

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.06.29

(51) Int. Cl. *C03C 3/066* (2006.01)
C03C 8/08 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.07.20

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ СО СТЕКЛОВИДНЫМ ЭМАЛЕВЫМ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ, НЕ СОДЕРЖАЩИМ Co В Ni, И ГРУНТОВОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЭТОГО

(31) 2015222

(32) 2015.07.24

(33) NL

(86) PCT/EP2016/067293

(87) WO 2017/016952 2017.02.02

(71) Заявитель:

**ОНДЕРЗУКСЕНТРУМ ВОР
АНВЕНДИНГ ВАН СТАЛ Н.В. (ВЕ)**

(72) Изобретатель:

Де Стрикер Йост Реми Маргюзритте,
Лево Марк Анри Андре, Кнокарт
Пьер Клод Виктор (ВЕ)

(74) Представитель:

Новоселова С.В., Хмара М.В.,
Липатова И.И., Дощечкина В.В.,
Ильмер Е.Г., Пантелеев А.С., Осипов
К.В. (RU)

(57) Способ получения стальной подложки с металлическим покрытием, снабженной покрытием из грунтовочной композиции, включающий нанесение слоя грунтовочной композиции на стальную подложку с металлическим покрытием, где грунтовочная композиция включает в себя основные компоненты, выбранные из группы, состоящей из CuO , K_2O , Li_2O , Na_2O , CeO_2 и ZnO ; компоненты с промежуточной кислотностью, выбранные из группы, состоящей из Al_2O_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 и Fe_2O_3 ; кислотные компоненты, выбранные из группы, состоящей из MnO_2 , MoO_3 , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 и ZrO_2 ; где все мас.% приведены в расчете на общее количество грунтовочной композиции, и где общая сумма количеств, исключая примеси, после нормализации составляет 100 мас.%, причем все компоненты представлены в виде оксидов, где сумма количеств $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 16,7 до 48,6 мас.%.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ СО СТЕКЛОВИДНЫМ ЭМАЛЕВЫМ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ, НЕ СОДЕРЖАЩИМ Co и Ni, И ГРУНТОВОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЭТОГО

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

5 Изобретение относится к способу обеспечения имеющей металлическое покрытие стальной подложки покрытием из грунтовочной композиции, являющейся грунтовкой, по существу не содержащей Co и Ni, для стекловидного эмалевого покрытия. Грунтовое покрытие особенно подходит для изделий, имеющих эмалевое многослойное покрытие, включающее один или более грунтовочный слой и один
10 или более покрывной слой, нанесенные на стальную подложку с металлическим покрытием. Изобретение также относится к эмалированным изделиям и изделиям перед эмалировкой, т.е. промежуточным изделиям, снабженным грунтовочной композицией и/или покрывной композицией, которые еще предстоит подвергнуть (конечной) стадии стеклования.

15 ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Эмали представляют собой сложные композиции оксидного стекла, называемые эмалевыми или стеклянными фриттами, их получают плавлением минералов с последующим охлаждением расплава. Продукт измельчают и наносят в виде порошка или суспензии на металлическую поверхность. Стадия стеклования,
20 выполняемая при высоких температурах, обеспечивает образование стеклянной пленки и соединение стекла с металлом. Обычно эмали содержат один или более стеклообразующий оксид, например, оксиды, выбранные из одного или более из следующих: P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , B_2O_3 , Cr_2O_3 и ZnO ; один или более модифицирующий стекло оксид, например K_2O , Li_2O и/или Na_2O и другие оксиды.
25 Состав обычно подбирают таким образом, чтобы эвтектическая температура (минимальная температура плавления смеси) была приблизительно на от 150 до 200°C ниже температурного интервала стеклования. Таким образом, эмаль или стеклянные фритты отличаются от минеральных пигментов и минеральных наполнителей, которые также могут быть основаны на оксидах, но не участвуют в
30 эвтектике (например, наполнители и пигменты в большинстве случаев представляют собой оксиды в кристаллизованной форме). Соединение стекла с металлом обычно получают за счет использования в составе стекла специфических ингредиентов. В случае стали общепринятыми так называемыми связующими оксидами являются, главным образом, CoO и NiO . Их применение в Европе в

скором времени будет ограничено процессом REACH (англ. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – регистрация, оценка, санкционирование и ограничение химических веществ), поэтому существует потребность в альтернативных композициях.

5 Стекловидные эмалевые покрытия широко применяются на стальных объектах (предметах) для защиты стального объекта от воздействия различных органических и неорганических химических веществ. Также известно, что
10 стекловидные эмалевые покрытия являются коррозионностойкими, термостойкими и стойкими к механическим повреждениям. Стекловидные эмалевые покрытия
15 доступны в широком диапазоне расцветок и, таким образом, благодаря их эстетическим свойствам могут применяться, например, для декорирования или в архитектурных сооружениях. Покрытия, как правило, являются гладкими и обычно
20 легко наносятся на стальной объект. Стекловидные эмалевые покрытия могут легко очищаться и, как известно, являются достаточно долговечными. Объекты, на
25 которые наносят стекловидные эмалевые покрытия, включают крупную бытовую технику и бытовые электроприборы, как, например, кухонные плиты, варочные панели, лицевые панели и дверцы отдельностоящих кухонных плит, микроволновые печи и духовые шкафы, барабанные сушильные машины, барабаны стиральных машин, отдельностоящие нагревательные приборы, теплоотражатели, решетки для
30 барбекю, электронные грифельные доски, кровельная черепица, кухонная посуда, гофрированные панели для теплообменных устройств, панели для облицовки, кровельный материал, рекламные щиты, бойлеры и электрические водонагреватели, моечные резервуары, ванны, душевые поддоны и многое другое.

Процесс эмалирования представляет собой дообработку, то есть стекло в
25 порошкообразной форме наносят в виде одного или нескольких слоев на поверхность стального объекта, после того как последняя будет сформирована. Для обеспечения достаточной защиты следует наносить достаточно толстые слои
30 стекла толщиной приблизительно 100 мкм (в среднем). Вследствие этого слои эмали в сочетании с температурой могут вызвать деформацию стального объекта.

30 Прежде эмали наносили на целый ряд металлов и сплавов, включая алюминий, углеродистую сталь, нержавеющую сталь, чугун, медь, серебро и т.п. Однако для каждого металла или сплава требуются специально разработанные эмали для обеспечения сцепления между эмалью и металлической подложкой и
35 создания соответствующей функциональности поверхности покрытых изделий. Часто эти две функции разделяют с помощью использования 2-слойной системы,

состоящей из (i) так называемой грунтовой эмали, в данном контексте именуемой грунтовой, обеспечивающей сцепление, и (ii) покрывной эмали, обеспечивающей функциональность поверхности, как, например, цвет, химическую устойчивость и т.п.

5 Процесс эмалирования по существу заключается в нанесении слоя или нескольких слоев стеклянных порошков, полученных из так называемых стеклянных фритт, на подготовленную соответствующим образом металлическую поверхность. После этого систему подвергают обжигу при высокой температуре таким образом, что слой (слои) стеклянных порошков плавятся, увлажняя поверхность. Во время обжига и в зависимости от выбора композиции для нанесения покрытия, стекло 10 будет вступать в химическую реакцию с подложкой, обеспечивая надлежащее связывание слоя эмали с подложкой.

Эмалирование обычно заключается в нанесении слоев композиций металлооксидных стекол на металлические поверхности и стекловании (обжиге) их при высокой температуре. В зависимости от подложки, температура обжига может 15 варьироваться. Как правило:

- эмалирование алюминиевых сплавов и алюминированной стали осуществляют при температурах от 500 до 600°C,
- эмалирование чугуна – при температурах от 750°C до 820°C,
- эмалирование стали – при температурах от 760 до 860°C.

20 Слои эмали обычно бывают относительно толстыми: например, от 25 до 100 мкм на каждый нанесенный слой, при этом может насчитываться до 3 слоев или более. Эмалированные стали обжигают при температурах в диапазоне от 780 до 850°C. Недостатком высокотемпературного обжига углеродистых сталей является возможное появление дефекта, называемого “рыбья чешуя”.

25 Способ снижения температуры обжига эмалированной углеродистой стали заключается в использовании эмалей, разработанных для алюминиевых подложек. Обычно их обжигают при температуре приблизительно 550°C. Однако, поскольку такие эмали не сцепляются должным образом с поверхностью стали, необходимо предварительно наносить на поверхность стали алюминиевое покрытие и 30 впоследствии эмалировать эту алюминированную сталь.

Такой практический подход описан, например, в патентном документе EP453897, раскрывающем Co- и Si-содержащие эмали для самоочистки (каталитической очистки) печей, где температура обжига алюминия и

алюминированной стали составляет 540°C. Низкая температура обжига стекловидного эмалевого покрытия на алюминированной стали закреплена в патентном документе EP0931772, где описана конкретная композиция каталитических эмалевых покрытий для получения улучшенной очищаемости.

- 5 Описаны температуры обжига от 500 до приблизительно 650°C, в частности, от 500 до 600°C. В патентном документе US4460630, обжиг слоев стекловидной эмали на мягкой стали осуществляют при температуре в диапазоне от 780 до 820°C. Однако в случае, когда подложка представляет собой лист алюминированной стали, температура обжига составляет от 520 до 600°C. Это относительно низкие
- 10 температуры. Поскольку поверхностные свойства эмалей непосредственно связаны с температурой стеклования, такие системы имеют ограниченные характеристики.

- Также было предложено эмалирование других сталей с металлическим покрытием, главным образом, с целью модификации механизма сцепления. Традиционно в эмали для углеродистой стали добавляют промоторы сцепления. В
- 15 патентном документе EP0964078 показано, что оксидами металлов, улучшающими сцепление, являются оксиды кобальта, никеля, сурьмы и марганца. Из патентного документа US6517904 известно, что оксид меди используют для улучшения сцепления композиции стекловидной эмали с алюминийсодержащей поверхностью. Однако некоторые из этих оксидов (в частности, оксид никеля) в настоящее время
- 20 считаются небезопасными и все чаще стараются избегать их использования в композициях эмалей. В патентном документе EP0964078 описано, что подложки, включающие поверхность, содержащую цинковый сплав, покрывают стекловидной эмалевой композицией, не содержащей оксидов Co, Ni, Cu, Sb или Mn, но содержащей помимо обычных компонентов эмалей, таких как оксид бора, оксид
- 25 кремния, оксиды щелочных металлов и оксид фосфора, менее 1 мас.% оксида алюминия. Температура обжига такой стали, покрытой эмалевым цинковым сплавом, лежит в диапазоне от 700 до 900°C.

- О возникновении проблемы дефекта «рыбья чешуя» упоминается, например, в патентном документе US4348229, в котором это явление описано для
- 30 эмалированной стали, получаемой с помощью двойного обжига эмалевого покрытия. Этот эффект приписывается действию водорода, абсорбированного сталью. Вероятно, присутствие бора и азота в составе стали должно повышать устойчивость к появлению «рыбьей чешуи».

- Образование дефекта «рыбья чешуя» является процессом, зависящим от
- 35 температуры. При относительно низких температурах обжига, о которых

упоминалось в патентном документе EP0931772, этого может не происходить либо будет происходить в меньшей степени. Однако с повышением температуры обжига проблема появления дефекта «рыбья чешуя» может стать заметной. Это означает, что температуры обжига стекловидного эмалевого покрытия, раскрытые в патентном документе EP0964078 и варьирующиеся в диапазоне от 700 до 900°C, могут повлечь за собой проблему дефекта «рыбья чешуя», хотя о его появлении не упоминалось в случае температур обжига примеров, раскрытых в патентном документе EP0964078.

10 Существует потребность в способе, с помощью которого сталь может быть покрыта эмалевой композицией с получением хорошего сцепления и соответствующих поверхностных свойств, при этом композиция по существу не содержит Co и Ni. В данной области техники также существует потребность в эмалировании более широкого ассортимента сталей.

15 Однако в данной области техники существует еще одна проблема. Хотя можно наносить грунтовое покрытие на сталь с металлическим покрытием, грунтовое покрытие при этом должно быть совместимо с покрывными эмалями, наносимыми поверх него. Совместимость означает, что двухслойная система (грунтовка + покрывной слой) сцепляется со сталью, имеющей металлическое покрытие, и при этом качество поверхности и аспект покрывного слоя сохраняются.

20 Таким образом, композиция для нанесения грунтовки должна быть такой, чтобы грунтовое покрытие хорошо сцеплялось при относительно низких температурах со сталью, имеющей металлическое покрытие, без последующих проблем при нанесении покрывной эмали, и приводила к образованию слоя эмали, обладающего достаточной непрозрачностью. В настоящее время установлено, что это может быть

25 получено в соответствии с настоящим изобретением.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом, настоящее изобретение предлагает способ получения стальной подложки, имеющей металлическое покрытие, с покрытием грунтовочной композицией, при обжиге которой образующаяся эмаль хорошо сцепляется со

30 стальной подложкой, имеющей металлическое покрытие. Грунтовочная композиция, используемая в способе, подходит для нанесения на стальную подложку, имеющую металлическое покрытие. Грунтовочная композиция на стальной подложке с металлическим покрытием может быть подвергнута стеклованию при температуре в диапазоне от 650 до 750°C. Способ по изобретению позволяет использовать

грунтовочную композицию для различных видов сталей с металлическими покрытиями, позволяя эмалировать такие стали, как углеродистая сталь, такая как HSLA (англ. high-strength low-alloy steel – высокопрочная низколегированная сталь), и микролегированные стали, т.е. стали, которые считаются неподходящими для эмалирования в соответствии со стандартом EN10209.

Способ по изобретению изготовления стальной подложки с металлическим покрытием, снабженной покрытием из грунтовочной композиции, включает:

- нанесение слоя грунтовочной композиции на стальную подложку с металлическим покрытием, где грунтовочная композиция включает в себя
- 10 – один или более основной компонент (B), выбранный из группы, состоящей из CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ и ZnO;
- один или более компонент с промежуточной кислотностью (IN), выбранный из группы, состоящей из Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ и Fe₂O₃;
- один или более кислотный компонент (A), выбранный из группы, состоящей
- 15 из MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ и ZrO₂; и
- где все мас.% приведены в расчете на общее количество грунтовочной композиции, и где общая сумма количеств, исключая примеси, после нормализации составляет 100 мас.%,
- причем все компоненты представлены в виде оксидов,
- 20 при этом сумма количеств CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + SnO₂ + Sb₂O₃ + V₂O₅ + WO₃ составляет приблизительно от 16,7 до 48,6 мас.%,
- и обжиг подложки с металлическим покрытием вместе с грунтовочной композицией.

Грунтовочная композиция, используемая в способе по изобретению, включает в себя достаточно большую группу металлов по сравнению с композициями предшествующего уровня техники, большинство из этих металлов являются переходными, так что композиция включает в себя:

- один или более основной компонент (B), выбранный из группы, состоящей из CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ и ZnO;
- 30 – один или более компонент с промежуточной кислотностью (IN), выбранный из группы, состоящей из Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ и Fe₂O₃;

- один или более кислотный компонент (А), выбранный из группы, состоящей из MnO_2 , MoO_3 , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 и ZrO_2 ; и

при этом сумма количеств $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 16,7 до 48,6 мас. %.

- 5 Грунтовочная композиция, используемая в способе по изобретению, по существу не содержит Co и Ni , т.е. количество NiO и/или CoO составляет менее приблизительно 0,1 мас. %. Грунтовочная композиция способа по изобретению предпочтительно содержит менее приблизительно 3 мас. % примесей. Мас. % приведены относительно всей грунтовочной композиции, и общая сумма количеств, исключая примеси, после нормализации составляет 100 мас. %.

- 15 Изобретение также предлагает способ изготовления стальной подложки с эмалевым металлическим покрытием, где покрытую стальную подложку с металлическим покрытием, изготовленную с помощью способа по изобретению, подвергают стеклованию путем обжига полученного слоя покрывной композиции при температуре в диапазоне приблизительно от 650°C до 750°C .

Кроме того, изобретение предлагает грунтовочную композицию, включающую в себя:

- один или более основной компонент (В), выбранный из группы, состоящей из CuO , K_2O , Li_2O , Na_2O и ZnO ;
- 20 – один или более компонент с промежуточной кислотностью (I_N), выбранный из группы, состоящей из Al_2O_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 и Fe_2O_3 ;
- один или более кислотный компонент (А), выбранный из группы, состоящей из MnO_2 , MoO_3 , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 и ZrO_2 ; и

- 25 где все мас. % приведены в расчете на общее количество грунтовочной композиции, и где общая сумма количеств, исключая примеси, после нормализации составляет 100 мас. %,

причем все компоненты представлены в виде оксидов, где сумма количеств $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 16,7 до 48,6 мас. %,

- 30 и применение грунтовочной композиции для улучшения сцепления и совместимости.

Изобретение также предлагает изделие, включающее стальную подложку с металлическим покрытием, на которую нанесена грунтовочная композиция согласно

изобретению. Изделие может быть остекловано или не остекловано, т.е. может быть в состоянии, предшествующем эмалированию, как описано, например, в патентном документе WO 2009/087217 или FR 2784372, или в эмалированном состоянии, с покрывным слоем или без него.

5

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом, настоящее изобретение отличается тем, что в грунтовочную композицию помимо общепринятых эмалеобразующих оксидов добавляют другие оксиды металлов (оксиды переходных металлов). Было установлено, что:

10 • сталь с металлическим покрытием может использоваться вместо стали, подходящей для эмалирования, как определено стандартом EN10209;

• температура эмалирования может быть понижена от 830°C (в среднем) до приблизительно 720°C (в среднем);

• толщина слоя (слоев) эмали может быть существенно уменьшена;

15 • соединение металла со стеклом может быть перенесено из эмали на стальную подложку с металлическим покрытием в форме слоя органического стекла или керамического слоя, стеклокерамического слоя в качестве грунтовки;

20 • могут использоваться покрывные эмали, предназначенные для дальнейшего стеклования при температуре приблизительно 720°C, которые могут быть нанесены поверх грунтовки, при этом покрывные эмали могут наноситься при меньшей толщине, чем в соответствии с существующим уровнем техники.

25 В патентном документе JP10-139476В существующего уровня техники описаны эмалевочные композиции, содержащие значительные количества Sb_2O_3 (16 мас.%) вместе с небольшими количествами MoO_3 (от 0,1 до 0,3 мас.%) для эмалирования чугуновой стали и листовой стали. Однако настоящее изобретение отдает меньшее предпочтение Sb_2O_3 из-за его токсичности. Кроме того, настоящее изобретение основное внимание уделяет (отдает предпочтение) использованию стали с металлическим покрытием.

30 Также было обнаружено, что можно использовать марки стали, обычно непригодные для эмалирования, не такие как некоторые сорта ELC (англ. Extra low carbon – низкоуглеродистая) или ULC (англ. ultra low carbon – ультранизкоуглеродистая), как определено стандартом EN10209, а являющиеся сортами углеродистой стали, сортами микролегированной стали, закаленной стали,

термоупрочняемой стали, стали высокой прочности, марками стали горячего формования и т.д.

Не будучи связанными соответствием какой-либо теории, авторы настоящего изобретения полагают, что это возможно благодаря тому, что металлическое покрытие на стали, расположенное между сталью и грунтовыми композициями и покрывным слоем (и образующимся из них слоем (слоями) эмали), выступает в качестве барьера, предотвращая:

- контакт между слоем (слоями) эмали, с одной стороны, и углеродом стали, с другой стороны. Контакт между оксидным стеклом и железом углеродистым сплавом при высокой температуре будет приводить к инициированию окислительно-восстановительных реакций с образованием газа, а именно, CO или CO₂, образующего пузырьки в слое (слоях) эмали.

- диффузию—абсорбцию водорода из атмосферы обжига в сталь, которая, как известно, имеет высокое сродство к водороду при повышенной температуре. Известно, что абсорбция водорода сталью увеличивается с ростом температуры и становится существенной выше температуры фазового перехода AC1 по фазовой диаграмме железо—углерод, что объясняется превращением при этой температуре феррита в аустенит и является основной причиной появления дефекта «рыбья чешуя», поскольку это превращение является обратимым при охлаждении.

Таким образом, металлическое покрытие, нанесенное поверх стали, играет двойную роль – выступает в качестве барьера и предотвращает контакт или диффузию углерода в эмаль, а также позволяет избежать диффузии водорода в сталь.

И, наконец, что не менее важно, эмалирование стали состоит в том, чтобы соединить хрупкий материал, которым является сталь, с хрупким стеклообразным материалом, которым является эмаль. Такое соединение заставляет систему конфигурироваться особым образом, фиксируя коэффициент теплового расширения эмали при более низком значении, чем коэффициент теплового расширения стали. Таким образом, при охлаждении системы в слое эмали возникают напряжения сжатия, а в стали – напряжения растяжения, что является уникальным способом сохранения целостности эмалевого покрытия. В других случаях слой эмали потрескается и больше не будет защищать сталь от коррозии. Однако данная концепция имеет свой недостаток: тонкие листы стали деформируются (изгибаются

эмалью), причем это явление усиливается тем фактом, что слой эмали является достаточно толстым (деформации пропорциональны толщине покрытия).

Диапазоны, используемые в данном контексте, выражены в мас.%. Мас.% определяют относительно всей грунтовочной композиции, если не указано иное. Вся композиция нормализована к 100 мас.%. Компоненты представлены в виде оксидов. Оксиды, входящие в состав грунтовочных композиций и стеклоэмалевых композиций, сгруппированы в три семейства: основные оксиды, промежуточные оксиды (или амфотерные оксиды) и кислотные оксиды. Кислоты и основания определяют в соответствии с концепцией Льюиса для продуктов, растворенных в воде. Оксиды сгруппированы по их кислотности, а их индивидуальные количества определены в мас.% в пересчете на оксид. Количества оксидов суммируются для каждой группы, а вся композиция принимается за 100 мас.%.

Примеси в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно присутствуют в количестве менее 3 мас.% (в пересчете на всю композицию). Примеси считаются пренебрежимо малыми для достижения технического эффекта. Известные примеси включают один или более из F_2 , BaO, CaO, MgO и SrO. Среди примесей также могут встречаться редкоземельные элементы. Примеси не учитываются в нормализованных композициях, представленных в данной работе.

Грунтовочная композиция согласно настоящему изобретению предпочтительно по существу не содержит оксида кобальта и/или никеля. «По существу не содержит» означает количество соответствующего оксида менее 0,1 мас.%, предпочтительно, менее 0,05 мас.%.

Грунтовочная композиция

Грунтовочная композиция по настоящему изобретению включает в себя:

- один или более основной компонент (B), выбранный из группы, состоящей из CuO, K_2O , Li_2O , Na_2O , CeO_2 и ZnO;
- один или более компонент с промежуточной кислотностью (IN), выбранный из группы, состоящей из Al_2O_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 и Fe_2O_3 ; and
- один или более кислотный компонент (A), выбранный из группы, состоящей из MnO_2 , MoO_3 , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 и ZrO_2 ;

где все компоненты представлены в виде оксидов, где сумма количеств $CeO_2 + Cr_2O_3 + CuO + Fe_2O_3 + MnO_2 + MoO_3 + SnO_2 + Sb_2O_3 + V_2O_5 + WO_3$ составляет приблизительно от 16,7 до 48,6 мас.%. Все мас.% приведены в расчете на общее

количество грунтовочной композиции, и общая сумма количеств, исключая примеси, после нормализации составляет 100 мас.%,

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, количество NiO и/или CoO составляет менее приблизительно 0,1 мас.%.

5 Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, сумма количеств $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 16,7 до 48,6 мас.%. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, грунтовочная композиция не содержит Sb_2O_3 ,
10 или содержит не более чем приблизительно 10 мас.%, предпочтительно, не более чем приблизительно 5 мас.%, более предпочтительно, не более чем приблизительно 1 мас.%, еще более предпочтительно, не более чем приблизительно 0,5 мас.%.

Выбирая сумму количеств $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%, получают грунтовочную композицию, которая
15 при нанесении на покрытую металлом подложку обеспечивает хорошее сцепление и хорошую совместимость.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, в грунтовочной композиции, имеющей хорошее сцепление и хорошую совместимость при нанесении на покрытую металлом подложку, основные компоненты (B)
20 присутствуют в количестве приблизительно от 16,2 до 58,3 мас.%.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, в грунтовочной композиции, имеющей хорошее сцепление и хорошую совместимость при нанесении на покрытую металлом подложку, промежуточные компоненты (IN) присутствуют в количестве приблизительно от 13,9 до 53,3 мас.%.

25 Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, в грунтовочной композиции, имеющей хорошее сцепление и хорошую совместимость при нанесении на покрытую металлом подложку, кислотные компоненты (A) присутствуют в количестве приблизительно от 23,0 до 64,9 мас.%.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления изобретения, в грунтовочной композиции, имеющей хорошее сцепление и хорошую совместимость при нанесении на покрытую металлом подложку, основные
30 компоненты (B) присутствуют в количестве приблизительно от 16,2 до 58,3 мас.%, промежуточные компоненты присутствуют в количестве приблизительно от 13,9 до

53,3 мас.% и кислотные компоненты (А) присутствуют в количестве приблизительно от 23,0 до 64,9 мас.%.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления изобретения, в композиции, имеющей хорошее сцепление и хорошую совместимость при нанесении на покрытую металлом подложку, один или более основной компонент (В) выбирают из группы, состоящей из:

- a. CuO в количестве приблизительно от 0,0 до 22,8 мас.%;
- b. K_2O в количестве приблизительно от 1,9 до 9,7 мас.%;
- c. Na_2O в количестве приблизительно от 8,6 до 22,2 мас.%;
- 10 d. ZnO в количестве приблизительно от 0,0 до 5,0 мас.%; и
- e. CeO_2 в количестве приблизительно от 0,0 до 28,6 мас.%.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления грунтовочной композиции по изобретению, имеющей хорошее сцепление и хорошую совместимость, один или более промежуточный компонент IN выбирают из группы, состоящей из:

- a. Al_2O_3 в количестве приблизительно от 0,0 до 18,5 мас.%;
- b. B_2O_3 в количестве приблизительно от 1,6 до 28,6 мас.%;
- c. Cr_2O_3 в количестве приблизительно от 0,0 до 14,4 мас.%;
- d. Sb_2O_3 в количестве приблизительно от 0,0 до 33,4 мас.%;
- 20 e. SnO_2 в количестве приблизительно от 0,0 до 28,6 мас.%; и
- f. Fe_2O_3 в количестве приблизительно от 0,0 до 27,9 мас.%.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, грунтовочная композиция не содержит Sb_2O_3 , или содержит не более чем приблизительно 10 мас.%, предпочтительно, не более чем приблизительно 5 мас.%, более предпочтительно, не более чем приблизительно 1 мас.%, еще более предпочтительно, не более чем приблизительно 0,5 мас.%.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления грунтовочной композиции по изобретению, имеющей хорошее сцепление и хорошую совместимость, один или более кислотный компонент (А) выбирают из группы, состоящей из:

- a. MnO_2 в количестве приблизительно от 0,0 до 13,4 мас.%;

- b. MoO_3 в количестве приблизительно от 0,1 до 1,2 мас.%;
- c. P_2O_5 в количестве приблизительно от 1,6 до 31,3 мас.%;
- d. SiO_2 в количестве приблизительно от 2,0 до 30,3 мас.%;
- e. TiO_2 в количестве приблизительно от 0,3 до приблизительно 10,8 мас.%;
- 5 f. WO_3 в количестве приблизительно от 0,0 до 9,1 мас.%; и
- g. ZrO_2 в количестве приблизительно от 0,0 до 8,4 мас.%.

Особенно предпочтительными вариантами осуществления изобретения являются такие способы, в которых используется грунтовочная композиция, такая как определена в Таблице 1, где количество $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 +$
 10 WO_3 составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 0,1 до 44,4 мас.%, и/или количество $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 16,6 до 44,4 мас.%, необязательно вместе с другими оксидами в диапазонах, определенных в Таблице 1.

Таблица 1

Таблица 1	Сцепление		Сцепление	Непрозрачность
	3		3	3
мас. %			A	
Оксид	Приблизительно от	Приблизительно до	Приблизительно от	Приблизительно до
$\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$	0,1	48,6	0,1	44,4
$\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$	0,1	48,6	16,6	44,4
Al_2O_3	0,0	26,7	0,0	18,5
B_2O_3	1,6	26,2	5,0	26,2
CeO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
Cr_2O_3	0,0	19,4	0,0	14,4
CuO	0,0	22,7	0,0	22,8
Fe_2O_3	0,0	33,3	0,0	27,9
K_2O	1,9	11,7	1,9	9,7
Li_2O	0,0	5,9	0,0	3,7
MnO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
MoO_3	0,0	1,2	0,0	1,2
Na_2O	8,1	28,3	8,5	22,5
P_2O_5	1,6	37,6	1,6	31,3
Sb_2O_3	0,0	33,4	0,0	33,4
SiO_2	1,9	44,6	2,0	31,0
SnO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
TiO_2	0,3	28,4	0,3	10,8
V_2O_5	0,0	19,5	0,0	19,5
WO_3	0,0	9,1	0,0	9,1
ZnO	0,0	25,2	0,0	5,0
ZrO_2	0,0	8,4	0,0	0,6

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, грунтовочная композиция не содержит Sb_2O_3 , или содержит не более чем приблизительно 10 мас. %, предпочтительно, не более чем приблизительно 5 мас. %,

более предпочтительно, не более чем приблизительно 1 мас.%, еще более предпочтительно, не более чем приблизительно 0,5 мас.%.

Как показано в Таблице 1, грунтовочная композиция проявляет среднее сцепление (3) в рамках определенных оксидов и среднее сцепление в сочетании со
5 средней непрозрачностью в пределах определенных предпочтительных диапазонов.

Особенно предпочтительными вариантами осуществления изобретения являются такие способы, в которых используется грунтовочная композиция, такая как определена в Таблице 2, где количество $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%, и/или количество $\text{CeO}_2 +$
10 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 16,7 до 48,6 мас.%, необязательно вместе с другими оксидами в диапазонах, определенных в Таблице 2.

Таблица 2

Таблица 2	Сцепление		Сцепление	Непрозрачность
	2		2	2
мас. %				
Оксид	Приблизительно от	Приблизительно до	Приблизительно от	Приблизительно до
$\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$	0,1	48,6	0,1	48,6
$\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$	0,1	48,6	16,7	48,6
Al_2O_3	0,0	26,7	0,0	18,5
B_2O_3	5,0	26,2	5,0	26,2
CeO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
Cr_2O_3	0,0	19,4	0,0	14,4
CuO	0,0	22,7	0,0	22,7
Fe_2O_3	0,0	33,3	0,0	27,9
K_2O	1,9	11,7	1,9	9,7
Li_2O	0,0	5,6	0,0	3,0
MnO_2	0,0	2,0	0,0	0,0
MoO_3	0,0	1,2	0,1	1,2
Na_2O	8,1	27,4	8,6	22,2
P_2O_5	1,6	37,6	1,6	31,3
Sb_2O_3	0,0	33,4	0,0	33,4
SiO_2	1,9	44,6	2,0	30,3
SnO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
TiO_2	0,3	28,4	0,3	8,8
V_2O_5	0,0	19,4	0,0	19,5
WO_3	0,0	9,1	0,0	9,1
ZnO	0,0	6,3	0,0	5,0
ZrO_2	0,0	0,8	0,0	0,6

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, грунтовочная композиция не содержит Sb_2O_3 , или содержит не более чем приблизительно 10 мас.%, предпочтительно, не более чем приблизительно 5 мас.%,

более предпочтительно, не более чем приблизительно 1 мас.%, еще более предпочтительно, не более чем приблизительно 0,5 мас.%.

Как показано в Таблице 2, грунтовочная композиция проявляет очень хорошее сцепление (2) в рамках определенных оксидов и очень хорошее сцепление (2) в сочетании с очень хорошей непрозрачностью (3) в пределах определенных предпочтительных диапазонов.

Особенно предпочтительными вариантами осуществления изобретения являются такие способы, в которых используется грунтовочная композиция, такая как определена в Таблице 3, где количество $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,2 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 18,9 до 48,6 мас.%, и/или количество $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,2 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 18,9 до 48,6 мас.%, необязательно вместе с другими оксидами в диапазонах, определенных в Таблице 3.

Таблица 3

Таблица 3	Сцепление		Сцепление	Непрозрачность
	1		1	1
мас. %				
Оксид	Приблизительно от	Приблизительно до	Приблизительно от	Приблизительно до
$\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$	0,2	48,6	18,9	48,6
$\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$	0,2	48,6	18,9	48,6
Al_2O_3	0,0	22,2	0,0	0,3
B_2O_3	5,1	26,2	9,8	26,2
CeO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
Cr_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,0
CuO	0,0	22,7	1,9	22,7
Fe_2O_3	0,0	33,3	11,1	25,8
K_2O	1,9	11,7	2,3	9,0
Li_2O	0,0	4,7	0,0	3,0
MnO_2	0,0	0,0	0,0	0,0
MoO_3	0,1	1,2	0,2	1,2
Na_2O	8,6	25,2	9,8	22,2
P_2O_5	1,6	37,6	1,6	2,2
Sb_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,0
SiO_2	3,0	44,6	13,6	27,0
SnO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
TiO_2	0,5	14,2	6,1	8,8
V_2O_5	0,0	0,0	0,0	0,0
WO_3	0,0	9,1	0,0	0,0
ZnO	0,0	6,3	0,0	0,0
ZrO_2	0,0	0,8	0,0	0,0

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, грунтовочная композиция не содержит Sb_2O_3 , или содержит не более чем приблизительно 10 мас. %, предпочтительно, не более чем приблизительно 5 мас. %,

более предпочтительно, не более чем приблизительно 1 мас.%, еще более предпочтительно, не более чем приблизительно 0,5 мас.%.

5 Как показано в Таблице 3, грунтовочная композиция проявляет идеальное сцепление (1) в рамках определенных оксидов и идеальное сцепление (1) в сочетании с идеальной непрозрачностью (1) в пределах определенных предпочтительных диапазонов.

Особенно предпочтительными вариантами осуществления изобретения являются такие способы, в которых используется грунтовочная композиция, такая как определена в Таблице 4, где количество $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 15,1 до 48,6 мас.%, и/или количество $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 17,1 до 48,6 мас.%, необязательно вместе с другими оксидами в диапазонах, определенных в

10
15 Таблице 4.

Таблица 4

Таблица 4	Сцепление		Сцепление	Непрозрачность
	3		3	1
мас. %				
Оксид	Приблизительно от	Приблизительно до	Приблизительно от	Приблизительно до
$\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$	0,1	48,6	15,1	48,6
$\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$	0,1	48,6	17,1	48,6
Al_2O_3	0,0	26,7	0,0	7,0
B_2O_3	1,6	26,2	8,3	26,2
CeO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
Cr_2O_3	0,0	19,4	0,0	0,0
CuO	0,0	22,7	0,0	22,7
Fe_2O_3	0,0	33,3	11,1	27,9
K_2O	1,9	11,7	2,1	9,7
Li_2O	0,0	5,9	0,0	3,0
MnO_2	0,0	28,6	0,0	1,4
MoO_3	0,0	1,2	0,2	1,2
Na_2O	8,1	28,3	8,5	22,2
P_2O_5	1,6	37,6	1,6	11,0
Sb_2O_3	0,0	33,4	0,0	0,2
SiO_2	1,9	44,6	13,6	30,3
SnO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
TiO_2	0,3	28,4	1,0	8,8
V_2O_5	0,0	19,5	0,0	19,5
WO_3	0,0	9,1	0,0	0,0
ZnO	0,0	25,2	0,0	1,9
ZrO_2	0,0	8,4	0,0	0,6

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, грунтовочная композиция не содержит Sb_2O_3 , или содержит не более чем приблизительно 10 мас. %, предпочтительно, не более чем приблизительно 5 мас. %,

более предпочтительно, не более чем приблизительно 1 мас.%, еще более предпочтительно, не более чем приблизительно 0,5 мас.%.

5 Как показано в Таблице 4, грунтовочная композиция проявляет среднее сцепление (3) в рамках определенных оксидов и среднее сцепление (3) в сочетании с идеальной непрозрачностью (1) в пределах определенных предпочтительных диапазонов.

Особенно предпочтительными вариантами осуществления изобретения являются такие способы, в которых используется грунтовочная композиция, такая как определена в Таблице 5, где количество $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,2 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 16,6 до 48,6 мас.%, и/или количество $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,2 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 16,6 до 48,6 мас.%, необязательно вместе с другими оксидами в диапазонах, определенных в

10

15 Таблице 5.

Таблица 5

Таблица 5	Сцепление		Сцепление	Непрозрачность
	1		1	3
мас. %				
Оксид	Приблизительно от	Приблизительно до	Приблизительно от	Приблизительно до
$\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$	0,2	48,6	16,6	48,6
$\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$	0,2	48,6	16,6	48,6
Al_2O_3	0,0	22,2	0,0	5,6
B_2O_3	5,1	26,2	8,4	26,2
CeO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
Cr_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,0
CuO	0,0	22,7	1,9	22,7
Fe_2O_3	0,0	33,3	0,0	30,4
K_2O	1,9	11,7	1,9	10,6
Li_2O	0,0	4,7	0,0	3,0
MnO_2	0,0	0,0	0,0	0,0
MoO_3	0,1	1,2	0,1	1,2
Na_2O	8,6	25,2	8,6	22,2
P_2O_5	1,6	37,6	1,6	9,5
Sb_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,0
SiO_2	3,0	44,6	13,6	31,0
SnO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
TiO_2	0,5	14,2	4,1	8,8
V_2O_5	0,0	0,0	0,0	0,0
WO_3	0,0	9,1	0,0	9,1
ZnO	0,0	6,3	0,0	2,2
ZrO_2	0,0	0,8	0,0	0,6

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, грунтовочная композиция не содержит Sb_2O_3 , или содержит не более чем приблизительно 10 мас. %, предпочтительно, не более чем приблизительно 5 мас. %,

более предпочтительно, не более чем приблизительно 1 мас.%, еще более предпочтительно, не более чем приблизительно 0,5 мас.%.

5 Как показано в Таблице 5, грунтовочная композиция проявляет идеальное сцепление (1) в рамках определенных оксидов и идеальное сцепление (1) в сочетании со средней непрозрачностью (3) в пределах определенных предпочтительных диапазонов.

Особенно предпочтительными вариантами осуществления изобретения являются такие способы, в которых используется грунтовочная композиция, такая как определена в Таблице 6, где количество $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,2 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 18,9 до 48,6 мас.%, и/или количество $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,2 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 18,9 до 48,6 мас.%, необязательно вместе с другими оксидами в диапазонах, определенных в

10

15 Таблице 6.

Таблица 6

Таблица 6	Сцепление		Сцепление	Непрозрачность
	1		1	2
мас. %				
Оксид	Приблизительно от	Приблизительно до	Приблизительно от	Приблизительно до
$\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$	0,2	48,6	18,9	48,6
$\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$	0,2	48,6	18,9	48,6
Al_2O_3	0,0	22,2	0,0	5,3
B_2O_3	5,1	26,2	8,4	26,2
CeO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
Cr_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,0
CuO	0,0	22,7	1,9	22,7
Fe_2O_3	0,0	33,3	7,4	25,8
K_2O	1,9	11,7	1,9	9,0
Li_2O	0,0	4,7	0,0	3,0
MnO_2	0,0	0,0	0,0	0,0
MoO_3	0,1	1,2	0,1	1,2
Na_2O	8,6	25,2	8,6	22,2
P_2O_5	1,6	37,6	1,6	8,8
Sb_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,0
SiO_2	3,0	44,6	13,6	28,7
SnO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
TiO_2	0,5	14,2	4,1	8,8
V_2O_5	0,0	0,0	0,0	0,0
WO_3	0,0	9,1	0,0	9,1
ZnO	0,0	6,3	0,0	2,1
ZrO_2	0,0	0,8	0,0	0,6

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, грунтовочная композиция не содержит Sb_2O_3 , или содержит не более чем приблизительно 10 мас. %, предпочтительно, не более чем приблизительно 5 мас. %,

более предпочтительно, не более чем приблизительно 1 мас.%, еще более предпочтительно, не более чем приблизительно 0,5 мас.%.

5 Как показано в Таблице 6, грунтовочная композиция проявляет идеальное сцепление (1) в рамках определенных оксидов и идеальное сцепление (1) в сочетании со средней непрозрачностью (3) в пределах определенных предпочтительных диапазонов.

Особенно предпочтительными вариантами осуществления изобретения являются такие способы, в которых используется грунтовочная композиция, такая как определена в Таблице 7, где количество $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%, предпочтительно, приблизительно от 15,1 до 48,6 мас.%, и/или количество $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.% предпочтительно, приблизительно от 17,1 до 48,6 мас.% необязательно вместе с другими оксидами в диапазонах, определенных в

10
15 Таблице 7.

Таблица 7

Таблица 7	Сцепление		Сцепление	Непрозрачность
	2		2	1
мас. %				
Оксид	Приблизительно от	Приблизительно до	Приблизительно от	Приблизительно до
$\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$	0,1	48,6	15,1	48,6
$\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$	0,1	48,6	17,1	48,6
Al_2O_3	0,0	26,7	0,0	5,1
B_2O_3	5,0	26,2	9,2	26,2
CeO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
Cr_2O_3	0,0	19,4	0,0	0,0
CuO	0,0	22,7	0,0	22,7
Fe_2O_3	0,0	33,3	11,1	27,9
K_2O	1,9	11,7	2,1	9,7
Li_2O	0,0	5,6	0,0	3,0
MnO_2	0,0	2,0	0,0	0,0
MoO_3	0,0	1,2	0,2	1,2
Na_2O	8,1	27,4	9,5	22,2
P_2O_5	1,6	37,6	1,6	8,1
Sb_2O_3	0,0	33,4	0,0	0,0
SiO_2	1,9	44,6	13,6	30,3
SnO_2	0,0	28,6	0,0	28,6
TiO_2	0,3	28,4	4,5	8,8
V_2O_5	0,0	19,4	0,0	19,5
WO_3	0,0	9,1	0,0	0,0
ZnO	0,0	6,3	0,0	1,9
ZrO_2	0,0	0,8	0,0	0,6

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, грунтовочная композиция не содержит Sb_2O_3 , или содержит не более чем приблизительно 10 мас. %, предпочтительно, не более чем приблизительно 5 мас. %,

более предпочтительно, не более чем приблизительно 1 мас.%, еще более предпочтительно, не более чем приблизительно 0,5 мас.%.

Как показано в Таблице 7, грунтовочная композиция проявляет очень хорошее сцепление (2) в рамках определенных оксидов и очень хорошее сцепление (2) в сочетании с идеальной непрозрачностью (1) в пределах определенных предпочтительных диапазонов.

Способы с использованием описанных выше грунтовочных композиций позволяют получить слои эмали, сочетающие в себе сцепление от среднего до идеального с совместимостью от средней до идеальной.

10 Подложка

Подложка, используемая в настоящем изобретении, является стальной подложкой.

Стальная подложка в соответствии с настоящим изобретением представляет собой подложку из металлического сплава, содержащего по меньшей мере железо и углерод, где содержание углерода составляет от 0,001 до 2,5 мас.%. Во многих марках стали также могут встречаться и другие химические элементы, такие как Mn, Si, Al, P, C, S, O, N, Cr, Cu, Ni, Mo, Ti, Nb, V, W, Co, Zr, B, Ca, Sn, Pb, Sb, Y, Ta и Hf. Концентрации этих элементов сильно варьируются в зависимости от марок стали и лежат в диапазоне от 0,0001 мас.% до 30 мас.%.

20 Сталь может быть выбрана из углеродистой стали или легированной стали. Углеродистые стали и легированные стали сами по себе хорошо известны в данной области техники. Углеродистые стали включают низкоуглеродистую сталь, экстранизкоуглеродистую сталь, ультранизкоуглеродистую сталь, микролегированную сталь и двухфазную сталь, сталь повышенной прочности и
25 низколегированную сталь повышенной прочности, а также термоупрочняемую (BH) сталь и сталь горячего формования (HF). Легированные стали включают нержавеющие стали, а также хромистые и молибденовые стали.

Стальная подложка, на которую нанесено металлическое покрытие, может представлять собой так называемый листовой прокат, такой как рулон, лист или
30 пластина. Она также может быть так называемым сортовым прокатом, таким как балка, свая, провод, прокатный профиль. Кроме того, нет необходимости в том, чтобы поверхность была плоской. Например, это может быть формованный лист. Стальная подложка также может быть формованным изделием.

Настоящее изобретение не предъявляет каких-либо требований к композиции стальной подложки, подлежащей эмалированию, при условии что она может быть снабжена металлическим покрытием перед эмалированием. Таким образом, одним из преимуществ настоящего изобретения является то, что

5 благодаря использованию стали, снабженной металлическим покрытием перед процессом эмалирования с помощью грунтовочной композиции и, необязательно, наружным покрытием, стал доступен более широкий диапазон сталей для нанесения эмалевого покрытия, чем было известно в предшествующем уровне

10 техники, и при более низкой температуре в диапазоне от 650 до 750°C. Стали, подходящие для использования в настоящем изобретении, определены стандартом EN10346 и описаны в брошюре ArcelorMittal "Изделия из стали с металлическим покрытием".

Сталь с металлическим покрытием

Металлическое покрытие, используемое согласно настоящему изобретению,

15 может быть коммерчески доступным. Сталь с металлическим покрытием применяется для защиты, укрытия, упаковки и транспортировки и, вместе с тем, удовлетворяет потребность в твердом, долговечном и приятном с эстетической точки зрения материале. Лист с металлическим покрытием может использоваться в форме профилированных деталей для кровельного материала, наружной обшивки и

20 в виде секций холодной формовки, а также для таких применений, как двери, лестницы, потолки и т.д. Эти продукты имеют очень широкий спектр применений в общей промышленности, например, при изготовлении мебели, кондиционеров, резервуаров, теплозащитных экранов и т.д. Стальные подложки могут иметь различные составы металлического покрытия. Покрытие может быть выполнено на

25 основе цинка, сплава цинка/алюминия, сплава цинка/кремния, сплава алюминия/кремния или чистого алюминия, других сплавов, содержащих магний, и многих других. Согласно способу по настоящему изобретению, предпочтительно, чтобы стальная подложка имела алюминийсодержащее и/или цинксодержащее покрытие перед нанесением на нее грунтовочной композиции согласно настоящему

30 изобретению. Подходящие покрытия включают, например, цинковые покрытия (например, типа, который обычно указан в данной области техники, к примеру, в проекте европейского стандарта dEN10346:2013, "Z"), покрытия из железо-цинковых сплавов (например, типа, который обычно указан в данной области техники, к примеру, в проекте европейского стандарта dEN10346:2013, "ZF"), покрытия из

35 цинково-алюминиевых сплавов (например, типа, который обычно указан в данной

области техники, к примеру, в проекте европейского стандарта dEN10346:2013, "ZA"), покрытия из цинково-магниевых сплавов (например, типа, который обычно указан в данной области техники, к примеру, в проекте европейского стандарта dEN10346:2013, "ZM") и покрытия из алюминиево-цинковых сплавов (например, типа, который обычно указан в данной области техники, к примеру, в проекте европейского стандарта dEN10346:2013, "AZ"). Дополнительное преимущество настоящего изобретения заключается в том, что температура обжига является достаточно низкой, ниже АСЗ, чтобы свести к минимуму воздействие обжига на механические свойства стальной подложки, и в то же время температура является достаточно высокой, чтобы обеспечить хорошее сцепление и хорошую финишную обработку стекловидного эмалевого покрытия. Металлическое покрытие выбирают из группы, состоящей из алюминия, цинка, алюминийсодержащего сплава, цинксодержащего сплава или их комбинаций. Предпочтительно использовать алюминийсодержащий сплав.

Если в металлическом покрытии содержится алюминий, содержание алюминия в покрытии может варьироваться. Предпочтительно, чтобы алюминий являлся основным компонентом сплава, т.е. составлял более 50 мас.% покрытия. Количество алюминия может варьироваться до 100 мас.% и, наиболее предпочтительно, составляет от 50 до 95 мас.% покрытия. Элементы, которые могут входить в состав алюминиевого сплава, включают кремний, железо, магний, марганец, медь, цинк, олово и их комбинации. Подходящие стальные изделия с промышленным алюминийсодержащим покрытием представляют собой алюминированную сталь 1 типа (алюминий-кремниевый сплав), алюминированную сталь 2 типа (чистый алюминий). Авторы настоящего изобретения также установили, что в случае металлического покрытия на основе алюминия при обжиге грунтовочных композиций для получения хорошего сцепления может использоваться более низкая температура (650–750).

Если металлическое покрытие включает в себя цинк, содержание цинка в покрытии также может варьироваться от 50 мас.% до чистого 100% цинка. При использовании цинксодержащего сплава сплав также может содержать железо, магний, кремний и/или алюминий. Преимущественно содержание цинка в цинксодержащем покрытии составляет от 90 до 100 мас.%. Подходящие стальные изделия с промышленным цинксодержащим покрытием представляют собой сталь с электрогальваническим цинковым покрытием, горячеоцинкованную сталь, отожженную оцинкованную сталь, сталь с цинк-алюминиевым покрытием и сталь с

цинк-алюминий-магниевым покрытием (ZM). Как правило, количество цинка в таких покрытиях составляет от 90 до 97 мас.% от массы покрытия.

Подходящее металлическое покрытие, содержащее в основном алюминий, может также содержать цинк. Согласно такому варианту осуществления, количество алюминия предпочтительно составляет от 40 до 80 мас.%, а количество цинка составляет от 30 до 50 мас.%. Предпочтительная сталь с покрытием продается под названием Galvalume® и содержит 55 мас.% Al, 43,4 мас.% Zn и 1,6 мас.% Si. Подходящие металлические покрытия могут также содержать магний (некоторые типы Galvalume могут содержать магний).

Другой предпочтительный вариант осуществления включает металлическое покрытие, содержащее алюминий и кремний. Поскольку на алюминированную сталь может быть с успехом нанесено покрытие в соответствии со способом настоящего изобретения, алюминиевый сплав, используемый для получения металлического покрытия, приемлемо является сплавом алюминия-кремния. Содержание кремния в таких сплавах может составлять от 4 до 15 мас.% от массы сплава. Предпочтительно, содержание кремния варьируется от 5 до 11 мас.%, например, приблизительно 10 мас.%. Такие алюминий-кремниевые сплавы также могут содержать и другие элементы. Подходящие дополнительные элементы включают цинк, марганец, магний, железо, ванадий, стронций, кальций, титан и их комбинации. В таких сплавах количество дополнительных элементов может варьироваться, при этом предпочтительно сохранять алюминий в качестве основного компонента, т.е. в качестве элемента, составляющего более 50 мас.% от массы сплава.

Металлическое покрытие может наноситься на сталь любым способом. Такие способы включают плакирование, плазменное и термическое пламенное напыление, погружение в горячий расплав, водное электроосаждение, электроосаждение на основе ионной жидкости, осаждение методом химического восстановления, физическое осаждение из паровой фазы и химическое осаждение из паровой фазы, при этом методы погружения в горячий расплав являются предпочтительными. Хотя известно, что металлические покрытия могут наноситься с помощью электроосаждения на основе ионной жидкости, физического осаждения из паровой фазы и химического осаждения из паровой фазы, использование стальных изделий с таким покрытием для получения эмалированной стали является новым. Специалист должен знать различные способы и понимать, что предпочтительным способом является погружение в горячий расплав, включающее в себя очистку стали, помещение ее в ванну с алюминием и/или цинком при температуре, немного

превышающей температуру плавления композиции металлического покрытия, последующее извлечение ее и охлаждение на воздухе или в азоте. Металлическое покрытие может иметь различную толщину, в зависимости от применения объекта с покрытием. Подходящая толщина может быть небольшой и составлять 0,1 мкм, например, при нанесении с помощью электроосаждения или химического или физического осаждения из паровой фазы. Обычно толщина составляет от 1 до 100 мкм, предпочтительно, от 2 до 50 мкм.

Дополнительные компоненты

При эмалировании в композиции для нанесения покрытия часто добавляют пигменты для окрашивания. Такие пигменты обычно называют минеральными пигментами, они, как правило, являются оксидами металлов, которые не растворяются, а остаются диспергированными внутри покрытия. Известные красящие компоненты эмали включают оксид железа, оксид празеодима, оксид неодима, а также оксид хрома, оксид меди, оксид марганца. Также могут быть добавлены минеральные наполнители. Примером минерального наполнителя может служить оксид алюминия в кристаллической форме. Частицы слюды являются еще одним примером красящих компонентов, добавляемых для обеспечения металлизированного вида. Такие пигменты и минеральные наполнители не растворяются. Они могут присутствовать в значительных количествах. Например, они могут быть добавлены в количестве до 20 мас. %.

В композиции по изобретению могут быть добавлены пигменты, наполнители и другие дополнительные компоненты. Их можно отличить, как качественно, так и количественно, от компонентов, составляющих композиции по изобретению, с помощью общепринятых способов идентификации твердых веществ, таких как рамановская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и т.д. Комбинируя такие способы, как элементный анализ с использованием ICP-AAS (англ. inductively coupled plasma atomic absorption spectroscopy – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой) (который позволяет определить весь элементный состав), со способами, нацеленными на диспергированный и кристаллический материал, можно различить растворенные компоненты покрытия и эти дополнительные компоненты.

Приготовление грунтовочной композиции:

Грунтовочная композиция в соответствии с изобретением может быть приготовлена с помощью известных способов эмалирования или стекловарения.

Для процедуры стекловарения можно использовать обычный огнеупорный тигель для получения так называемой стеклянной фритты. Обычно выбранные оксиды металлов плавят в плавильне при температурах от 1000 до 1400°C в течение приблизительно от 15 минут до 2 часов. После этого расплавленную композицию
5 охлаждают и измельчают с получением эмалевой композиции в соответствии с изобретением. Можно также использовать родственные соли металлов, образующие соответствующий оксид при повышенных температурах. Для процедуры эмалирования ту же самую конечную композицию оксидов специалист в данной области сможет получить, выбрав подходящие композиции стекла и
10 отрегулировав их соответствующие пропорции таким образом, чтобы получить после взвешивания и измельчения требуемую композицию после стадии стеклования.

После обжига слоя грунтового покрытия получают присоединенное грунтовое покрытие, на которое можно наносить покрывной слой без потери поверхностного
15 аспекта или адгезии.

Способ по изобретению

Предварительная обработка

Перед нанесением композиции стекловидной эмали по настоящему изобретению на сталь с металлическим покрытием поверхность стали может быть
20 соответствующим образом подвергнута предварительной обработке перед нанесением на поверхность композиции стекловидной эмали.

Предварительная обработка может включать любую общепринятую предварительную обработку поверхностей, покрываемых эмалевой композицией. Такие предварительные обработки включают обработку кислотой, обработку
25 щелочами, отжиг, пассивацию и конверсию, а также их комбинации. Обработку кислотами и щелочами обычно используют для очистки поверхности. При обработке отжигом подложку с металлическим покрытием выдерживают при повышенной температуре и затем охлаждают, чтобы модифицировать состояние поверхности подложки с металлическим покрытием перед эмалированием. При пассивации
30 улучшается коррозионная стойкость. Целью предварительной обработки является получение поверхности, с которой будет хорошо сцепляться стеклованное грунтовое покрытие.

Нанесение грунтовочной композиции

Грунтовочную композицию, используемую согласно способу по настоящему изобретению, наносят (в один или несколько слоев) для получения грунтового покрытия толщиной от 3 до 120 мкм, предпочтительно, от 4 до 100 мкм. Эмалевые покрытия такой толщины обеспечивают надлежащую адгезию и в то же время проявляют высокую термостойкость и устойчивость к воздействию коррозионных химических веществ. Более предпочтительно, получают грунтовое покрытие толщиной от 5 до 40 мкм. Относительно небольшая толщина позволяет осуществлять эффективный обжиг и избегать каких-либо деформаций стальной подложки.

Остеклованная грунтовочная композиция настоящего изобретения, даже если она нанесена на обе противоположные стороны металлической подложки и обожжена, обеспечивает очень хорошее сцепление со сталью, имеющей металлическое покрытие, без появления дефектов “рыбья чешуя”. Полученное эмалевое покрытие для некоторых областей применений может считаться достаточным. Однако настоящее изобретение представляет особый интерес в случае нанесения покрывного слоя. Использование покрывного слоя (одно- или многослойного) может быть желательным при нанесении различных стекловидных композиций, например, с точки зрения требуемого цвета или какого-либо другого свойства, или если требуется более толстое эмалевое покрытие. Согласно настоящему изобретению и, в частности, если грунтовое покрытие имеет толщину в диапазоне от 5 до 40 мкм, на грунтовое покрытие на поверхности стальной подложки с металлическим покрытием предпочтительно наносят покрывной слой. Покрывной слой может быть нанесен на эмалевую композицию в соответствии с изобретением до или после того, как последняя будет обожжена. В последнем случае подложку необходимо стекловать повторно. Композиция покрывного слоя может быть такой же или другой, при условии, что она подходит для стеклования при относительно низкой температуре, предпочтительно, при температуре в диапазоне первой стадии стеклования.

Покрывной слой может иметь толщину в том же диапазоне, что и грунтовочный слой, т.е. от 3 до 300 мкм. Полученная многослойная эмалевая система предпочтительно имеет общую толщину от 20 до 350 мкм и, наиболее предпочтительно, от 25 до 100 мкм.

Грунтовочная композиция может быть нанесена на сталь с металлическим покрытием в соответствии со способом по изобретению любым общепринятым

способом. Такой способ нанесения включает способы влажного нанесения, в том числе нанесение покрытий плакированием, окунанием, обливанием, с помощью валика, кисти, трафаретную печать и напыление. Вследствие этого грунтовочная композиция в соответствии с изобретением может быть включена в носитель. Такой носитель приемлемо является водой, что позволяет напылять композицию или использовать ее для окунаания. В качестве альтернативы, композиция может быть включена в полимерную смолу для целей, которые будут разъяснены ниже. Таким образом, носитель зависит от способа, посредством которого грунтовочную композицию наносят на стальную подложку с металлическим покрытием. Носитель, как правило, включает воду и/или органические соединения, такие как эмульгаторы, суспендирующие агенты и полимерные смолы. Понятно, что такие органические соединения не следует рассматривать как часть грунтовочной композиции, поскольку они обычно разлагаются (т.е. окисляются и образуют газы во время обжига). Таким образом, способы нанесения могут включать использование шликера, т.е. суспензии, получаемой смешением стеклянной фритты, добавок и воды. Добавки могут включать соединения, регулирующие вязкость, такие как электролиты и полимеры, такие как полимеры целлюлозного типа. После нанесения шликера слой грунтовочной композиции сушат перед обжигом. Сушка может осуществляться любым известным способом, таким как нагревание слоя грунтового покрытия с помощью горячего воздуха, например, при температуре в диапазоне от 30 до 90°C. Можно использовать и другие способы, такие как сушка инфракрасными лучами и микроволновая сушка.

Грунтовочную композицию также можно наносить с помощью методов сухого нанесения. Достаточно удобным способом является сухое электростатическое нанесение, т.е. осаждение электростатически заряженного порошка сухой грунтовочной композиции.

Подходящий способ получения грунтовочной композиции согласно способу изобретения заключается в приготовлении жидкой композиции, включающей в себя полимерную смолу и грунтовочную композицию. Затем жидкую композицию наносят на поверхность стальной подложки с металлическим покрытием с образованием слоя смолы и грунтовочной композиции. Далее слой сушат или отверждают, получая слой, включающий в себя полимер и грунтовочную композицию. Примеры таких слоев описаны в патентных документах US 6455625 и US 5325580. Полимер может быть полимерами на основе акрилата, или эпоксидными смолами, или сложными полиэфирами. Приемлемо, если смола включает термореактивную смолу

или смесь термореактивной и термопластичной смол, и такую термореактивную смолу или смесь отверждают после нанесения слоя, содержащего полимер и грунтовочную композицию, на поверхность стальной подложки с металлическим покрытием. Соответственно, настоящее изобретение также предлагает стальное изделие перед эмалированием, включающее стальную подложку с металлическим покрытием, на которую нанесено покрытие, включающее в себя полимерную смолу и грунтовочную композицию согласно настоящему изобретению. При обжиге стального изделия в состоянии, предшествующем эмалированию, полимерная смола будет соответствующим образом полностью сгорать при температуре обжига.

10 Стеклование

После нанесения грунтовочной композиции получают эмалевые покрытия. Стадия стеклования может быть осуществлена в обычной печи. Стадию стеклования предпочтительно проводят при температуре приблизительно от 650 до 750°C. Например, изделие может обжигаться в течение от 4 до 6 минут при температуре 675°C, в течение от 3 до 5 минут при температуре 710°C или в течение от 3 до 3,5 минут при температуре 740°C. Предпочтительный диапазон температур обжига составляет от 670 до 740°C, что позволяет получить оптимальные сцепление и совместимость.

Нанесение покрывной композиции

Нанесение покрывной композиции может быть осуществлено с помощью тех же способов, которые используются для нанесения грунтовочной композиции. Покрывная композиция может наноситься после того, как была остеклована грунтовочная композиция. Затем стальную подложку с металлическим покрытием, покрытую грунтовкой, снова обжигают для стеклования покрывной композиции. Обычно это выполняют в том же температурном диапазоне, о котором упоминалось выше. Можно также наносить покрывную композицию на грунтовочную композицию и перед стадией стеклования последней. Это имеет то преимущество, что получается относительно гибкая стальная подложка, которая еще может быть отформована, но которая уже находится в состоянии, предшествующем эмалированию, и требует лишь конечной стадии стеклования.

Эмалированное изделие

Изделие может быть приемлемо выбрано из группы, состоящей из: крупной бытовой техники, бытовой электроники, архитектурных сооружений и бытовых электроприборов. Примеры включают, видеоаппаратуру и компьютерную технику,

двери и дверные рамы, кухонные плиты, варочные панели, лицевые панели и дверцы отдельностоящих кухонных плит, микроволновые печи и духовые шкафы, барабанные сушильные машины, барабан стиральной машины, облицовочные панели отдельностоящих нагревательных приборов, решетки для барбекю, теплоотражатели, электронные грифельные доски, кровельная черепица, кухонная посуда, гофрированные панели для теплообменных устройств, панели для облицовки, кровельный материал, рекламные щиты, бойлеры и электрические водонагреватели, моечный резервуар, ванну, душевой поддон и многое другое, например, при применении в строительстве включает трубы, шпунтовые сваи, опорные плиты и панели.

Далее изобретение будет дополнительно проиллюстрировано с помощью следующих примеров.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Композиции эмалей готовили с помощью мокрого помола мягких эмалевых фритт, обычно предназначенных для эмалирования алюминия при низких температурах, таких как 5068, 5549, GL4317, получаемых из филиала компании Ferro Enamels, в которые авторы изобретения добавляли другие минеральные соединения, чтобы модифицировать композицию. Использовали диоксид кремния, диоксид титана, оксид алюминия, борную кислоту и тетраборат натрия, оксид железа, оксид хрома, диоксид марганца, оксид ванадия, оксид меди, а также фосфаты или гидроксиды соответствующих металлов. Окончательную оксидную композицию анализировали методом с использованием индуктивно-связанной плазмы после растворения порошка или с помощью SEM-EDX (англ. Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray – сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским излучением) непосредственно на покрытиях после стеклования.

Величину pH эмалевого шликера доводили до pH в диапазоне от 8 до 12, добавляя при необходимости, например, либо борную или молибденовую кислоту, либо гидроксид натрия или калия. Стабильные суспензии получали при использовании бентона EW, бентонита, дымящего диоксида кремния, СМС (англ. Carboxymethylcellulose – карбоксиметилцеллюлоза) типа KG 25 или KG 1000 из компании Zschimmer&Schwarz, для получения содержания сухого вещества, варьирующегося от 30 до 70%.

Чтобы получить формуемое покрытие, в суспензию добавляли полимер, позволяющий получать деформируемое (гибридное) покрытие после отверждения. Могут использоваться многие типы полимеров, такие как полиуретаны, сложные полиэферы, акриловые полимеры. Доля полимера относительно стеклянного порошка варьировалась от 10 до 50 на 100 массовых частей. Суспензии наносили с помощью открытых устройств для нанесения покрытий, позволяющих получать влажную пленку толщиной приблизительно от 10 до 50 микрон, но суспензии можно также наносить посредством окунания, напыления, трафаретной печати или нанесения покрытий валиком.

Отверждение проводили при температуре от 60 до 230°C, в зависимости от используемого полимера.

Подложки представляли собой алюминированную сталь 1 типа, алюминированную сталь 2 типа, листы Galvalume®, разрезанные на небольшие листы размером приблизительно 100*300мм, отшлифованные, предварительно обезжиренные с помощью промышленных щелочных очистителей, таких как ridoline® C72 компании Henkel или Galvaclean® S 5086 компании Chemetall. После нанесения образцы сначала отверждали сжатым воздухом в конвекционной печи, установленной на 160°C, в течение от 10 до 30 секунд (в зависимости от толщины влажной пленки). Сталь в стали с металлическим покрытием представляет собой углеродистую сталь или легированную сталь. Все образцы тестировали по DX51D + AS EN10346, DX54D + AS EN10346, DX55D + AS EN 10346, DX56D + AS EN10346. Все образцы были изготовлены из сталей, обычно выходящих за рамки стандарта EN10209. Были использованы стали с металлическим покрытием, такие как определены в стандартах EN10346, HX260LAD + AS EN10346.

После отверждения было подтверждено, что органическое покрытие имело сцепление с подложкой и поддавалось изгибу с помощью конического стержня, у которого минимальный диаметр гибки составлял 4 мм.

После отверждения образца выполняли стадию стеклования по следующей схеме:

- 675°C, от 4 до 6 минут,
- 710°C, от 3 до 5 минут,
- 740°C, от 3 до 3,5 минут.

Образцы, демонстрирующие хорошее сцепление, покрывали белой эмалью NPD787/6 из филиала компании Ferro enamels таким образом, чтобы получить после стеклования слой приблизительно 50 мкм. Фритту измельчали с такими же добавками, как описано выше, наносили с помощью стержневого устройства для нанесения покрытия 90, сушили и обжигали. Образцы для испытаний обжигали при температуре 710 и 740°C в течение 4 минут. Только грунтовочные композиции согласно настоящему изобретению обеспечивали получение непрозрачного и белого слоя, сохраняющего хорошее сцепление с подложкой в случае двухслойной системы.

- 10 Непрозрачность количественно определяли измерением цвета образцов с помощью колориметра типа Hunterlab Miniscan XE PIUS(тип 4500L). Для непрозрачных (глухих) слоев величина L составляет >85, для незаглушенных слоев <50.

- 15 Сцепление оценивали с помощью испытания ударной нагрузкой в соответствии со стандартом EN10209. Сцепление оценивали по шкале от 1, превосходное, до 5 = нулевое. При низких индексах после разрушения верхней части покрытия можно наблюдать непосредственный контакт стекло–металл. Чем выше индекс, тем меньшая “блокировка” получена. Для индекса 5 получено полное отслаивание стеклянного слоя.

Шкала оценки			
Сцепление		Аспект	
1	Без дефектов (превосходное)	1	Белый/гладкий/глянцевый
2	Очень хорошее	2	непрозрачный/шероховатый/неглянцевый
3	Среднее	3	Большей частью белый
4	Плохое	4	Некоторое количество белых пятен
5	Очень плохое (нулевое, полное отслаивание)	5	Отсутствие белого

- 20 Было обнаружено, что грунтовочные композиции обеспечивают хорошее сцепление даже в случае, когда покрывной слой наносят после стеклования. Таблица 9 содержит некоторые сравнительные примеры CE1-CE4. В Таблице 9 также представлен состав композиций оксидов, показавших хорошее сцепление в сочетании с высокой совместимостью. Соответственно, представлены суммы
- 25 кислотных, основных и промежуточных компонентов, а также общие количества $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ и общие количества $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$.

Таблица 9

		СОСТАВ	B09	B10	B35	B36	C + V	C05	C06	C07	C11	C12	C13	C14	C15	C25	C31	C32	F21	F22	G06
		ADH GC (710°C - 4'00")	1	1	2	2	1	2	2	2	1	1	1	2	1	2	2	2	1	1	1
		ADH GC+TC (710°C - 4'00")	2	2	2	2	2	3	1	2	1	1	1	2	2	3	2	3	3	3	1
		OPA GC+TC (710°C - 4'00")	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
		ADH GC+TC (740°C - 4'00")	1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	2	1	1	3	1	1	1	1
Мин.	Макс.	OPA GC+TC (740°C - 4'00")	2	3	1	1	2	2	1	2	2	2	3	1	2	2	2	2	2	2	1
0,0	18,5	Al2O3	15,2	17,1	18,5	14,9	5,4	5,2	5,1	4,9	5,3	4,4	5,5	4,7	4,8	4,7	5,2	5,2	0,8	0,5	0,0
1,6	26,2	B2O3	5,3	6,2	7,0	5,0	11,5	11,0	10,2	9,5	11,0	8,4	10,9	9,2	10,2	9,5	10,2	10,2	1,6	2,1	9,8
0,0	28,6	CeO2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	14,4	Cr2O3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	22,8	CuO	16,3	22,6	0,0	0,0	0,0	22,8	14,1	13,1	15,2	17,4	7,6	0,0	14,1	6,6	7,0	7,0	17,8	15,6	22,7
0,0	27,9	Fe2O3	16,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,8	19,3	7,4	22,7	14,8	15,0	0,0	12,8	20,7	20,7	23,3	7,7	25,8
1,9	9,7	K2O	6,3	7,3	7,9	6,3	2,6	2,5	2,3	2,2	2,5	1,9	2,5	2,1	2,3	2,2	2,3	2,3	4,1	5,4	9,0
0,0	3,0	Li2O	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	1,6	1,5	1,4	1,6	1,2	1,6	1,4	1,5	1,4	1,5	1,5	2,1	2,8	0,0
0,0	13,4	MnO2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	1,2	MoO3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
8,6	22,2	Na2O	8,7	10,0	10,7	8,6	11,8	11,3	10,4	9,7	11,3	8,6	11,2	9,5	10,4	9,7	10,4	10,4	12,7	16,7	9,8
1,6	31,3	P2O5	25,2	29,1	31,3	25,2	9,2	8,8	8,1	7,6	8,8	6,7	8,8	7,4	8,1	7,6	8,1	8,1	6,8	8,9	2,2
0,0	33,4	Sb2O3	0,0	0,0	16,6	33,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,0	30,3	SiO2	2,3	2,3	2,5	2,0	29,9	28,6	26,8	25,2	28,7	22,3	28,9	24,4	26,5	25,0	26,9	26,9	16,3	20,9	13,6
0,0	28,6	SnO2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,3	10,8	TiO2	0,3	0,4	0,4	0,3	5,6	5,4	5,0	4,6	5,4	4,1	5,4	4,5	5,0	4,6	5,0	5,0	8,2	10,8	6,9
0,0	19,5	V2O5	0,0	0,0	0,0	0,0	19,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	19,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	9,1	WO3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	5,0	ZnO	4,2	4,8	5,0	4,0	2,2	2,1	1,9	1,8	2,1	1,6	2,1	1,7	1,9	1,8	1,9	1,9	0,0	0,0	0,0
0,0	8,4	ZrO2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	6,4	8,4	0,0
23,0	64,9	Кислотные компоненты	28,0	31,9	34,3	27,7	64,9	43,6	40,7	38,1	43,7	33,7	43,7	56,4	40,4	51,3	40,8	40,8	37,8	49,2	23,0
16,2	58,3	Основные компоненты	35,2	22,1	23,6	19,0	18,3	17,5	30,0	34,4	24,9	36,1	32,3	29,7	16,2	27,9	36,8	36,8	42,2	32,6	44,6
13,9	53,3	Промежуточные компоненты	36,8	45,9	42,1	53,3	16,9	38,9	29,3	27,5	31,4	30,2	24,0	13,9	43,4	20,8	22,4	22,4	20,1	18,2	32,5
16,7	48,6	CeO2+Cr2O3+CuO+Fe2O3+MnO2+MoO3+Sb2O3+SnO2+V2O5+WO3	32,5	22,8	16,7	33,5	19,6	23,0	28,0	32,6	22,8	40,2	22,6	34,7	28,6	32,9	27,8	27,8	41,2	23,5	48,6
0,1	48,6	CeO2+CuO+Fe2O3+MoO3+SnO2+WO3	32,5	22,8	0,1	0,2	0,2	23,0	28,0	32,6	22,8	40,2	22,6	15,1	14,2	19,6	27,8	27,8	41,2	23,5	48,6
		Всего	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Таблица 9 (продолжение)

		СОСТАВ	G07	G11	Ю8	И8-FE-10	И8-FE-12	И8-FE-2	И8-FE-3	И8-FE-4	И8-FE-5	И8-FE-6	И8-FE-7	И8-FE-8	И8-FE-9
		ADH GC (710°C - 4'00")	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1
		ADH GC+TC (710°C - 4'00")	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
		OPA GC+TC (710°C - 4'00")	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
		ADH GC+TC (740°C - 4'00")	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3
Мин.	Макс.	OPA GC+TC (740°C - 4'00")	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,0	18,5	Al2O3	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
1,6	26,2	B2O3	10,6	26,2	21,3	17,3	20,0	18,4	18,3	15,7	18,3	15,7	17,5	19,4	17,3
0,0	28,6	CeO2	0,0	0,0	0,0	10,7	0,0	0,0	16,7	28,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	14,4	Cr2O3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	22,8	CuO	16,3	2,7	2,6	2,0	2,4	18,6	2,2	1,9	2,2	1,9	2,1	2,3	2,0
0,0	27,9	Fe2O3	27,9	22,9	15,1	12,2	14,1	13,0	12,9	11,1	12,9	11,1	12,3	13,6	12,2
1,9	9,7	K2O	9,7	8,0	3,1	2,5	2,9	2,7	2,7	2,3	2,7	2,3	2,5	2,8	2,5
0,0	3,0	Li2O	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	13,4	MnO2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	1,2	MoO3	0,2	1,2	1,2	1,0	1,2	1,1	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0	1,1	1,0
8,6	22,2	Na2O	10,6	15,2	22,2	18,0	20,8	19,1	19,1	16,4	19,1	16,4	18,2	20,2	18,0
1,6	31,3	P2O5	2,4	2,0	2,2	1,8	2,1	1,9	1,9	1,6	1,9	1,6	1,8	2,0	1,8
0,0	33,4	Sb2O3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,0	30,3	SiO2	14,7	15,6	20,1	27,0	18,9	17,4	17,3	14,9	17,3	14,9	16,5	30,3	27,0
0,0	28,6	SnO2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,7	28,6	20,6	0,0	10,7
0,3	10,8	TiO2	7,5	6,1	8,8	7,2	8,3	7,6	7,6	6,5	7,6	6,5	7,2	8,0	7,2
0,0	19,5	V2O5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	9,1	WO3	0,0	0,0	0,0	0,0	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	5,0	ZnO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	8,4	ZrO2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
23,0	64,9	Кислотные компоненты	24,8	24,9	32,4	37,0	39,5	28,0	27,9	23,9	27,9	23,9	26,6	41,4	37,0
16,2	58,3	Основные компоненты	48,2	46,2	43,4	43,4	37,8	34,8	51,3	58,3	34,7	29,7	33,0	36,6	32,7
13,9	53,3	Промежуточные компоненты	26,9	28,9	24,2	19,6	22,6	37,2	20,8	17,8	37,4	46,4	40,4	21,9	30,3
16,7	48,6	CeO2+Cr2O3+CuO+Fe2O3+MnO2+MoO3+Sb2O3+SnO2+V2O5+WO3	44,4	26,8	18,9	26,0	26,7	32,6	32,8	42,4	32,8	42,4	36,0	17,1	26,0
0,1	48,6	CeO2+CuO+Fe2O3+MoO3+SnO2+WO3	44,4	26,8	18,9	26,0	26,7	32,6	32,8	42,4	32,8	42,4	36,0	17,1	26,0
		Всего	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Таблица 9 (продолжение)

		СОСТАВ	CE1	CE2	CE3	CE4
		ADH GC (710°C - 4'00")	1	1	1	1
		ADH GC+TC (710°C - 4'00")	1	1	1	1
		OPA GC+TC (710°C - 4'00")	5	5	5	5
		ADH GC+TC (740°C - 4'00")				
Мин.	Макс.	OPA GC+TC (740°C - 4'00")	5	5	5	5
0,0	18,5	Al ₂ O ₃	22,2	30,8	29,9	21,6
1,6	26,2	B ₂ O ₃	8,0	12,5	12,1	7,7
0,0	28,6	CeO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	14,4	Cr ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	22,8	CuO	0,0	0,0	3,0	3,0
0,0	27,9	Fe ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0	0,0
1,9	9,7	K ₂ O	9,4	6,6	6,4	9,1
0,0	3,0	Li ₂ O	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	13,4	MnO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	1,2	MoO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0
8,6	22,2	Na ₂ O	12,9	11,8	11,4	12,4
1,6	31,3	P ₂ O ₅	37,7	34,5	33,4	36,5
0,0	33,4	Sb ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0	0,0
2,0	30,3	SiO ₂	3,0	1,9	1,9	2,9
0,0	28,6	SnO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0
0,3	10,8	TiO ₂	0,5	0,0	0,0	0,5
0,0	19,5	V ₂ O ₅	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	9,1	WO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	5,0	ZnO	6,3	0,0	0,0	6,1
0,0	8,4	ZrO ₂	0,0	1,9	1,9	0,0
23,0	64,9	Кислотные компоненты	41,2	38,3	37,2	40,0
16,2	58,3	Основные компоненты	28,6	18,4	17,8	27,7
13,9	53,3	Промежуточные компоненты	30,2	43,3	45,0	32,3
16,7	48,6	CeO ₂ +Cr ₂ O ₃ +CuO+Fe ₂ O ₃ +MnO ₂ +MoO ₃ +Sb ₂ O ₃ +SnO ₂ +V ₂ O ₅ +WO ₃	0,0	0,0	3,0	3,0
0,1	48,6	CeO ₂ +CuO+Fe ₂ O ₃ +MoO ₃ +SnO ₂ +WO ₃	0,0	0,0	3,0	3,0
		Всего	100	100	100	100

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения стальной подложки с металлическим покрытием, снабженной покрытием из грунтовочной композиции, включающий нанесение слоя грунтовочной композиции на стальную подложку с металлическим покрытием, где
5 грунтовочная композиция включает в себя:

- один или более основной компонент (B), выбранный из группы, состоящей из CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ и ZnO;
- один или более компонент с промежуточной кислотностью (IN), выбранный из группы, состоящей из Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ и Fe₂O₃;
- 10 – один или более кислотный компонент (A), выбранный из группы, состоящей из MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ и ZrO₂; и

где все мас.% приведены в расчете на общее количество грунтовочной композиции, и где общая сумма количеств, исключая примеси, после нормализации составляет 100 мас.%,

- 15 причем все компоненты представлены в виде оксидов, где сумма количеств CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + SnO₂ + Sb₂O₃ + V₂O₅ + WO₃ составляет приблизительно от 16,7 до 48,6 мас.%,

и обжиг подложки с металлическим покрытием вместе с грунтовочной композицией.

- 20 2. Способ по п. 1, где сумма количеств CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%.

3. Способ получения стальной подложки с эмалевым металлическим покрытием, где стальную подложку с металлическим покрытием, полученную с помощью способа по любому из пунктов с 1 по 2, подвергают стеклованию путем обжига слоя грунтовочной композиции при температуре в диапазоне
25 приблизительно от 650°C до 750°C.

4. Способ по п.п. с 1 по 3, дополнительно включающий стадию нанесения на грунтовочную композицию слоя покрывной композиции.

5. Способ получения стальной подложки с эмалевым металлическим покрытием, где стальную подложку с покрытием, полученную с помощью способа по
30 п. 4, подвергают стеклованию путем обжига слоя покрывной композиции при температуре в диапазоне приблизительно от 650°C до 750°C.

6. Способ по п. 5, где подложку, полученную с помощью способа по любому из пунктов с 1 по 4, подвергают стеклованию путем обжига слоя грунтовочной композиции при температуре в диапазоне приблизительно от 650 до 750°C, после чего наносят слой покрывной композиции, и подложку подвергают стеклованию путем обжига слоя покрывной композиции при температуре в диапазоне приблизительно от 650 до 750°C.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где грунтовочную композицию и/или покрывную композицию обжигают при температуре в диапазоне приблизительно от 670 до 740°C.

8. Способ по любому из пунктов с 1 по 7, где металлическое покрытие стальной подложки с металлическим покрытием содержит алюминий, цинк, алюминийсодержащий сплав, цинксодержащий сплав или их комбинацию.

9. Способ по п. 8, где металлическое покрытие состоит из алюминийсодержащего сплава, предпочтительно, сплава алюминий-кремний.

10. Способ по п.п. с 1 по 9, где сталь выбрана из группы, состоящей из высокоуглеродистой стали, высоколегированной стали, низкоуглеродистой стали, экстранизкоуглеродистой стали, ультранизкоуглеродистой стали, микролегированной стали, двухфазной стали, стали повышенной прочности, высокопрочной низколегированной стали, закаленной стали, стали горячей формовки.

11. Способ по любому из пунктов с 1 по 9, где слой грунтовочной композиции имеет толщину от 3 до 120 мкм.

12. Способ по п.п. с 1 по 10, где в грунтовочной композиции основные компоненты В присутствуют в количестве приблизительно от 16,2 до 58,3 мас. %.

13. Способ по п.п. с 1 по 10, где в грунтовочной композиции, промежуточные компоненты IN присутствуют в количестве приблизительно от 13,9 до 53,3 мас. %.

14. Способ по п.п. с 1 по 10, где в грунтовочной композиции, кислотные компоненты А присутствуют в количестве приблизительно от 23,0 до 64,9 мас. %.

15. Способ по п.п. с 1 по 10, где грунтовочная композиция содержит менее приблизительно 0,1, предпочтительно, менее приблизительно 0,05 мас. % NiO и/или CoO.

16. Способ по п.п. с 1 по 10, где один или более основной компонент В выбран из группы, состоящей из:

- a. CuO в количестве приблизительно от 0,0 до 22,8 мас.%;
- b. K₂O в количестве приблизительно от 1,9 до 9,7 мас.%;
- c. Na₂O в количестве приблизительно от 8,6 до 22,2 мас.%;
- d. ZnO в количестве приблизительно от 0,0 до 5,0 мас.%; и
- 5 e. CeO₂ в количестве приблизительно от 0,0 до 28,6 мас.%.

17. Способ по п.п. с 1 по 10, где один или более промежуточный компонент IN выбран из группы, состоящей из:

- a. Al₂O₃ в количестве приблизительно от 0,0 до 18,5 мас.%;
- b. B₂O₃ в количестве приблизительно от 1,6 до 28,6 мас.%;
- 10 c. Cr₂O₃ в количестве приблизительно от 0,0 до 14,4 мас.%;
- d. Sb₂O₃ в количестве приблизительно от 0,0 до 33,4 мас.%;
- e. SnO₂ в количестве приблизительно от 0,0 до 28,6 мас.%; и
- f. Fe₂O₃ в количестве приблизительно от 0,0 до 27,9 мас.%.

18. Способ по п.п. с 1 по 10, где один или более кислотный компонент A
15 выбран из группы, состоящей из:

- a. MnO₂ в количестве приблизительно от 0,0 до 13,4 мас.%;
- b. MoO₃ в количестве приблизительно от 0,1 до 1,2 мас.%;
- c. P₂O₅ в количестве приблизительно от 1,6 до 31,3 мас.%;
- d. SiO₂ в количестве приблизительно от 2,0 до 30,3 мас.%;
- 20 e. TiO₂ в количестве приблизительно от 0,3 до 10,8 мас.%;
- f. WO₃ в количестве приблизительно от 0,0 до 9,1 мас.%; и
- g. ZrO₂ в количестве приблизительно от 0,0 до 8,4 мас.%.

19. Грунтовочная композиция, включающая в себя

- один или более основной компонент (B), выбранный из группы, состоящей из
25 CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ и ZnO;
- один или более компонент с промежуточной кислотностью (IN), выбранный из группы, состоящей из Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ и Fe₂O₃;
- один или более кислотный компонент (A), выбранный из группы, состоящей из MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ и ZrO₂; и

где все мас.% приведены в расчете на общее количество грунтовочной композиции, и где общая сумма количеств, исключая примеси, после нормализации составляет 100 мас.%,

5 причем все компоненты представлены в виде оксидов, где сумма количеств $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 16,7 до 48,6 мас.%.

20. Грунтовочная композиция по п. 19, где сумма количеств $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ составляет приблизительно от 0,1 до 48,6 мас.%.

10 21. Применение грунтовочной композиции по п.п. с 19 по 20 для обеспечения улучшенного сцепления и/или совместимости при нанесении на стальную подложку с металлическим покрытием и стекловании при температуре в диапазоне приблизительно от 650 до 750°C.

15 22. Изделие, включающее стальную подложку с металлическим покрытием и грунтовочную композицию, получаемые с помощью способа по любому из пунктов с 1 по 19.

23. Изделие, включающее стальную подложку с металлическим покрытием и остеклованную грунтовочную композицию, получаемые с помощью способа по любому из пунктов с 1 по 19.

20 24. Изделие по п. 19, дополнительно включающее покрывной слой, предпочтительно, белый покрывной слой.

25. Изделие по п. 22 или 23, выбранное из группы, состоящей из крупной бытовой техники, бытовой электроники, архитектурных сооружений и бытовых электроприборов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения стальной подложки с металлическим покрытием, снабженной покрытием из грунтовочной композиции, включающий нанесение слоя грунтовочной композиции на стальную подложку с металлическим покрытием, где
5 грунтовочная композиция включает в себя:

- один или более основной компонент (B), выбранный из группы, состоящей из CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ и ZnO;
- один или более компонент с промежуточной кислотностью (IN), выбранный из группы, состоящей из Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ и Fe₂O₃;
- 10 – один или более кислотный компонент (A), выбранный из группы, состоящей из MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ и ZrO₂; и

где все мас.% приведены в расчете на общее количество грунтовочной композиции, и где общая сумма количеств, исключая примеси, после нормализации составляет 100 мас.%,

- 15 причем все компоненты представлены в виде оксидов, где сумма количеств CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + SnO₂ + Sb₂O₃ + V₂O₅ + WO₃ составляет от 16,7 до 48,6 мас.%, и где сумма количеств CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ составляет от 18,9 до 48,6 мас.%.
и обжиг подложки с металлическим покрытием вместе с грунтовочной композицией.

- 20 2. Способ по п. 1, где грунтовочная композиция не содержит более чем 5 мас.% Sb₂O₃, предпочтительно не более чем 1 мас.% Sb₂O₃.

3. Способ получения стальной подложки с эмалевым металлическим покрытием, где стальную подложку с металлическим покрытием, полученную с помощью способа по любому из пунктов с 1 по 2, подвергают стеклованию путем
25 обжига слоя грунтовочной композиции при температуре в диапазоне от 650°C до 750°C.

4. Способ по п.п. с 1 по 3, дополнительно включающий стадию нанесения на грунтовочную композицию слоя покрывной композиции.

5. Способ получения стальной подложки с эмалевым металлическим
30 покрытием, где стальную подложку с покрытием, полученную с помощью способа по п. 4, подвергают стеклованию путем обжига слоя покрывной композиции при температуре в диапазоне от 650°C до 750°C.

6. Способ по п. 5, где подложку, полученную с помощью способа по любому из пунктов с 1 по 4, подвергают стеклованию путем обжига слоя грунтовочной композиции при температуре в диапазоне от 650 до 750°C, после чего наносят слой покрывной композиции, и подложку подвергают стеклованию путем обжига слоя покрывной композиции при температуре в диапазоне от 650 до 750°C.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где грунтовочную композицию и/или покрывную композицию обжигают при температуре в диапазоне от 670 до 740°C.
8. Способ по любому из пунктов с 1 по 7, где металлическое покрытие стальной подложки с металлическим покрытием содержит алюминий, цинк, алюминийсодержащий сплав, цинксодержащий сплав или их комбинацию.
9. Способ по п. 8, где металлическое покрытие состоит из алюминийсодержащего сплава, предпочтительно, сплава алюминий-кремний.
10. Способ по п.п. с 1 по 9, где сталь выбрана из группы, состоящей из высокоуглеродистой стали, высоколегированной стали, низкоуглеродистой стали, экстранизкоуглеродистой стали, ультранизкоуглеродистой стали, микролегированной стали, двухфазной стали, стали повышенной прочности, высокопрочной низколегированной стали, закаленной стали, стали горячей формовки.
11. Способ по любому из пунктов с 1 по 9, где слой грунтовочной композиции имеет толщину от 3 до 120 мкм.
12. Способ по п.п. с 1 по 10, где в грунтовочной композиции основные компоненты В присутствуют в количестве от 16,2 до 58,3 мас. %.
13. Способ по п.п. с 1 по 10, где в грунтовочной композиции, промежуточные компоненты IN присутствуют в количестве от 13,9 до 53,3 мас. %.
14. Способ по п.п. с 1 по 10, где в грунтовочной композиции, кислотные компоненты А присутствуют в количестве от 23,0 до 64,9 мас. %.
15. Способ по п.п. с 1 по 10, где грунтовочная композиция содержит менее 0,1, предпочтительно, менее 0,05 мас. % NiO и/или CoO.
16. Способ по п.п. с 1 по 10, где один или более основной компонент В выбран из группы, состоящей из:
- CuO в количестве от 0,0 до 22,8 мас. %;
 - K₂O в количестве от 1,9 до 9,7 мас. %;

- c. Na_2O в количестве от 8,6 до 22,2 мас.%;
- d. ZnO в количестве от 0,0 до 5,0 мас.%; и
- e. CeO_2 в количестве от 0,0 до 28,6 мас.%.

17. Способ по п.п. с 1 по 10, где один или более промежуточный компонент

5 IN выбран из группы, состоящей из:

- a. Al_2O_3 в количестве от 0,0 до 18,5 мас.%;
- b. B_2O_3 в количестве от 1,6 до 28,6 мас.%;
- c. Cr_2O_3 в количестве от 0,0 до 14,4 мас.%;
- d. Sb_2O_3 в количестве от 0,0 до 33,4 мас.%;
- 10 e. SnO_2 в количестве от 0,0 до 28,6 мас.%; и
- f. Fe_2O_3 в количестве от 0,0 до 27,9 мас.%

18. Способ по п.п. с 1 по 10, где один или более кислотный компонент A выбран из группы, состоящей из:

- a. MnO_2 в количестве от 0,0 до 13,4 мас.%;
- 15 b. MoO_3 в количестве от 0,1 до 1,2 мас.%;
- c. P_2O_5 в количестве от 1,6 до 31,3 мас.%;
- d. SiO_2 в количестве от 2,0 до 30,3 мас.%;
- e. TiO_2 в количестве от 0,3 до 10,8 мас.%;
- f. WO_3 в количестве от 0,0 до 9,1 мас.%; и
- 20 g. ZrO_2 в количестве от 0,0 до 8,4 мас.%.

19. Грунтовочная композиция, включающая в себя

- один или более основной компонент (B), выбранный из группы, состоящей из CuO , K_2O , Li_2O , Na_2O , CeO_2 и ZnO ;
- один или более компонент с промежуточной кислотностью (IN), выбранный из
- 25 группы, состоящей из Al_2O_3 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 и Fe_2O_3 ;
- один или более кислотный компонент (A), выбранный из группы, состоящей из MnO_2 , MoO_3 , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 и ZrO_2 ; и

где все мас.% приведены в расчете на общее количество грунтовочной композиции, и где общая сумма количеств, исключая примеси, после нормализации составляет

30 100 мас.%,

причем все компоненты представлены в виде оксидов, где сумма количеств $\text{CeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ составляет от 16,7 до 48,6 мас.%, и где сумма количеств $\text{CeO}_2 + \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3$ составляет от 18,9 до 48,6 мас.%.

- 5 20. Грунтовочная композиция по п. 19, где грунтовочная композиция не содержит более чем 5 мас.% Sb_2O_3 , предпочтительно не более чем 1 мас.% Sb_2O_3 . .
21. Применение грунтовочной композиции по п.п. с 19 по 20 для обеспечения улучшенного сцепления и/или совместимости при нанесении на стальную подложку с металлическим покрытием и стекловании при температуре в диапазоне от 650 до
- 10 750°C.
22. Изделие, включающее стальную подложку с металлическим покрытием и грунтовочную композицию, получаемые с помощью способа по любому из пунктов с 1 по 19.
23. Изделие, включающее стальную подложку с металлическим покрытием и
- 15 остеклованную грунтовочную композицию, получаемые с помощью способа по любому из пунктов с 1 по 19.
24. Изделие по п. 19, дополнительно включающее покрывной слой, предпочтительно, белый покрывной слой.
25. Изделие по п. 22 или 23, выбранное из группы, состоящей из крупной
- 20 бытовой техники, бытовой электроники, архитектурных сооружений и бытовых электроприборов.