужному розчині (розчин PPG Industries ChemKleen 611L, концентрація 2% та температура 140-150 °F) та потім двічі, перед направленням в зону попередньої обробки, була проведена промивка. У ванні, яка містить цирконій, був нанесений шар покриття, на сталеві пластини протягом 60 секунд при тиску 9 фунтів/дюйм<sup>2</sup>. Потім пластини були промиті водопровідною водою і, нарешті, деіонізованою водою перед здійсненням стадії сушки інфрачервоним випромінюванням.

Зразки у вигляді пластин були одержані при концентраціях цирконію у ванні, які складали 0, 10, 15, 20, 50 та 80 ч/млн. Ділянки кожної пластини були піддані аналізу за допомогою XPS (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія) для визначення в покриттях товщини шару цирконію. Визначали товщину, в нанометрах, шару цирконію, при якій на кривій графічної залежності відбувався зворотній перехід вниз до рівня 10 атомних відсотків. Отримана в результаті таблиця товщин була представлена у вигляді графічної залежності товщини від концентрації цирконію у ванні, представленої на Фіг. 1.

На три пластини однієї й тієї ж самої партії було нанесено аніонне акрилове електроосажене покриття, яке поставляється на ринок компанією PPG Industries, Inc. під торговим найменуванням Powercron 395, при кожному рівні концентрації перед проведенням корозійних випробувань згідно стандартам ASTM B117 та D1654-92. Результати випробувань представлені на Фіг. 2. Ці результати підтверджують, що досягається хороший ступінь захисту від корозії, що співпадає з досягненням мінімальної товщини, тобто для ванни, яка містить 20 ч/млн цирконію.

## Приклад 4

На практиці ванни, які в значній мірі забруднені іржею, є непрозорими, коричнево-червоними з попереднім зовнішнім виглядом напівпрозорих розчинів оранжевого кольору, що вказує на початкове перетворення нерозчинних комплексів тривалентного заліза. В одному досліді сталеві пластини були обприскані десятима галонами композиції ванни з низькою величиною pH (приблизно 2,7), яка містила 100 ч/млн цирконію, протягом декількох годин до досягнення загального вмісту заліза 50 ч/млн. Вміст двовалентного заліза становив приблизно 40 ч/млн. Хоча ванна містила 10 ч/млн розчинних іонів тривалентного заліза, вона була прозорою та безбарвною. Велика проба була розділена на частини, в які додали фосфат у зростаючій концентрації для визначення такої концентрації, яка може запобігти початковому знебарвленню ванни після збільшення pH до 5. Для контрольної проби без фосфату концентрація тривалентного заліза збільшилася до 24 ч/млн саме перед початком зміни кольору. Результати цього експерименту відображені в таблиці 3.

Таблиця 3

PO <sub>4</sub> , ч/млн	рН ванни наступного дня	Початкове рН = 5, прозора ванна, концентрація тривалентного заліза ~ 24 ч/млн	
		Колір ванни наступного дня	Колір осаду
0	3,94	світло-оранжевий	оранжево-коричневий
5	3,98	світло-оранжевий	оранжево-коричневий
10	4,04	слабо-оранжевий	Оранжевий
15	4,15	слабо-оранжевий	Оранжевий
20	4,24	слабо-оранжевий	Оранжевий
25	4,38	слабо-оранжевий	світло-оранжевий
35	4,48	оранжево-білий	світло-оранжевий
45	4,54	світло-жовтий	оранжево-білий
55	4,54	Сильно світло-жовтий	білий, з оранжевим відтінком

Зі збільшенням вмісту PO<sub>4</sub> зміна кольору відбувається більш тривалий час і не була такою інтенсивною, як у випадку витримування при нульовому рівні фосфату. Крім того, після закінчення однієї ночі зберігання величина рН знижувалася до рівнів, показаних в таблиці, засвідчуючи про завершення стадій окислення та випадання осаду. Величина рН знижувалася в меншій мірі зі збільшенням кількості використовуваного фосфату. Після досягнення певного рівня вмісту фосфату рН залишалося постійним, показуючи надлишок по відношенню до кількості, необхідної для тривалентного заліза. Після закінчення двох днів якість осаду було явно вираженою, як-то зазначено в таблиці 3. При відсутності в системі достатньої кількості фосфату осад формується у вигляді пластівчастого коричневого оксиду, в результаті чого відбувається значне зниження рН. У разі достатньої кількості фосфату осад був білого кольору та мав густину, яка сприяла видаленню заліза, перш ніж він міг бути переміщений далі по ходу технологічного процесу.

Крім того, проводили контрольні вимірювання вмісту цирконію для визначення впливу будь-якої надмірної кількості фосфату. Фіг. 3 показує, що хоча в системі було витрачено деяку кількість цирконію, втрати не були суттєвими. Коли фосфат перетворює розчинний комплекс тривалентного заліза в нерозчинний фосфат заліза, точку відповідної еквівалентної добавки фосфату до тривалентного заліза можна визначити на пологій ділянці графіка для рН. Це відбувалося приблизно при концентрації фосфату 35-40 ч/млн для концентрації тривалентного заліза 24 ч/млн.

Так, в працюючій ванні тільки лише 25-35 ч/млн фосфату на 24 ч/млн тривалентного заліза може бути достатнім, щоб стримувати розвиток червонувато-коричневою ванни лише при незначній витраті цирконію. Термін експлуатації ванни для цього прикладу може бути значно більш тривалим, ніж зазвичай спостерігається у порівняльних промислових ваннах також на основі металу Групи IIIB та/або IVB, але не містять фосфат-іони. Співвідношення фосфату та тривалентного заліза знаходиться в інтервалі від 1:1 до 1,8:1 по масі. При більш високих співвідношеннях може починатися витрачання занадто великої кількості цирконію.

#### Приклад 5

Концентрат, який містить залізо, був отриманий шляхом підвішування чистих сталевих пластин протягом двох днів в розчині гексафторцирконієвої кислоти в деіонізованій воді, який не містить фосфату. Кінцева концентрація двовалентного заліза становила приблизно 900 ч/млн, а концентрація тривалентного заліза - 33 ч/млн. Зазначена концентрація потім була розбавлена водопровідною водою для одержання приблизно 20 ч/млн двовалентного заліза та 3 ч/млн тривалентного заліза. Різні кількості фосфорної кислоти були додані з подальшою достатньою кількістю перекису водню для перетворення всього двовалентного заліза у тривалентне залізо. Потім для кожної ванни величина рН була встановлена на рівні 4,7. Після витримки в стані спокою протягом одного дня було проведено аналіз ванн для визначення концентрації фосфату та цирконію. Результати графічно представлені на Фіг. 4. Як видно, приблизно 30 ч/млн фосфату може бути достатнім для видалення 20 ч/млн двовалентного заліза при збереженні в розчині більшої з 65 ч/млн частини цирконію.

#### Приклад 6

Приклад 6 був здійснений для того, щоб наочно показати можливість видалення тривалентного заліза (Fe<sup>3+</sup>) з ванни попередньої обробки. Був приготований вихідний (базовий) розчин з трьох літрів водопровідної води та 1,2 г розчину гексафторцирконієвої кислоти (45%).

Вихідний розчин мав заданий рівень вмісту Zr - 85 ч/млн. Для цього було додано 0,28 мл сульфату тривалентного заліза (50% розчин) та отримано вихідний розчин, який містив 20 ч/млн іонів тривалентного заліза. Вихідний розчин мав величину pH рівну 2,9.

Вихідний розчин був розділений на Ванни A-D, кожна з яких містила 900 мл вихідного розчину. Як більш докладно описано нижче, в цьому прикладі для вимірювання концентрації двовалентного заліза ( $\text{Fe}^{+2}$ ) та загальної концентрації заліза в різні моменти часу був використаний вимірювач концентрації фірми HACH. За необхідності одержання даних по концентрації тривалентного заліза ( $\text{Fe}^{+3}$ ) в конкретній ванні концентрацію тривалентного заліза розраховували як різницю між загальною концентрацією заліза та концентрацією двовалентного заліза. У розглянутому Прикладі 6 жодна з Ванн A-D при вимірюванні у будь-який момент часу не містила будь-якої кількості двовалентного заліза ( $\text{Fe}^{+2}$ ).

Ванна A служила як контрольна, з якою порівнювали концентрації тривалентного заліза ( $\text{Fe}^{+3}$ ) та загальні концентрації заліза (ч/млн) в Ваннах B, C та D (оброблених так, як описано нижче).

У контрольну Ванну A для одержання результируючої величини pH рівної 3,4 як джерело лужності було додано 0,1 г лужного розчину Chemfil Buffer, який поставляється на ринок компанією PPG Industries, Inc. Як показано на Фіг. 5, концентрація (ч/млн) тривалентного заліза ( $\text{Fe}^{+3}$ ) у Ванні A становила приблизно 18,6 ч/млн в період проведення експерименту який тривав 72 години. У Ванні A спостерігався ледь помітний осад, який утворився, і який мав забарвлення іржі. Ці дані підтверджують, що тривалентне залізо ( $\text{Fe}^{+3}$ ) є вкрай стабільним при величинах pH приблизно рівних 3,4.

У 900 мг вихідного розчину у Ванну B було додано 0,5 г розчину Chemfil Buffer для збільшення pH цієї ванни до 4,8. Зазначена величина pH знаходилася в межах типового робочого діапазону для ванни попередньої обробки, який містить описану тут композицію. Як показано на Фіг. 5, концентрація тривалентного заліза ( $\text{Fe}^{+3}$ ) у Ванні B знизилася від вихідної концентрації, приблизно рівної 21 ч/млн, до концентрації приблизно 2 ч/млн протягом 2 годин після збільшення pH у ванні попередньої обробки до 4,8. Ці дані показують, що більша частина розчинного тривалентного заліза була перетворена на іржу або оксид заліза, який не розчиняється у композиції для попередньої обробки. Осад кольору іржі був видимим у Ванні B протягом 2 годин після збільшення pH.

До вихідного розчину Ванни C об'ємом 900 мл було додано 0,09 г розчину мононатрійфосфату, як добавку Zircobond Additive P, яка поставляється компанією PPG Industries, Inc., Euclid, OH (45 мас.%). Ванна C містила фосфат з концентрацією 14 ч/млн та мала величину pH рівну 2,9, яка зберігалася протягом 72 годин під час проведення експерименту. Як показано на Фіг. 5, концентрація тривалентного заліза ( $\text{Fe}^{+3}$ ) у Ванні C зменшилася від приблизно 18 ч/млн до приблизно 12 ч/млн в перші 2 години експерименту та потім продовжувала поступово знижуватися протягом 72 годин експерименту до кінцевої концентрації, яка становила 7 ч/млн. У перші години проведення експерименту у Ванні C був видний осад білого кольору, а в кінці експерименту утворився осад трохи рудувато-коричневий, засвідчуючи про те, що у разі величини pH нижче нормального робочого рівня видалення тривалентного заліза було поступовим та неповним.

До 900 мл вихідного розчину Ванни D було додано 0,09 г розчину мононатрійфосфату (45 мас.%) як добавка Zircobond Additive P, яка поставляється компанією PPG Industries, Inc., Euclid, OH. Ванна D містила фосфат з концентрацією 34 ч/млн. Як показано на Фіг. 5, концентрація тривалентного заліза ( $\text{Fe}^{+3}$ ) у Ванні D була рівною 20 ч/млн. Для збільшення pH до 4,75 у Ванну D було додано 0,5 г розчину Chemfil Buffer, та зазначена Ванна миттєво ставала каламутною. Після створення умов для осадження кристалів проба з ванни була профільтрована через шприцевий фільтр з розміром пор 5 мкм, та отриманий фільтрат був підданий контрольному вимірюванню для визначення загальної концентрації заліза. Концентрація тривалентного заліза у Ванні D становила 2 ч/млн, а через 2 години (по завершенні експерименту) - 1,9 ч/млн. Ванна була прозорою з невеликою кількістю осаду білого кольору.

Дані прикладу 6 показують, що додавання фосфату у ванну попередньої обробки забезпечує видалення значної частини тривалентного заліза при низькій величині pH та по суті всього тривалентного заліза за більш короткий період часу після збільшення pH знову до робочого інтервалу. Ці дані підтверджують, що тривалентне залізо може бути видалено з ванни попередньої обробки, якщо ванна вилучена з технологічної лінії.

#### Приклад 7

Дані, представлені на Фіг. 5 та описані в прикладі 6, показують, що тривалентне залізо було видалено з ванни попередньої обробки шляхом додавання фосфату у ванну попередньої обробки при низькому pH. Однак на практиці ванни попередньої обробки, які були використані

для обробки підкладки, містять двовалентне залізо, яке підлягає перетворенню в тривалентне залізо з його подальшим видаленням з ванни. Приклад 7 та одержані дані, представлені в таблиці 4 та описані тут, показують, що додавання окислювального агента у ванну попередньої обробки покращує видалення заліза, яке спочатку знаходилося у вигляді двовалентного заліза.

5 Був приготований вихідний (базовий) розчин з трьох літрів водопровідної води та 1,2 г розчину гексафторцирконієвої кислоти (45%). Вихідний розчин мав заданий рівень концентрації Zr - 85 ч/млн. Для одержання вихідного розчину, який містить 20 ч/млн іонів тривалентного заліза та 23 ч/млн загальної кількості заліза, було додано 0,32 мл гептагідрату сульфату заліза. Вихідний розчин мав величину рН рівну 3,1.

10 Вихідний розчин був розділений на Ванни Е-Г, кожна з яких містила 900 мл вихідного розчину. Ванна Е служила як контрольна, з якою порівнювали концентрації двовалентного заліза ( $\text{Fe}^{+2}$ ) та загальні концентрації заліза (ч/млн) у Ваннах F та G (оброблених так, як описано нижче). Використовуючи вимірювач концентрації фірми HACH, безперервно контролювали концентрації двовалентного заліза в кожній Ванні з періодичними інтервалами часу протягом 15 годин проведення експериментів.

Ванна Е служила як контрольна та мала вихідну величину рН рівну 3,1. У вказану ванну було додано декілька крапель розчину Chemfil Buffer для збільшення величини рН до 3,5, яка, як видно з таблиці 4, залишалася стабільною в продовж експерименту. Крім того, як показано в Таблиці 4, загальна концентрація заліза (ч/млн) у ванні Е падає від початкової величини 22,8 20 ч/млн до 22,1 ч/млн в кінці експерименту, який тривав 44 години. Концентрація двовалентного заліза ( $\text{Fe}^{+2}$ ) спочатку складала 19,8 ч/млн та падала до 15,7 ч/млн в кінці експерименту, який тривав 44 години. У продовження експерименту ванна залишалася прозорою не набуваючи червоного кольору. Ці дані показують, що все залізо у ванні залишалось у розчині у вигляді двовалентного заліза, та мало місце лише незначне перетворення двовалентного заліза в 25 тривалентне залізо. Одержані дані показують, що при низькому рН (тобто величина рН становить менше робочого рН) має місце лише мінімальне перетворення двовалентного заліза в тривалентне залізо.

0,093 г моноватрийфосфату (розчин 45%) було додано в Ванну F для одержання розчину, в якому міститься 43 ч/млн фосфату і співвідношення  $\text{PO}_4$  та загальної кількості заліза становить 30 приблизно 1,8:1. Потім в цю ванну було додано 0,5 г розчину Chemfil Buffer для одержання рН = 4,7. Величина рН у Ванні F була трохи зменшена під час проведення експерименту, та через 44 години становила 4,38. Як показує таблиця 4, загальна концентрація заліза у Ванні F була зменшена від початкового значення 22,8 ч/млн до 18,5 ч/млн за 30 хвилин та становила 14,7 35 ч/млн наприкінці проведення експерименту тривалістю 44 години. Концентрація двовалентного заліза спочатку була рівною 19,8 ч/млн, і зменшувалася до 17,2 ч/млн за 30 хвилин, та становила 12,4 ч/млн в кінці експерименту тривалістю 44 години. У ванні протягом експерименту утворилася деяка кількість білого осаду, що вказувало на утворення фосфату двовалентного заліза. Ці дані показують, що додавання фосфату з подальшим збільшенням рН до величини в інтервалі від 4,38 до 4,7 дозволяє видалити тільки деяку кількість розчинного 40 заліза у вигляді фосфату тривалентного заліза, оскільки, безвідносно до будь-якої конкретної теорії, окислення двовалентного заліза за рахунок лише підвищення рН було відносно повільним та обмеженим величиною рН, відповідною рівноважному стану.

Як видно з таблиці 4, Ванна G спочатку має рН = 3,10, загальну концентрацію заліза 22,8 ч/млн та концентрацію двовалентного заліза 19,8 ч/млн. Безпосередньо перед додаванням 0,32 45 г пероксиду водню (концентрація розчину - 3 мас.%) було додано 0,1 г моноватрийфосфату (розчин 45%). Через 15 хвилин після додавання пероксиду водню загальна концентрація заліза була зменшена до 10,2 ч/млн, концентрація двовалентного заліза була зменшена до 0,4 ч/млн та величина рН становила 2,6. У ванні утворилася деяка кількість білого осаду, що вказувало на часткове утворення фосфатного комплексу заліза. Потім рН ванни збільшували до 4,7 шляхом 50 додавання 0,6 г розчину Chemfil Buffer, та протягом 15 хвилин після цього (тобто через 46 хвилин після початку експерименту) майже все залізо було видалено, при цьому загальна концентрація заліза становила 5 ч/млн та концентрація двовалентного заліза становила 0,1 ч/млн. В кінці цього експерименту (тобто через 44 години після початку) рН ванни було рівним 4,62, загальна концентрація заліза становила 0,24 ч/млн, а концентрація двовалентного заліза - 55 0,02 ч/млн. Ці дані показують, що додавання фосфату та пероксиду водню у ванну значно покращувало видалення заліза з ванни при робочій величині рН.



Таблиця 4

Ванна	Період часу, що минув (год:хв)	pH	Двовалентне залізо ( $\text{Fe}^{+2}$ ), ч/млн	Загальна концентрація заліза (ч/млн)	Примітка
Е		3,1	19,8	22,8	
Е	0:00	3,5	18,3	23,2	Додано лужний буфер
Е	44:00	3,54	15,7	22,1	Прозора ванна
Ф		3,12	19,8	22,8	+Zircobond ADDP
Ф	0:00	4,7	19,8	22,8	Додано лужний буфер
Ф	0:30	4,7	17,2	18,5	
Ф	43:40	4,38	12,4	14,7	Осад білого кольору у незначній кількості
Г	0:00	3,10	19,8	22,8	Zircobond ADDP+пероксид водню
Г	0:15	2,6	0,4	10,2	
Г	0:31	4,7	Не вимірювали	Не вимірювали	Додано лужний буфер; ванна набула матово-білого забарвлення
Г	0:46	4,7	0,1	5,0	
Г	44:00	4,62	0,02	0,24	Утворився осад білого кольору

## Приклад 8

У цьому Прикладі функціонуюча ванна попередньої обробки була одержана шляхом додавання 3,60 г гексафторцирконієвої кислоти до трьох літрів води для одержання розчину, який містить 240 ч/млн цирконію. Було додано кількість розчину Chemfil Buffer достатню для збільшення pH розчину до 4,5. Для одержання 20 ч/млн двовалентного заліза було додано 0,31 г гептагідрату сульфату заліза. Щоб запобігти утворенню частинок іржі, приблизно 14 крапель гексафторцирконієвої кислоти було безпосередньо додано для зменшення величини pH до 3,3. Ванна була прозорою. За допомогою вимірювача фірми HACH була виміряна загальна концентрація заліза, складова 23,2 ч/млн, при цьому концентрація двовалентного заліза була рівною 19,5 ч/млн.

У ванну був доданий фосфат так, що молярне співвідношення фосфату до загальної концентрації заліза, яке підлягало осадженню, приблизно було рівним 1:1 (або масове відношення становило 1,8:1). У цю ванну було додано 41,5 ч/млн фосфату з 0,175 г розчину фосфорної кислоти (75 мас.%) Так, що надлишок становив приблизно 8-9 ч/млн. Після змішування протягом 1 хв. було додано 1,27 г розчину пероксиду водню (3 мас.%), виходячи з молярного відношення 1:1 до двовалентного заліза (з невеликим надлишком). Двовалентне залізо було перетворено в тривалентне залізо менш ніж через 1 хв.

Для осадження всього тривалентного заліза у вигляді фосфату тривалентного заліза (III) pH ванни було збільшено до 4,75 за рахунок додавання по краплях розчину Chemfil Buffer. Якщо збільшення pH відбувалося занадто швидко, деяка кількість нерозчинного оксиду тривалентного заліза (III) у вигляді іржі могла утворитися замість фосфату двовалентного заліза (II). Зі збільшенням pH у ванні відбувається біле помутніння, яке, зрештою, стає пластівцями, і повністю осідає протягом 10 хвилин з одержанням прозорою ванни. Отриманий кінцевий розчин містив 0,2 ч/млн загального заліза при відсутності помітної концентрації двовалентного заліза. Концентрація залишкового фосфату становила 8,5 ч/млн, що відповідає розрахункам масового балансу.

Фахівцям у цій галузі техніки зрозуміло, що в описаних вище втіленнях можуть бути проведені зміни без виходу за рамки ідеї винаходу. Слід брати до уваги, що цей винахід не обмежений конкретними описаними вище втіленнями, але охоплює модифікації, які знаходяться в межах об'єму та сутності винаходу, який визначаються прикладеною формулою винаходу.

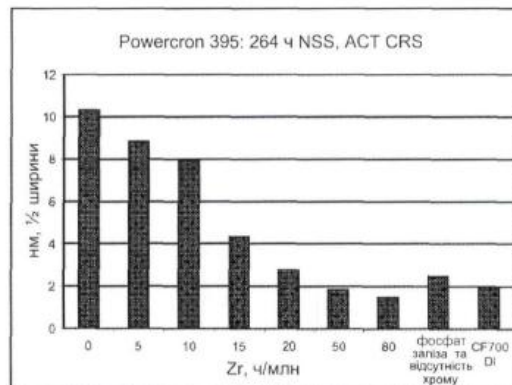
## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб видалення заліза з ванни попередньої обробки, яка містить композицію для попередньої обробки, що містить метал Групи IIIB та/або Групи IVB, в якому:

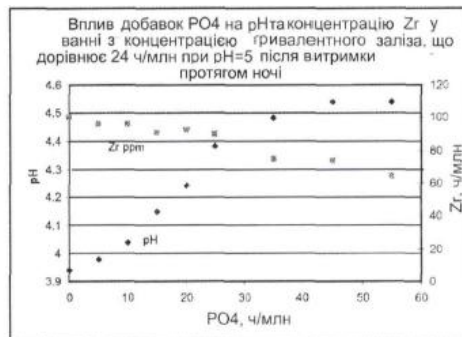
- (a) зменшують рН зазначеної ванни попередньої обробки принаймні на 0,2,  
 (b) додають фосфат-іони в зазначену ванну попередньої обробки зі стадії (a) і,  
 (c) збільшують рН зазначеної ванни попередньої обробки зі стадії (b) принаймні на 0,2, причому вказаний спосіб здійснюють у відсутності виробу, який підлягає покриттю зазначеною композицією для попередньої обробки.
- 5 2. Спосіб за п. 1, в якому рН зазначеної ванни попередньої обробки зменшують принаймні на 1,0.
3. Спосіб за п. 1, в якому зазначене зменшення рН включає додавання кислоти в зазначену ванну попередньої обробки.
- 10 4. Спосіб за п. 3, в якому зазначену кислоту вибирають з кислот, які містять фтор та метал Групи IVB, фосфорної кислоти, сірчаної кислоти, сульфамінової кислоти, азотної кислоти та їх сумішей.
5. Спосіб за п. 3, в якому зазначена кислота являє собою гексафторцирконієву кислоту.
- 15 6. Спосіб за п. 1, в якому джерело зазначених фосфат-іонів містить ортофосфати лужних металів, ортофосфати амонію та їх суміші.
7. Спосіб за п. 1, в якому джерело зазначених фосфат-іонів містить моноватрийфосфат.
8. Спосіб за п. 1, в якому зазначена ванна попередньої обробки на стадії (c) по суті вільна від заліза.
9. Спосіб за п. 1, в якому у зазначену ванну попередньої обробки на стадії (b) додатково
- 20 додають окислювальний агент.
10. Спосіб за п. 9, в якому зазначений окислювальний агент містить пероксидні сполуки.
11. Спосіб за п. 1, в якому зазначену ванну попередньої обробки зі стадії (c) додатково піддають фільтруванню.
12. Спосіб за п. 1, в якому зазначений метал Групи IIIB та/або Групи IVB являє собою цирконій.
- 25 13. Спосіб за п. 1, в якому зазначена композиція для попередньої обробки додатково містить фосфат-іони.
14. Спосіб видалення заліза з ванни попередньої обробки, яка містить композицію для попередньої обробки, що містить метал Групи IIIB та/або Групи IVB, в якому:
- 30 (a) додають кислоту в зазначену ванну попередньої обробки для зменшення рН зазначеної композиції для попередньої обробки до величини менше 4,0,  
 (b) додають фосфат-іони в зазначену ванну попередньої обробки зі стадії (a), і  
 (c) збільшують рН зазначеної ванни попередньої обробки зі стадії (b) до 4-5,5, причому вказаний спосіб здійснюють у відсутності виробу, який підлягає покриттю зазначеною композицією для попередньої обробки
- 35 15. Спосіб за п. 14, в якому зазначена кислота являє собою гексафторцирконієву кислоту.
16. Спосіб за п. 14, в якому джерело зазначених фосфат-іонів являє собою моноватрийфосфат.
17. Спосіб за п. 14, в якому у вказану ванну попередньої обробки на стадії (b) додатково додають окислювальний агент.
18. Спосіб за п. 17, в якому зазначений окислювальний агент містить пероксидні сполуки.
- 40 19. Спосіб за п. 14, в якому зазначену ванну попередньої обробки зі стадії (c) додатково піддають фільтруванню.
20. Спосіб за п. 14, в якому зазначена композиція для попередньої обробки у вказаній ванні попередньої обробки після стадії (c) має масове співвідношення фосфату і іонів тривалентного заліза в інтервалі від 1:1 до 1,7:1 масових частин.
- 45 21. Спосіб за п. 14, в якому зазначена композиція для попередньої обробки додатково містить фосфат-іони.



Фіг. 1



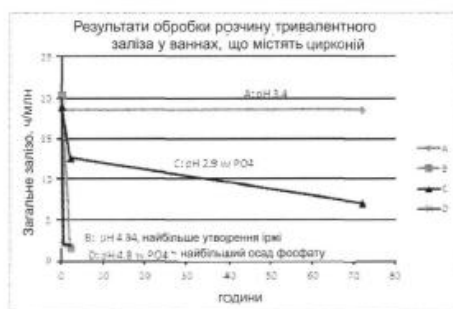
Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5

---

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601