

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202193254** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2022.03.15**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.05.28**

(51) Int. Cl. **C09D 5/08** (2006.01)  
**B05D 7/00** (2006.01)  
**C09D 5/24** (2006.01)  
**F24D 19/00** (2006.01)  
**C09D 161/04** (2006.01)  
**B05D 5/12** (2006.01)  
**F28F 21/08** (2006.01)

**(54) СИСТЕМА ПОКРЫТИЯ**

(31) **19176961.1**

(32) **2019.05.28**

(33) **EP**

(86) **PCT/AT2020/060218**

(87) **WO 2020/237277 2020.12.03**

(71) Заявитель:

**ФЁСТАЛЬПИНЕ ШТАЛЬ ГМБХ  
(АТ); ПУРМО ГРУП ОЙ АБ (FI)**

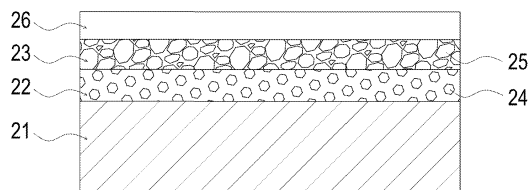
(72) Изобретатель:

**Штельнбергер Карл-Хайнц (АТ),  
Науманн Йенс, Райн Кристина (DE)**

(74) Представитель:

**Фелицына С.Б. (RU)**

(57) Изобретение относится к системе покрытия для металлических листов, покрытому системой покрытия металлическому листу, способу покрытия металлических листов, а также полному телу с системой покрытия и способу изготовления полого тела. Согласно изобретению предусмотрена система покрытия, содержащая грунтовочный слой, содержащий по меньшей мере один пленкообразователь и по меньшей мере один ингибитор коррозии, и расположенный непосредственно на грунтовочном слое покровный слой, содержащий по меньшей мере один пленкообразователь и по меньшей мере одну проводящую частицу. Система покрытия является коррозионно-стойкой, пригодной для сварки и деформируемой, в частности также при повышенных рабочих температурах, во влажном окружении и в течение длительных промежутков времени.



**A1**

**202193254**

**202193254**

**A1**

## СИСТЕМА ПОКРЫТИЯ

Изобретение относится к коррозионностойкой и пригодной для сварки системе покрытия для металлических листов. Оно относится также к покрытому таким образом металлическому листу, способу покрытия металлического листа, а также полым телам, изготовленным из покрытого металлического листа.

В Азии и в России распространены открытые системы отопления. Они отличаются тем, что между выработкой тепла на электростанции и потребителями тепла в здании нет никакого теплообменника, а нагретая вода непосредственно нагревает радиатор. Вода, которая теряется в результате утечек или испарения, восполняется. Летом вода сливается для проведения ремонтных работ. За счет этого в радиаторы постоянно попадает свежая, кислородсодержащая известковая вода, что представляет собой сильную коррозионную нагрузку. Поэтому до сих пор используются массивные чугунные радиаторы с соответствующей толщиной стенок, которые примерно через 7-10 лет насквозь ржавеют и требуют затем замены. Принятые в Европе легкие недорогие плоские радиаторы рассчитаны на закрытые системы отопления с небольшой коррозионной нагрузкой и в открытых системах насквозь ржавеют через 2-3 года.

В открытых системах отопления происходит быстрый износ радиаторов в результате коррозии. За это, с одной стороны, отвечает внесение большого количества кислорода в открытую систему. Другим фактором являются известковые отложения, если в системе отопления используется неподготовленная вода. Неподготовленная нагревающая вода к тому же представляет собой электролит. Под известковыми отложениями образуется анод, способствующий целевой коррозии. За счет этого впоследствии происходит питтингообразование, которое неожиданным образом исходит изнутри радиаторной системы. Основной механизм коррозии изображен на фиг. 1.

Этот механизм коррозии возникает в системах, в которых используется известковая вода, причем в то же время происходит внесение большого количества кислорода. Этот эффект усиливается, если в системе достигаются температуры выше примерно 35°C. Эти условия возникают, например, также в паровых системах низкого давления.

Поэтому покрытия для открытых радиаторных систем или паровых систем низкого давления требуют особенно высокой коррозионной стойкости. В то же время требуется, чтобы покрытие было пригодным для сварки с целью обеспечения изготовления систем.

Для соединения листов важно, чтобы система покрытия была пригодной для точечной, шовной роликовой и индукционной сварки. Система покрытия считается хорошо пригодной для сварки тогда, когда, с точки зрения качества и рентабельности,

может осуществляться отвечающая требованиям сварка. Это можно определить, например, по тому, что сварные точки герметичны и при сварке не образуется никаких брызг (по DIN 8524). При точечной контактной сварке другим возможным критерием является диаметр сварной точки. Хорошая пригодность для сварки важна также для проведения работ по обслуживанию. Антикоррозионная защита и пригодность для сварки являются противодействующими требованиями. Более толстое покрытие повышает антикоррозионную защиту, однако сильно ухудшает пригодность для сварки. Более тонкое покрытие лучше пригодно для сварки, однако дает недостаточную антикоррозионную защиту. Чтобы обеспечить хорошую пригодность для сварки, необходимо задавать толщину и свойства слоя покрытия. Этого можно достичь надежно и контролируемым образом только тогда, когда покрытие наносится перед изготовлением полых тел. Поэтому также необходимо, чтобы покрытия для полых тел, в частности для частично сильно искривленных полых тел, таких как нагревательные тела (радиаторы), обладали хорошей деформируемостью, чтобы обеспечить изготовление полых тел после нанесения покрытия. Поэтому соответствующее покрытие должно выдерживать деформацию или рельефную формовку используемых листов.

Известные системы покрытий не отвечают требованиям в таких системах.

Пригодное для сварки покрытие с антикоррозионной защитой описано, например, в документе WO 2007/120430. В нем описана композиция, содержащая проводящие частицы и ингибиторы коррозии в соотношении 1:8-12:1. Однако деформируемости и пригодности для сварки этой композиции недостаточно для изготовления радиаторов.

Кроме того, из автопромышленности известны коррозионностойкие системы покрытий. В документе WO 2008/080746 описана, например, пригодная для сварки и деформируемая композиция. Также раскрыт металлический лист с системой слоев, содержащей конверсионный слой и слой толщиной 0,5-2,5 мкм, содержащий пленкообразователь, предпочтительно на основе уретановой смолы, а также 2-25 мас.% проводящего пигмента с плотностью максимум 3 г/см<sup>3</sup>, причем может содержаться максимум 5 мас.% проводящего пигмента с плотностью более 3 г/см<sup>3</sup>. Кроме того, в этом слое могут содержаться ингибиторы коррозии. Однако эти системы покрытий не выдерживают длительно повышенных температур в радиаторах, т.к., в том числе, за счет использования оцинкованных стальных листов при одновременном воздействии воды и тепла происходит усиленная коррозия.

Задачей изобретения является создание пригодного для сварки и деформируемого покрытия, которое, в частности во влажном окружении, выдерживало бы в течение длительных промежутков времени повышенные рабочие температуры.

Эта задача изобретения решается посредством признаков п. 1 формулы.

Согласно изобретению, предложена система покрытия для металлических листов, содержащая грунтоточный слой, содержащий по меньшей мере один пленкообразователь и по меньшей мере один ингибитор коррозии, и расположенный непосредственно на грунтоточном слое покровный слой, содержащий по меньшей мере один пленкообразователь и по меньшей мере одну проводящую частицу.

Наличие ингибитора коррозии в грунтоточном слое обеспечивает эффективную антикоррозионную защиту. Ингибиторы коррозии – это средства, которые существенно снижают скорость коррозии металла. За счет содержащихся в покровном слое проводящих частиц достигается пригодность для сварки. Проводящие частицы являются электропроводящими частицами. За счет пленкообразователей обеспечивается хорошая адгезия. Кроме того, может достигаться хорошая деформируемость. Пленкообразователи являются высоко- или низкомолекулярными органическими веществами, которые обеспечивают то, что в композиции покрытия образуется непрерывная пленка. При этом под слоями понимаются твердые слои, которые образуются за счет по меньшей мере частичной сушки жидких лаков. В случае, если не указано иначе, все приведенные ниже значения относятся к сухим слоям. При этом оказалось, что система покрытия, содержащая грунтоточный слой и покровный слой, обеспечивает согласование свойств слоев и что достигаются заметно лучшие эффекты. Поэтому за счет системы покрытия можно заметно увеличить срок службы полых тел и сократить затраты на работы по обслуживанию. Система покрытия обладает высокой коррозионной стойкостью и хорошей пригодностью для сварки. Даже после деформации и сварки металлических листов коррозия может быть эффективно предотвращена.

Ниже более подробно описаны другие предпочтительные варианты осуществления изобретения.

Особенно хорошей пригодности для сварки можно достичь тогда, когда грунтоточный слой имеет толщину максимум 10 мкм, в частности 0,5-4 мкм, предпочтительно 1-2 мкм.

Для использования в открытых радиаторных системах особенно подходит, если грунтоточный слой содержит в качестве ингибитора коррозии по меньшей мере один коррозионно-защитный пигмент, в частности фосфат цинка, и/или ионообменный, предпочтительно кальций-ионообменный, пигмент на основе кремниевой кислоты или диоксида кремния. Таким образом, можно особенно эффективно предотвратить коррозию.

Этот эффект может быть усилен, если грунтоточный слой содержит 3-60 мас.%, в частности 5-40 мас.%, предпочтительно 10-20 мас.%, ингибитора коррозии по отношению

к грунтовочному слою. Таким образом, можно особенно хорошо предотвратить коррозию.

Грунтовочный слой предпочтительно свободен от проводящих частиц. За счет этого можно достичь особенно хорошего согласования между ингибированием коррозии и свариваемостью.

Может быть предусмотрено, что грунтовочный слой содержит в качестве пленкообразователя, в частности цианидно сшитую, полимерную систему на основе фенольной смолы, причем дополнительно включена эпоксидная смола и/или меламинавая смола. Фенольная смола дает необходимые твердость, стабильность, температурную стойкость и водостойкость. Эпоксидная и меламинавая смолы мягкие и обеспечивают хорошую деформируемость системы покрытия. За счет этого, с одной стороны, достигается особенно хорошая адгезия грунтовочного слоя, и в то же время обеспечивается особенно хорошая деформируемость.

Чтобы достичь хорошей коррозионной стойкости при одновременно хорошей пригодности для сварки, может быть предусмотрено, что покровный слой имеет максимальную толщину слоя 10 мкм, в частности 0,5-4 мкм, предпочтительно 1-2 мкм.

Предпочтительно, если система покрытия, содержащая грунтовочный слой и покровный слой, имеет толщину 1-20 мкм, в частности 1,5-6 мкм. За счет этого можно достичь особенно хорошего согласования между коррозионной стойкостью и пригодностью для сварки.

Пригодность для сварки системы покрытия можно улучшить, если покровный слой содержит углеродсодержащие проводящие частицы. В частности, может быть предусмотрено, что используется графит. Помимо хорошей пригодности для сварки, графит также имеет мягкую структуру, обеспечивая за счет этого хороший смазочный эффект при деформации. Кроме того, графит может действовать в качестве микрокатода, препятствуя коррозии при, возможно, имеющихся известковых отложениях. Пригодность для сварки особенно хорошая, если используется графит с размером зерен  $d_{100} < 10$  мкм. Это значит, что размер зерен всех графитовых частиц меньше 10 мкм.

За счет согласования размера зерен проводящего пигмента с толщиной покровного слоя можно еще более улучшить пригодность для сварки. Если часть проводящих пигментов выступает за уровень пленкообразователя наружу за поверхность системы покрытия, то пригодность для сварки улучшена. Поэтому может быть предусмотрено, что покровный слой содержит графит с размером зерен  $d_{100} < 10$  мкм и имеет толщину слоя не более 10 мкм.

Чтобы улучшить пригодность для сварки, может быть предусмотрено, что покровный слой содержит 1-40 мас.%, в частности 2-30 мас.%, предпочтительно 3-15

мас.%, проводящих частиц по отношению к покровному слою. Неожиданным образом пригодность для сварки может ухудшиться, несмотря на повышенную добавку, причем предполагается, что вследствие образования слишком большого числа токопроводящих дорожек через систему слоев могут возникнуть неблагоприятные условия распределения тока. С другой стороны, нижняя граница в 1 мас.% проводящих частиц возникает вследствие минимальной проводимости системы покрытия.

Чтобы достичь особенно хорошей адгезии с грунтовочным слоем, а также особенно хорошей деформируемости, может быть предусмотрено, что покровный слой содержит в качестве пленкообразователя, в частности цианидно сшитую, полимерную систему на основе фенольной смолы, причем дополнительно включена эпоксидная смола и/или меламиновая смола. Относительно твердая, высокосшитая фенольная смола образует очень плотную пленку, которая делает систему покрытия особенно водостойкой. К тому же фенольная смола устойчивая к температуре. Эпоксидная и меламиновая смолы мягкие и обеспечивают хорошую деформируемость системы покрытия. Кроме того, эта полимерная система очень неполярная и потому очень стойкая к воде и известковым отложениям.

Опыты показали, что согласованные между собой пленкообразователи грунтовочного и покровного слоев приводят к лучшей адгезии и, тем самым, к улучшенной деформируемости покрытого системой покрытия металлического листа. Предпочтительно грунтовочный слой и покровный слой образуются после сушки содержащих органические растворители жидких лаков, т.е. за счет сушки грунта и покровного лака.

Чтобы еще лучше воспрепятствовать адгезии извести, может быть предусмотрено, что покровный слой содержит гидрофобизатор, в частности одно или несколько соединений, выбранных из группы силоксанов, предпочтительно сосшивающих силоксанов. В частности, предпочтительно, если гидрофобизатор содержится в количестве 0,1-10 мас.% по отношению к покровному слою. За счет этого можно еще лучше воспрепятствовать адгезии извести и, тем самым, коррозии.

Чтобы улучшить адгезию грунтовочного слоя, может быть предусмотрено, что под грунтовочным слоем, в частности непосредственно на покрываемом металлическом листе, расположен или нанесен, в частности бесхромный, конверсионный слой. За счет своей шероховатости конверсионный слой может увеличить активную поверхность, например, путем фосфатирования, и, тем самым, привести к лучшей механической связи системы покрытия или грунтовочного слоя. Связь можно также улучшить за счет того, что грунтовочный слой вступает в реакцию с функциональными группами на поверхности

конверсионного слоя, благодаря чему возникает химическая связь. В зависимости от вида конверсионного слоя он может быть толщиной от нескольких атомных слоев до нескольких 100 нм. Конверсионная обработка означает в технологии отделки поверхностей физическую и/или химическую предварительную обработку поверхностей, в частности металлических поверхностей, прежде чем они будут лакированы или склеены. Прежде конверсионные слои часто создавались на основе оксида хрома (VI), это так называемое хроматирование. Из-за строгих законодательных норм это применяется все реже. Альтернативой классическому хроматированию является обработка на основе оксида хрома (III) или комплексных фторидов (соединения титана, циркония). Другой возможностью создания конверсионного слоя является фосфатирование посредством водных фосфатных растворов. В качестве альтернативы эта стадия предварительной обработки может быть также включена в грунтование (так называемые подготовительные грунтовки).

Кроме того, может быть предусмотрено, что непосредственно на покровном слое расположен уплотняющий слой, который содержит по меньшей мере один пленкообразователь. В частности, предпочтительно, если уплотняющий слой содержит в качестве пленкообразователя, в частности цианидно сшитую, полимерную систему на основе фенольной смолы, причем дополнительно добавлена эпоксидная смола и/или меламиновая смола и/или полиэфирная смола. При этом уплотняющий слой имеет хорошую адгезию как с покровным и грунтовочным слоями, так и с непокрытым или конверсионно-обработанным металлическим или стальным листом.

Таким образом, можно защитить от коррозии возникающие, например, при деформации, повреждения системы покрытия. Этот эффект может быть усилен, если уплотняющий слой содержит ингибитор коррозии, в частности фосфат цинка, и/или ионообменный, предпочтительно кальций-ионообменный пигмент на основе кремниевой кислоты или диоксида кремния.

Предпочтительно уплотняющий слой образуется за счет сушки жидкого или уплотняющего лака на водной основе и называется далее уплотнителем. Если в качестве растворителя используется вода, то рабочим просто и безопасно обращаться с покрывающим раствором.

Особенно хорошей защиты от коррозии можно достичь, если уплотняющий слой имеет толщину 0,5-20 мкм, в частности 1-20 мкм, предпочтительно по меньшей мере 3 мкм.

Кроме того, может быть предусмотрено, что система покрытия, содержащая грунтовочный, покровный и уплотняющий слои, имеет толщину пленки 1,5-30 мкм. За

счет слишком больших толщин слоев могут возникнуть собственные напряжения, которые могут привести к проблемам с адгезией слоев или также к растрескиванию и, тем самым, к повреждению системы покрытия.

Особенно предпочтительна система покрытия, состоящая из конверсионного, грунтовочного, покровного и, при необходимости, уплотняющего слоев в непосредственной последовательности слоев, т.е. без промежуточных слоев.

Для случаев применения, не предъявляющих таких высоких требований к коррозионной стойкости, деформируемости и пригодности для сварки, возможна также система покрытия, содержащая грунтовочный слой и в непосредственной последовательности уплотняющий слой. При этом сначала может быть нанесен, как описано выше, грунтовочный слой, например, способом нанесения покрытия на рулонный прокат. Непосредственно на грунтовочном слое может быть расположен, как описано выше, уплотняющий слой, например, способом погружения. Признаки грунтовочного и уплотняющего слоев следуют из описанных выше возможных композиций и толщин слоев.

Уплотняющий слой обладает на грунтовочном слое лучшей адгезией. Кроме того, уже за счет грунтовочного и уплотняющего слоев можно достичь хорошей антикоррозионной защиты.

Для радиаторных систем, требующих внутри покрывающего покрытия, необходимо получить после деформации и сварки хорошую антикоррозионную защиту. Уплотнение обладает недостаточной деформируемостью и не является пригодным для сварки, так что изготовление радиаторов после нанесения уплотнения невозможно. Уплотняющий слой может быть нанесен только на готовый радиатор.

Чтобы можно было надежно проверить качество покрытия, для радиаторных систем следует использовать систему покрытия, которая может быть нанесена перед деформацией и сваркой.

Поэтому, согласно изобретению, предложен также металлический лист, покрытый описанной выше системой покрытия, содержащей грунтовочный слой и покровный слой, причем металлический лист покрыт по меньшей мере с одной стороны, при этом грунтовочный слой обращен к металлическому листу. Этот металлический лист может найти применение во многих областях, где должны быть объединены хорошие антикоррозионная защита, пригодность для сварки и деформируемость.

В частности, может быть предусмотрено, что указанный металлический лист представляет собой стальной лист, предпочтительно оцинкованный и нецинкованный стальной лист. Предпочтительно металлический лист представляет собой конверсионно-



обработанную стальную ленту. Стальной лист обладает особенно хорошими стойкостью и прочностью. Обычно в качестве антикоррозионной защиты используется оцинкованный металлический лист. Однако для пользования горячей водой оцинкованный стальной лист использовать нельзя, т.к. электрохимический потенциал между цинком и железом начиная с 35°C медленно, а начиная с 60°C резко обращается, т.е. цинк за счет оксидообразования становится электрохимически благороднее, чем основной материал железа. Из-за рабочих температур использовать оцинкованный стальной лист в системах отопления нельзя. За счет использования неоцинкованного стального листа можно предотвратить там обращение потенциала цинка, которое способствовало или ускоряло бы коррозию. Благодаря предложенной системе покрытия в соответствии с изобретением можно достичь хорошей антикоррозионной защиты на стальном листе также в том случае, если вследствие условий применения использовать оцинкованный стальной лист нельзя.

Согласно изобретению, предложен также способ покрытия металлического листа описанной выше системой покрытия методом нанесения покрытия на ленту, называемым также метод нанесения покрытия на рулонный прокат («коил-коатинг»). При этом наносятся грунтовка для образования грунтовочного слоя и покровный лак для образования покровного слоя. За счет этого толщину слоев можно регулировать особенно точно, в частности по всей ширине и длине ленты в рулоне.

Метод нанесения покрытия на рулонный прокат обеспечивает многослойное покрытие непрерывно движущейся непокрытой или конверсионно-обработанной металлической ленты, в частности стальной ленты. При этом сначала на плоскую сторону металлической ленты с помощью нанесения валками наносится отверждаемая полимерная грунтовка для образования грунтовочного слоя. Грунтовку можно назвать также праймером. Предпочтительно грунтовка содержит органический растворитель. После отверждения грунтовки на грунтовочный слой с помощью нанесения валками наносится отверждаемый полимерный покровный лак для образования покровного слоя, который отверждается. Предпочтительно покровный лак также содержит органический растворитель.

При необходимости, перед нанесением грунтовки может быть нанесен, в частности бесхромный, содержащий, например, фториды титана, конверсионный слой. Конверсионный слой предпочтительно имеет толщину 20-300 нм и может быть нанесен, например, с помощью машины для нанесения химического покрытия (химкоутера) или методом распыления и отжима. Этим можно достичь улучшенной адгезии грунтовочного слоя с металлической лентой.

Возможно также двухстороннее покрытие металлической ленты.

Чтобы облегчить дальнейшую обработку металлического листа, не ухудшив деформируемость, может быть предусмотрено, что при применении метода нанесения покрытия на ленту пленкообразователи частично сшиваются. Слои, тем самым, отверждаются не полностью. Неожиданным образом оказалось, что частичная сшивка предпочтительна по сравнению с полной сшивкой пленкообразователей грунтовочного и покровного слоев в процессе нанесения покрытия на ленту. При частичной сшивке пленкообразователей трехмерная полимерная сетка еще не полностью развита, и существенная доля подходящих для сшивки функциональных групп не сшита или, возможно, блокирована, причем пленкообразователь реактивируется только при соответствующей температуре горячей сушки. Сделать вывод о степени сшивки позволяет МЭК-стойкость.

Числовое значение МЭК-стойкости с двойным ходом является мерой степени сшивки, причем толщина слоя для МЭК-стойкости играет весьма второстепенную роль. Опыты по МЭК-стойкости проводились по норме ÖNORM EN 13523-11. Ее можно тестировать за счет того, что блок массой 1 кг обертывается пропитанной метилэтиленкетонам (МЭК) ватой и направляется по тестируемому органическому покрытию. Число двойных ходов, которые требуются, чтобы удалить покрытие вплоть до появления металлической основы, подсчитывается, и это является мерой стойкости к растворителю. Если органическое покрытие полностью сшито, то оно достигает специфического для покрытия максимального МЭК-значения. Если специфическое для покрытия максимальное МЭК-значение не достигнуто, то органическое покрытие еще не полностью сшито. За счет, например, преждевременно прерванного процесса горячей сушки можно достичь частичной сшивки пленкообразователя.

В частности, может быть предусмотрено, что система покрытия после нанесения методом нанесения покрытия на ленту имеет МЭК-стойкость 15-25 двойных ходов, т.к. это улучшает адгезию внутри системы покрытия, не оказывая негативного влияния на свойства в результате перегрева при горячей сушке.

Для этого предпочтительно, если грунтовочный слой подвергается горячей сушке в течение 5-40 с, в частности 10-30 с, при пиковой температуре металла 220-290°C, в частности 230-270°C, и/или причем покровный слой подвергается горячей сушке в течение 5-40 с, в частности 10-30 с, при пиковой температуре металла 220-280°C, в частности 230-270°C. Пиковая температура металла – это максимальная температура металлического листа при горячей сушке в процессе нанесения покрытия на рулонный прокат.

Система покрытия, состоящая из грунтовочного и покровного слоев, может

отверждаться при 80-200°C в течение 5-25 мин и достигает затем МЭК-стойкости более 100 двойных ходов. Эта высокая МЭК-стойкость указывает на полную сшивку пленкообразователей.

Если система покрытия содержит уплотняющий слой, то может быть предусмотрено, что он образуется за счет сушки уплотнения или уплотняющего лака. При этом может быть предусмотрено, что уплотнение наносится методом разбрызгивания, распыления или погружения, в частности методом разбрызгивания сжатым воздухом. Таким образом, готовые изделия или листы после деформации и, при необходимости, сварки могут быть особенно эффективно защищены от коррозии.

В частности, может быть предусмотрено, что система покрытия отверждается после нанесения уплотнения. Если уплотнение представляет собой жидкий лак на водной основе, то можно избежать длительного высвобождения вредных для здоровья веществ при неполной сушке в процессе изготовления. Предпочтительно уплотнение может отверждаться при температуре сшивки 80-200°C в течение 5-25 мин. Благодаря этому, например, отверждение происходит одновременно с отверждением или сушкой покрытия, возможно нанесенного на внешнюю сторону полого тела. Этим можно избежать пережигания системы покрытия. Предпочтительно предусмотрено, что отвержденная система покрытия имеет МЭК-стойкость более 100 двойных ходов.

Согласно изобретению, предложено также полое тело, в частности радиатор, причем внутреннее пространство облицовано или лакировано описанной выше системой покрытия и/или описанным выше способом и/или причем полое тело сформовано из описанного выше металлического листа, который расположен или отформован таким образом, что система покрытия облицовывает внутреннее пространство.

Листы могут быть соединены между собой, например, точечной сваркой. Внешние кромки обычно получают шовной роликовой сваркой. Распорки и присоединения, которые, при необходимости, могут быть за счет изготовления масляными, могут быть соединены индукционной сваркой. Благодаря хорошей пригодности для сварки системы покрытия предотвращается ее повреждение в процессе сварки. Этим можно впоследствии эффективно предотвратить коррозию полого тела. За счет уменьшенной коррозии такое полое тело является особенно стойким и имеет длительный срок службы. Работы по обслуживанию необходимы лишь в небольшом объеме. Благодаря хорошей пригодности для сварки можно также проводить работы по обслуживанию без повреждения полого тела. Поэтому предложенное полое тело в соответствии с изобретением позволяет как при изготовлении, так и при эксплуатации достичь экономии расходов.

Согласно изобретению, предложен также способ изготовления полого тела путем

деформации металлических листов, покрытых грунтовочным слоем и покровным слоем, причем затем, в частности методом разбрызгивания, распыления или погружения, наносится уплотнение для образования уплотняющего слоя, причем предпочтительно предусмотрено, что система покрытия полностью отверждается только после нанесения уплотнения. Этим можно повысить коррозионную стойкость полого тела, т.к. возникающие при деформации повреждения покровного и/или грунтовочного слоя закрываются уплотняющим слоем.

Поэтому уплотняющий слой, в отличие от грунтовочного и покровного слоев, предпочтительно не наносится в непрерывном процессе нанесения покрытия на ленту, а, напротив, наносится после изготовления полого тела. Поэтому для уплотнения в качестве растворителя предпочтительно используется вода, чтобы сделать обработку уплотнения простой и надежной.

Особенно предпочтительный вариант осуществления изобретения изображен на фигурах и описан в примерах без ограничения общего изобретательского замысла. На фигурах показаны:

фиг. 1 - обзор имеющего место механизма коррозии;

фиг. 2 - пример предложенной системы покрытия в соответствии с изобретением;

фиг. 3 - блок-схема способа изготовления;

фиг. 4a, b - результаты коррозионного испытания посредством теста в солевом тумане;

фиг. 5 - ускоренное коррозионное испытание;

фиг. 6a, b - результат ускоренного коррозионного испытания;

фиг. 7a, b - результат испытания на деформацию.

На фиг. 1 изображен механизм коррозии, главным образом, имеющий место в открытых радиаторных системах. В сечении изображен участок традиционного известного радиатора. Радиатор изготовлен из стального листа 1. Во внутреннем пространстве 15 протекает отопительная текучая среда 10. На обращенную к внешней области 16 внешней стороне стального листа 1 в качестве антикоррозионной защиты нанесены фосфатирование 4 и внешний лак 5. На обращенной к внутреннему пространству 15 внутренней стороне стального листа 1 отложились продукты 2 коррозии. В открытых радиаторных системах быстро возникают известковые отложения 3. Отопительная текучая среда 10 действует в качестве электролита. На краях известковых отложений 3 образуется катод 7, а под известковыми отложениями 3 – анод 6. Начинается щелевая коррозия 8, которая впоследствии приводит к питтингообразованию 9. Коррозия продолжается на внешней стороне стального листа 1. Из-за коррозионного повреждения

происходят вытекание отопительной текучей среды 10 и образование 11 пузырьков под внешним лаком 5. Поэтому радиатор требует замены.

На фиг. 2 изображен пример предложенной системы покрытия в соответствии с изобретением на холоднокатаной, подвергнутой рекристаллизационному отжигу и конверсионной обработке стальной ленте 21. Система покрытия содержит обращенный к стальной ленте 21 грунтовочный слой 22, содержащий пленкообразователь и коррозионно-защитные пигменты 24. Непосредственно на грунтовочном слое 22 расположен покровный слой 23, содержащий пленкообразователь и проводящие частицы 25.

В изображенном варианте грунтовочный слой 22 и покровный слой 23 имеют соответственно толщину около 2 мкм. В качестве пленкообразователя для грунтовочного слоя 22 и покровного слоя 23 соответственно предусмотрена изоцианидно сшитая полимерная система на основе фенольной смолы с эпоксидной и меламиновой смолами.

Грунтовочный слой 22 содержит около 17 мас.% коррозионно-защитных пигментов 24. В качестве коррозионно-защитных пигментов 24 в грунтовочном слое 22 содержатся фосфат цинка и кальций-ионообменный пигмент на основе кремниевой кислоты или диоксида кремния.

Покровный слой 23 содержит в качестве проводящих частиц 25 графит в количестве 12 мас.% и с размером зерен  $d_{100} < 10$  мкм. Проводящие частицы 25 выдаются за уровень пленкообразователя (на фиг. 2 не показано). Кроме того, покровный слой 23 содержит сосшитые силоксаны (около 6 мас.%) в качестве гидрофобизатора.

Дополнительно над покровным слоем 23 может быть расположен уплотняющий слой 26. Также, независимо от уплотняющего слоя 26, под грунтовочным слоем 22 может быть предусмотрен конверсионный слой, например, содержащий фториды титана.

Для получения иллюстративной системы покрытия может быть использована следующая процедура.

На фиг. 3 изображена блок-схема способа получения. Прежде всего, методом нанесения покрытия на рулонный прокат наносятся грунтовка и покровный лак. Это осуществляется в двухстадийном процессе. При этом грунтовочный слой 22 и покровный слой 23 частично сшиваются, так что они отверждены не полностью. Не показано опциональное последующее нанесение уплотнения. В заключение система покрытия из грунтовочного слоя 22, покровного слоя 23 и, при необходимости, уплотняющего слоя 26 отверждается.

Подробно для этого можно поступить следующим образом.

В начале процесса нанесения покрытия непокрытый металлический лист 21

подвергается щелочной очистке, чтобы удалить масло, пыль и другие загрязнения с поверхности ленты и достичь единого состояния поверхности перед конверсионной обработкой.

Раствор очистителя (Ridoline C72 или же Bonderite C72, оба от фирмы Henkel Surface Technologies) наносится на поверхность ленты посредством распределительных труб для распыления через ложечные форсунки. Давление распыления составляет 2 бар, температура ванны – 55-60°C. Концентрация очистителя устанавливается на 8-12 пунктов общей щелочности, а при ожидаемом сильном загрязнении, например, при замасленном входном материале, – на 11-14 пунктов общей щелочности. Пункты общей щелочности соответствуют расходу в мл 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при титровании до pH 8,5 и 10 мл объема пробы и являются мерой концентрации OH обезжиривающего раствора.

Очищающая ванна готовится заново в равные промежутки времени и впоследствии в зависимости от потребности подкрепляется гранулятом очистителя. Потери в результате испарения и выноса объема ванны дополняются деионизированной, полностью деминерализованной водой.

Время контактирования поверхности ленты с раствором очистителя составляет, в зависимости от скорости ленты, лишь несколько, например, 5-10, секунд. После выхода из зоны очистки распылением приставшая пленка жидкости отжимается, очищенная лента промывается деионизированной водой при комнатной температуре в течение примерно 20 секунд, снова отжимается и сушится теплым воздухом примерно при 50°C в течение 1-2 секунд.

Затем наносится конверсионный слой. Для этого лента подвергается конверсионной обработке бесхромным, содержащим фториды титана раствором (Granodine 1455, также GR 1455, от фирмы Henkel) методом погружения и отжима при температуре ванны 25-35°C и времени контактирования менее 5 с. Время контактирования может регулироваться независимо от скорости ленты посредством подвижных направляющих роликов. При более высокой скорости ленты путь прохождения соответственно удлиняется путем опускания направляющих роликов в ванну. Полученные титановые покрытия составляют 1-2 мг/м<sup>2</sup>. Ванна для погружения готовится в виде 1%-ного раствора коммерчески доступного концентрата GR 1455. Подкрепление и дополнение ванны осуществляются раствором, содержащим азотную кислоту и концентрат GR 1455. Регулируемой величиной является значение pH, которое должно поддерживаться от 3,1 до 3,5. Затем осуществляется сушка теплым воздухом при 35°C в течение 1-2 с.

Посредством двухвалкового устройства нанесения покрытия на следующей стадии

процесса на одну сторону наносится грунтовочный слой, например, толщиной 2 мкм, который затем подвергается горячей сушке в расположенной ниже по ходу потока печи для грунтовки. Печь для грунтовки представляет собой конвекционную печь. В конце печи лента достигает пиковой температуры металла 250-270°C. В зависимости от скорости ленты время выдержки составляет 10-30 с. Непосредственно после печи для грунтовки лента охлаждается примерно до 40°C в течение 1-2 секунд с использованием распылительных форсунок. В качестве охлаждающей среды служит циркулирующая деминерализованная вода.

Грунтовочный слой 22 основан на фенольной смоле (и опционально эпоксидной и/или меламиновой смоле) в качестве пленкообразователя с коррозионнозащитным пигментом 24 (см. таблицу 1). Толщина грунтовочного слоя 22 составляет около 2 мкм и устанавливается посредством толщины мокрой пленки. Сама толщина мокрой пленки может регулироваться посредством режима работы устройства нанесения покрытия (вперед или назад), а также расстояния между его валками и давлений их прижима.

Затем аналогично грунтовочному слою 22 на одну сторону посредством финишного устройства нанесения покрытия наносится покровный лак толщиной, например, 2 мкм. Пиковая температура металла в конце печи для финишного покрытия составляет 260-270°C, а время выдержки – 10-30 с. Водяное охлаждение после горячей сушки покровного лака осуществляется идентично охлаждению после нанесения грунтовки, причем лента охлаждается примерно до 40°C в течение 1-2 циркулирующей деионизированной водой из форсунок. Покровный слой 23 основан на фенольной смоле (и опционально эпоксидной смоле) с проводящим пигментом и гидрофобизатором (см. таблицу 1). Толщина покровного слоя 23 устанавливается примерно на 2 мкм.

Многослойный композит, состоящий из грунтовочного слоя 22 и покровного слоя 23, получают за один процесс, чтобы обеспечить адгезию между слоями.

Затем, при необходимости, осуществляются ламинирование пленкой, инспекция и упаковывание.

После этого из покрытых листов изготавливаются полые тела или радиаторы. При этом речь идет о водонаправляющих радиаторах, изготовленных из стального листа 21 с дополнительными конвекционными шахтами и без них. Для изготовления пластины для пластинчатого радиатора, например, из предложенного покрытого листа 21 в соответствии с изобретением могут быть сформованы две части пластины, которые соединяются между собой сваркой в одну пластину. При этом части пластины обычно деформируются так, что они имеют следующие друг за другом возвышения и углубления. При этом обычно осуществляется сгибание примерно на 90°. Обе деформированные части пластины

соединяются затем так, что внутри образуются проточные каналы для отопительной текучей среды или воды, причем части пластины расположены таким образом, что система покрытия облицовывает внутреннее пространство. При этом предложенные материалы в соответствии с изобретением должны проходить через последующие процессы и выдерживать их без заметного повреждения: прежде всего, осуществляется деформация или рельефная формовка покрытых листов 21 для образования водяных каналов. Затем покрытые листы свариваются между собой точечной сваркой. При этом контролируется пригодность для сварки, или не должны быть видны повреждения от сварки, например, брызги.

После этого изготавливаются радиаторы, причем в зависимости от конструктивной формы между собой могут соединяться также несколько пластин, и в зависимости от необходимости дополнительно размещаются конвекционные листы. Радиаторы изготавливаются путем шовной роликовой сварки внешних кромок и индукционной сварки распорок и присоединений, причем в качестве метода выбирается индукционная сварка, т.к. присоединения могут быть слегка масляными, что обусловлено процессом изготовления. Затем радиаторы подвергаются испытанию на герметичность с помощью сжатого воздуха под водой.

При этом в радиатор методом разбрызгивания, распыления или погружения может быть введен уплотняющий слой 26, чтобы заделать возможные повреждения системы покрытия.

На наружную поверхность радиатора наносится грунтовка погружением (например, фосфатирование 4) или грунтовка путем электрофоретического осаждения и в течение 10 мин подвергается горячей сушке при температурах объекта до 180°C или при температуре циркуляционного воздуха 240°C. После этого происходит порошковое покрытие наружных поверхностей и горячая сушка при температурах объекта до 180°C в течение 10 мин (температура циркуляционного воздуха 240°C). Только при этих повторных процессах горячей сушки нанесенные методом нанесения покрытия на рулонный прокат грунтовочный слой 22 и покровный слой 23 полностью сшиваются и отверждаются. Предварительно заданная частичная сшивка препятствует пережиганию отдельных пленкообразователей.

Пример состава лака для образования грунтовочного слоя 22, покровного слоя 23 и опционального уплотняющего слоя 26 приведены в таблице 1а.

Названные исходные материалы смешиваются в указанном количестве, гомогенизируются и наносятся на металлический лист 21. Затем покрытие, как сказано выше, подвергается горячей сушке, в ходе которой летучие растворители испаряются.



Предпочтительно используется стальной лист 21, снабженный конверсионным слоем.

Грунтовочный слой 22 наносится на при необходимости конверсионно-обработанный стальной лист 21 и подвергается горячей сушке. Затем на грунтовочный слой 22 наносится покровный слой 23 и подвергается горячей сушке. Опционально затем наносится дополнительный уплотняющий слой 26, который также подвергается горячей сушке.

Таблица 1а. Иллюстративный состав жидкого лака в мас.%

Название исходного материала	Грунтовка	Покровный лак	Уплотнение
Phenodur PR 411/75B (фенольная смола)	23,500	26,000	-
Desmodur BL 3370/70 (блокированный изоцианат)	10,000	11,500	-
PHENODUR PW 167 36WA (гидрофенольная смола)	-	-	48,500
VESTANAT EP-DS 1205, 42%-ный TFO (гидроблокированный изоцианат)	-	-	17,750
ВУК 055 (антивспениватель)	0,250	0,250	-
ВУК 333 (смачивающая добавка)	0,250	0,250	0,100
ВУК-SILCLEAN 3720 (гидрофобизатор)	-	2,000	-
Aquacer 840 (восковая дисперсия)	-	-	2,500
ВУК 024 (антивспениватель)	-	-	0,500
Shieldex 303 (коррозионнозащитный пигмент)	2,500	-	1,000
Neucophos ZPA (коррозионнозащитный пигмент)	2,500	-	-
Графитовый порошок (мелкий) d100 < 10 мкм (проводящие частицы)	-	4,000	-
Бутилдигликольацетат (растворитель)	41,000	30,000	-
Бензиловый спирт (растворитель)	20,000	26,000	-
Вода (растворитель)	-	-	29,650
	100,000	100,000	100,000

В таблице 1b приведен состав грунтовочного, покровного и уплотняющего слоев, которые образуются в результате сушки указанного в таблице 1а лака.

Таблица 1b. Иллюстративный состав сухой пленки в мас.%

Состав	Грунтовочный слой	Покровный слой	Уплотняющий слой
Пленкообразователь	83,333	82,000	96,000
Гидрофобизатор	-	5,882	-
Коррозионно-защитный пигмент	16,667	-	4,000
Проводящие частицы	-	12,000	-
	100,000	100,000	100,000

Для следующих примеров образцы покрывались описанным выше способом описанным выше лаком.

Пример 1. Коррозионная стойкость при испытании в соляном тумане по DIN EN ISO 9227

Для испытания в соляном тумане образцы позиционировались в соответствии с нормами в контрольном приборе (определенный угол, расстояние между образцами и т.д.) и обрызгивались в течение указанного времени стандартным соляным раствором. В конце продолжительности испытания возникающие на образцах явления коррозии оценивались,

например, по степени ржавления, степени образования пузырьков и коррозионному проникновению органических покрытий. Результаты этих испытаний приведены в таблице 2 и на фиг. 4.

Оказалось, что коррозионная стойкость системы покрытия в соответствии с изобретением заметно повысилась по сравнению с отдельными слоями и непокрытым эталонным образцом из стали.

Таблица 2. Результаты испытания в соляном тумане по DIN EN ISO 9227

Испытание в соляном тумане	Степень рыжей ржавчины [%]		
	24 ч	48 ч	72 ч
Эталон - без покрытия	100	100	100
Грунтовочный слой	5	55	90
Покровный слой	35	75	95
Грунтовочный слой + покровный слой	0	0	0
Грунтовочный слой + покровный слой + уплотняющий слой	0	0	0

Пример 2. Коррозионная стойкость при ускоренном коррозионном испытании

Известно, что испытание в соляном тумане редко совпадает с коррозионным поведением в естественном окружении. Поэтому было разработано ускоренное коррозионное испытание (FCT), чтобы оптимально следить за коррозионной нагрузкой в радиаторе. Структура испытания изображена на фиг. 5. На фиг. 5a при виде сверху изображен образец 34. Зона выше уровня 35 расположена во влажном газовом пространстве 33 над электролитом 32, а нижняя зона – в электролите 32. Уровень 35 образует граничную поверхность между электролитом 32 и газовым пространством 33. На фиг. 5b при виде сбоку изображен испытательный прибор 31. При этом образец 34 располагается в испытательном приборе 31 частично в электролите 32, а другая часть выдается из электролита 32 в газовое пространство 33 испытательного прибора 31. Подробно испытание описано в:

К.-Н. Stellnberger, „Neue Korrosionsprüfungen für Verklebungen und Lackierungen in der Automobilindustrie“ DECHEMA-Tagung, 28.02.2012, Frankfurt

К.-Н. Stellnberger, „Neue Korrosionsprüfungen für Verklebungen und Lackierungen in der Automobilindustrie“ Sonderheft, Adhesion 2012

К.-Н. Stellnberger, „Korrosionsprüfung am Automobil, neue Trends in der Branche“ Springer-Verlag, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 7/2018.

В качестве электролита 32 использовалась жесткая вода (20° dH) при 65°C вместо стандартного 5%-ного испытательного раствора NaCl при 30°C и каждый день дополнялась свежей, насыщенной кислородом водой. Газовое пространство 33 наполнялось кислородом. Когда система отопления (частично) опорожняется на летние месяцы, на водной линии (граничная поверхность, уровень 35) могут возникнуть

смешанные формы коррозии, которые также отображаются при этом испытании. 3 недели FCT соответствуют нагрузке на радиатор в открытой системе отопления в течение примерно 10 лет.

При этом испытании еще более заметно превосходство системы покрытия в соответствии с изобретением перед отдельными слоями и эталоном. Результаты приведены в таблице 3 и изображены на фиг. 6.

Предложенная система покрытия в соответствии с изобретением заметно превосходит эталон. В электролите 32 даже после 3 недель FCT не происходит никакого образования рыжей ржавчины, также уровень 35 свободен от явлений коррозии.

Таблица 3. Результаты ускоренного коррозионного испытания

Ускоренное испытание FCT коррозионное		Степень рыжей ржавчины [%]		
		1 неделя	2 недели	3 недели
Эталон - без покрытия	над электролитом	12	25	53
	в электролите	55	90	100
Грунтовочный слой	над электролитом	0	0	0
	в электролите	6	23	44
Покровный слой	над электролитом	0	0	0
	в электролите	7	82	100
Грунтовочный слой + покровный слой	над электролитом	0	0	0
	в электролите	0	0	0
Грунтовочный слой + покровный слой + уплотняющий слой	над электролитом	0	0	0
	в электролите	0	0	0

#### Пример 3. Деформируемость

На фиг. 7 изображена хорошая деформируемость системы покрытия из грунтовочного слоя 22, покровного слоя 23 и уплотняющего слоя 26 после проведения испытания вдавливанием (вдавливание на глубину 6 мм или деформация по Эрихсену) по DIN ISO 1520:2006. «Хорошая деформируемость» характеризуется тем, что достигается предписанное вдавливание на глубину 6 мм без образования трещин на покрытии или его отделения от подложки.

#### Пример 4. Пригодность для сварки

Система покрытия «хорошо пригодна к точечной сварке» по стандарту DVS 2902-2. В процессе сварки на листах и электродах не образовывались вспышки, брызги или прочие повреждения. Сварные точки были герметичными. Это очень редко для стальных листов с органическим покрытием.

При испытании сварочный диапазон составлял 6,3-7,9 кА, а удалось достичь общерекомендованного сварочного диапазона 1,5 кА. Сварочное сопротивление должно было быть ниже 100 мОм, а при испытании достигались сварочные сопротивления 26-97 мОм.

На фиг. 8 изображен результат сварочного испытания. Незамасленный лист

толщиной 1,0 мм покрывался с обеих сторон системой покрытия. Испытание проводилось со сварочной машиной фирмы «Schlatter» с током частотой 50 Гц, регулированием тока на постоянную величину и электродом F-1-16-20-5,5. Усилие на электроде составляло 2,7 кН, продолжительность сварки – 200 мс, время выдержки – 120 мс. Достигались сварочный диапазон 1,7 кА и сварочное сопротивление 22,5 мОм. Не удалось установить никаких поверхностных брызг и никакого прилипания. Поэтому система покрытия была хорошо пригодной для сварки.

#### Перечень ссылочных позиций

- 1 - стальной лист, в частности конверсионно-обработанный стальной лист
- 2 - продукты коррозии
- 3 - известковое отложение
- 4 - фосфатирование (внешняя сторона)
- 5 - лакирование (внешняя сторона)
- 6 - катод (сбоку известкового отложения)
- 7 - анод (образуется под известковым отложением)
- 8 - начало щелевой коррозии
- 9 - питтингообразование
- 10 - отопительная вода (электролит)
- 11 - вытекание отопительной воды (образование пузырьков)
- 15 - внутренняя сторона радиатора (обращена к отопительной воде)
- 16 - внешняя сторона радиатора
- 21 - стальной лист, в частности конверсионно-обработанный стальной лист
- 22 - грунтовочный слой
- 23 - покровный слой
- 24 - коррозионно-защитный пигмент
- 25 - проводящие частицы
- 26 - опциональный уплотняющий слой
- 31 - испытательный сосуд
- 32 - электролит (жесткая вода)
- 33 - газовое пространство
- 34 - образец (покрытый стальной лист)
- 35 - уровень, граничная поверхность электролит/газовое пространство

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система покрытия для металлического листа, содержащая
  - грунтоточный слой, содержащий по меньшей мере один пленкообразователь и по меньшей мере один ингибитор коррозии, и
  - расположенный непосредственно на грунтоточном слое покровный слой, содержащий по меньшей мере один пленкообразователь и по меньшей мере одну проводящую частицу.
2. Система покрытия по п. 1, отличающаяся тем, что грунтоточный слой имеет толщину максимум 10 мкм, в частности 0,5-4 мкм, предпочтительно 1-2 мкм, и/или грунтоточный слой в качестве ингибитора коррозии содержит по меньшей мере один коррозионно-защитный пигмент, в частности фосфат цинка и/или ионообменный, предпочтительно кальций-ионообменный, пигмент на основе кремниевой кислоты или диоксида кремния, и/или грунтоточный слой содержит 3-60 мас.%, в частности 5-40 мас.%, предпочтительно 10-20 мас.% коррозионно-защитного пигмента.
3. Система покрытия по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что грунтоточный слой в качестве пленкообразователя содержит, в частности цианидно сшитую, полимерную систему на основе фенольной смолы, причем дополнительно обеспечена эпоксидная смола и/или меламиновая смола.
4. Система покрытия по любому из пп. 1-3, отличающаяся тем, что покровный слой имеет толщину максимум 10 мкм, в частности 0,5-4 мкм, предпочтительно 1-2 мкм, и/или покровный слой содержит углеродсодержащие проводящие частицы, в частности графит, и/или покровный слой содержит 1-40 мас.%, в частности 2-30 мас.%, предпочтительно 3-15 мас.% проводящих частиц.
5. Система покрытия по любому из пп. 1-4, отличающаяся тем, что покровный слой в качестве пленкообразователя содержит, в частности цианидно сшитую, полимерную систему на основе фенольной смолы, причем дополнительно обеспечена эпоксидная смола и/или меламиновая смола, и/или покровный слой содержит гидрофобизатор, в частности одно или более соединений, выбранных из группы силоксанов, предпочтительно сосшивающих силоксанов, причем, в частности, предусмотрено, что гидрофобизатор содержится в количестве 0,1-10 мас.% по отношению к покровному слою.
6. Система покрытия по любому из пп. 1-5, отличающаяся тем, что под грунтоточным слоем расположен конверсионный слой, причем, в частности,

предусмотрено, что конверсионный слой бесхромный и предпочтительно содержит фториды титана.

7. Система покрытия по любому из пп. 1-6, отличающаяся тем, что непосредственно на покровном слое расположен уплотняющий слой, причем указанный уплотняющий слой содержит по меньшей мере один пленкообразователь, причем, в частности, предусмотрено, что уплотняющий слой в качестве пленкообразователя содержит, в частности цианидно сшитую, полимерную систему на основе фенольной смолы, причем дополнительно обеспечена эпоксидная смола и/или меламиновая смола и/или полиэфирная смола.

8. Система покрытия по п. 7, отличающаяся тем, что уплотняющий слой содержит гидрофобизатор, в частности одно или более соединений, выбранных из группы силоксанов, и/или

уплотняющий слой содержит ингибитор коррозии, в частности фосфат цинка и/или ионообменный, предпочтительно кальций-ионообменный, пигмент на основе кремниевой кислоты или диоксида кремния.

9. Система покрытия по любому из пп. 7 или 8, отличающаяся тем, что уплотняющий слой имеет толщину 0,5-20 мкм, в частности 3-20 мкм, и/или

система покрытия, содержащая грунтовочный слой, покровный слой и уплотняющий слой, имеет толщину пленки 1,5-30 мкм.

10. Металлический лист, покрытый системой покрытия по любому из пп. 1-9, причем указанный металлический лист покрыт по меньшей мере с одной стороны, причем грунтовочный слой обращен к металлическому листу, причем, в частности, предусмотрено, что металлический лист предпочтительно представляет собой оцинкованный и неоцинкованный стальной лист.

11. Способ покрытия металлического листа, в частности по п. 10, системой покрытия по любому из пп. 1-9, в котором для образования грунтовочного слоя наносят грунтовку, а для образования покровного слоя – покровный лак, методом нанесения покрытия на рулонный прокат.

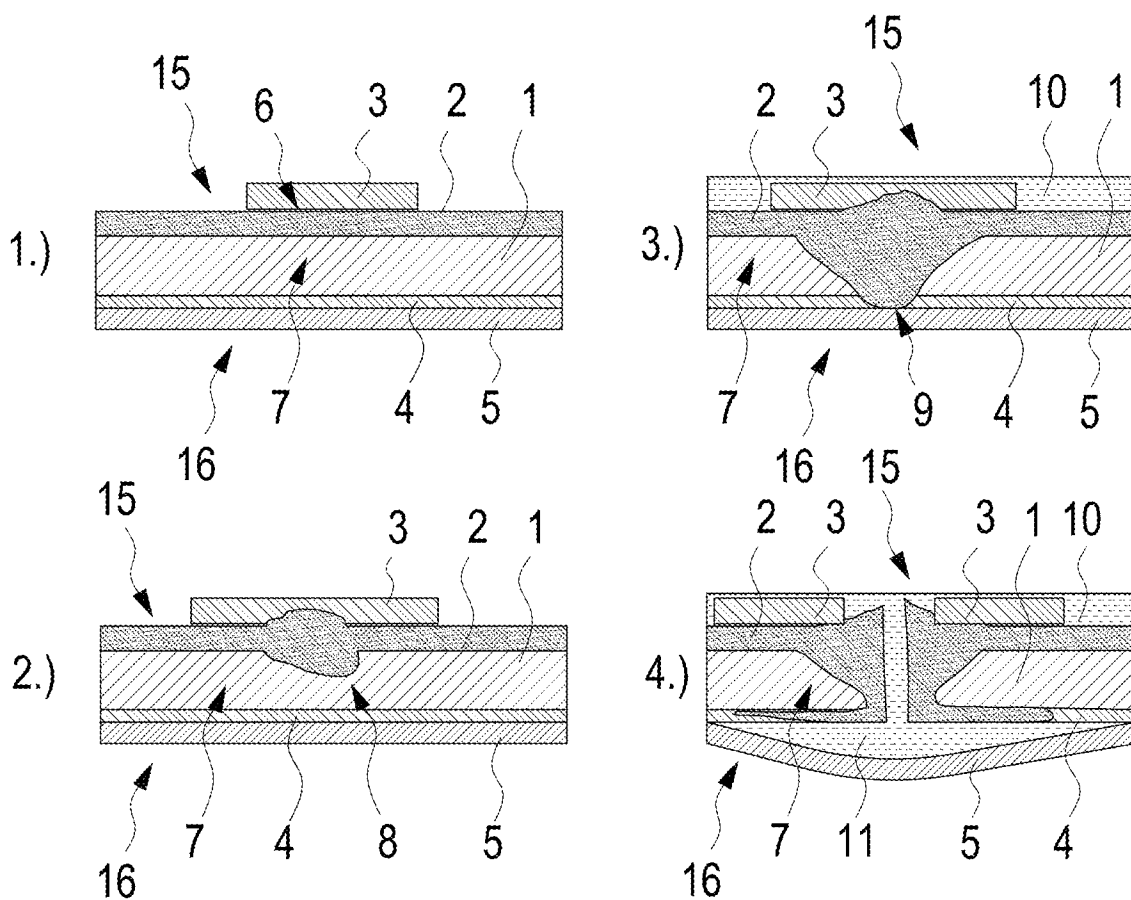
12. Способ по п. 11, причем в методе нанесения покрытия на рулонный прокат пленкообразователи частично сшивают, причем, в частности, предусмотрено, что грунтовочный слой подвергают горячей сушке в течение 10-40 с, в частности 10-30 с, при пиковой температуре металла 220-290°C, в частности 230-270°C, и/или покровный слой подвергают горячей сушке в течение 10-40 с, в частности 10-30 с, при пиковой температуре металла 220-280°C, в частности 230-270°C.

13. Способ по любому из пп. 11 или 12, причем система покрытия содержит

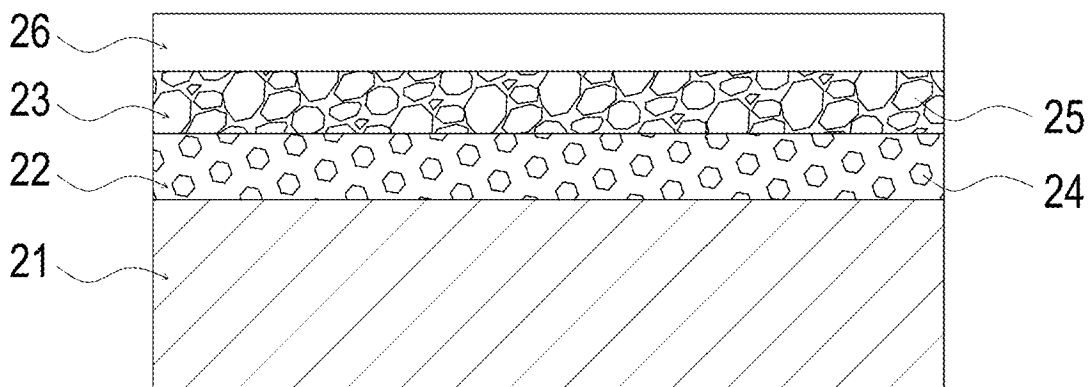
уплотняющий слой и для образования уплотняющего слоя уплотнение наносят методом разбрызгивания, в частности методом разбрызгивания сжатым воздухом, причем, в частности, предусмотрено, что после нанесения уплотнения систему покрытия отверждают, предпочтительно в течение 5-25 мин при температуре объекта 80-200°C.

14. Полое тело, в частности радиатор, причем внутреннее пространство облицовано системой покрытия по любому из пп. 1-9 и/или полученной способом по любому из пп. 11-13 и/или причем полое тело сформовано из листа по п. 10, который расположен или отформован таким образом, что система покрытия облицовывает внутреннее пространство.

15. Способ изготовления полого тела по п. 14, причем полое тело формируют за счет деформации покрытого грунтовочным слоем и покровным слоем металлического листа, а затем для образования уплотняющего слоя, в частности методом разбрызгивания или погружения, наносят уплотнение, причем предпочтительно предусмотрено, что систему покрытия после нанесения уплотняющего слоя отверждают.

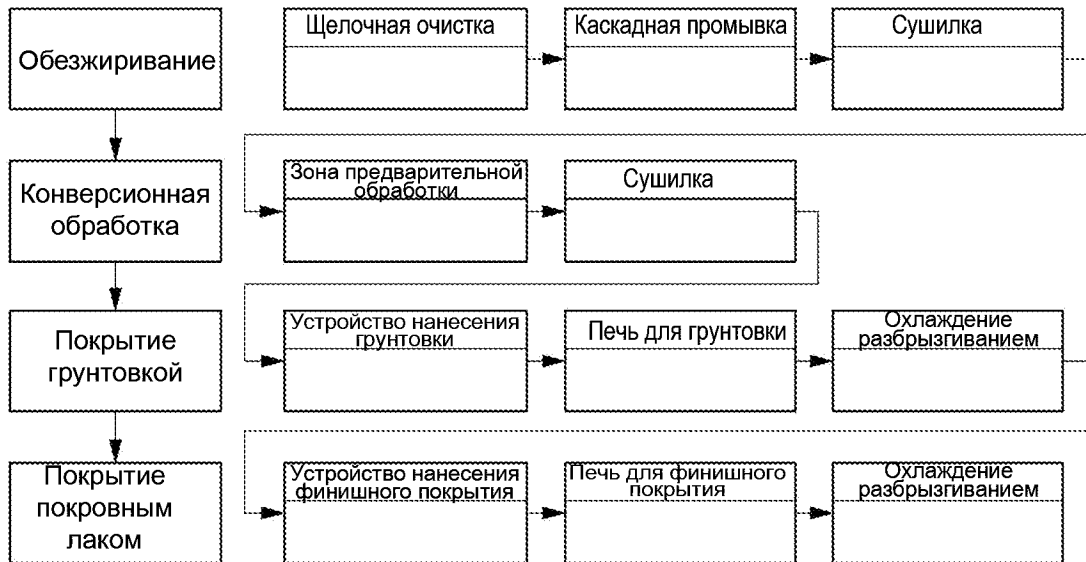


Фиг. 1



Фиг. 2



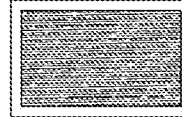
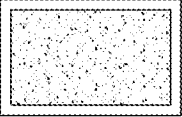
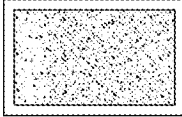
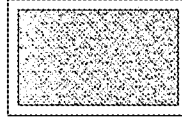

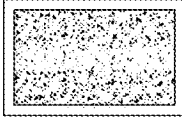

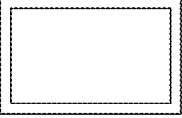
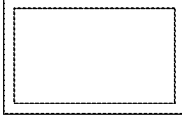
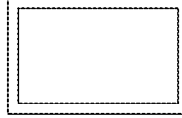
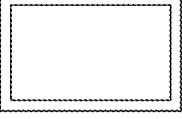
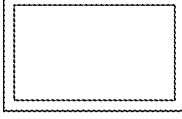
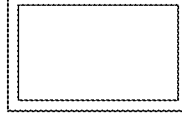




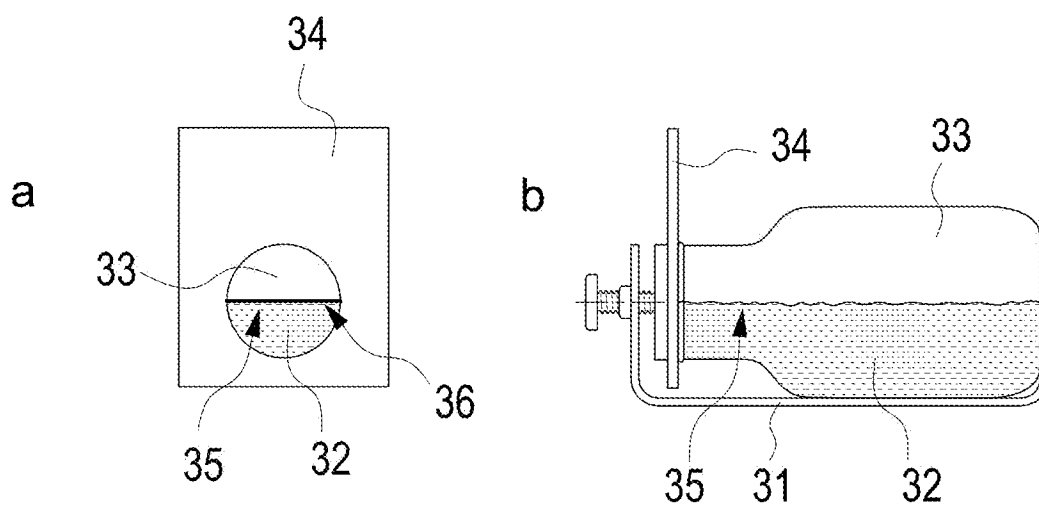
Фиг. 3

Испытание в соляном тумане	24 ч	48 ч	72 ч
Эталон - без покрытия			
Грунтовочный слой			
Покровный слой			
Грунтовочный слой + покровный слой			
Грунтовочный слой + покровный слой + уплотняющий слой			



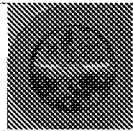



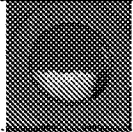
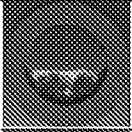
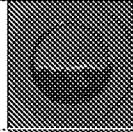
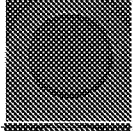
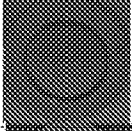


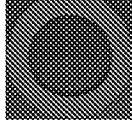
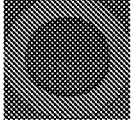
Фиг. 4А

Испытание в соляном тумане	24 ч	48 ч	72 ч
Эталон - без покрытия			
Грунтовочный слой			
Покровный слой			
Грунтовочный слой + покровный слой			
Грунтовочный слой + покровный слой + уплотняющий слой			

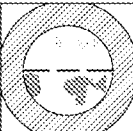
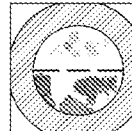
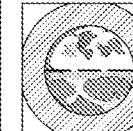
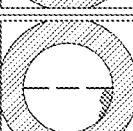
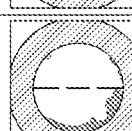
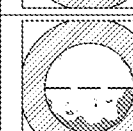
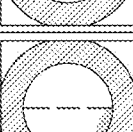
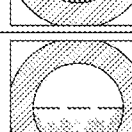
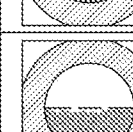
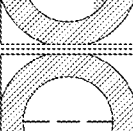
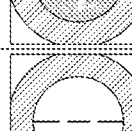
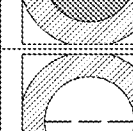
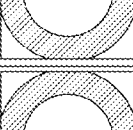
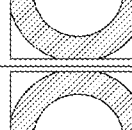
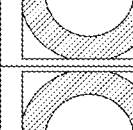
Фиг. 4В



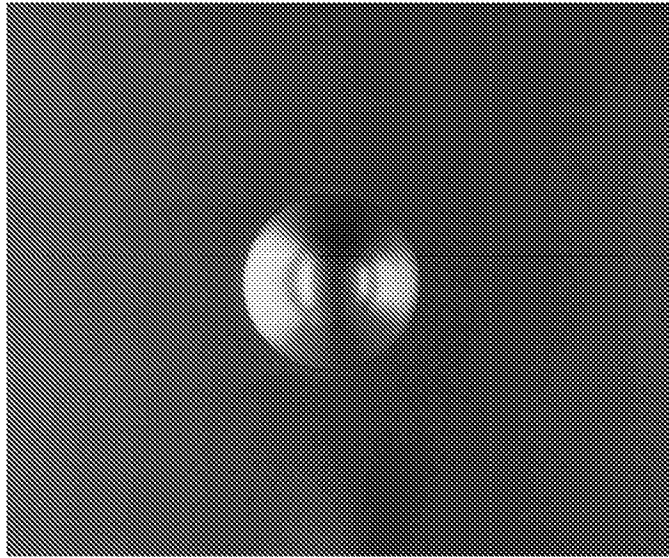
Фиг. 5

Ускоренное коррозионное испытание	1 неделя	2 недели	3 недели
Эталон - без покрытия			
Грунтовочный слой			
Покровный слой			
Грунтовочный слой + покровный слой			
Грунтовочный слой + покровный слой + уплотняющий слой			

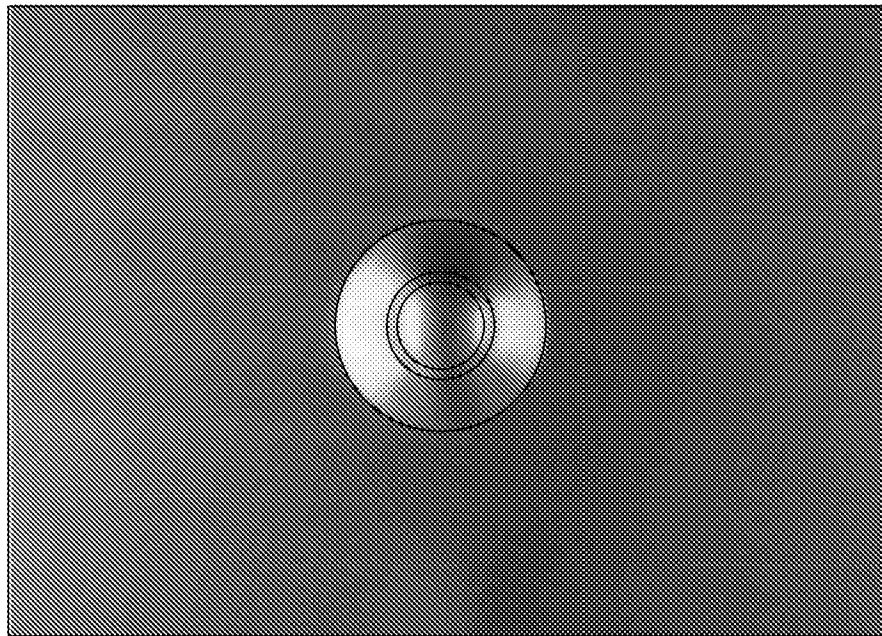
Фиг. 6А

Ускоренное коррозионное испытание	1 неделя	2 недели	3 недели
Эталон - без покрытия			
Грунтовочный слой			
Покровный слой			
Грунтовочный слой + покровный слой			
Грунтовочный слой + покровный слой + уплотняющий слой			

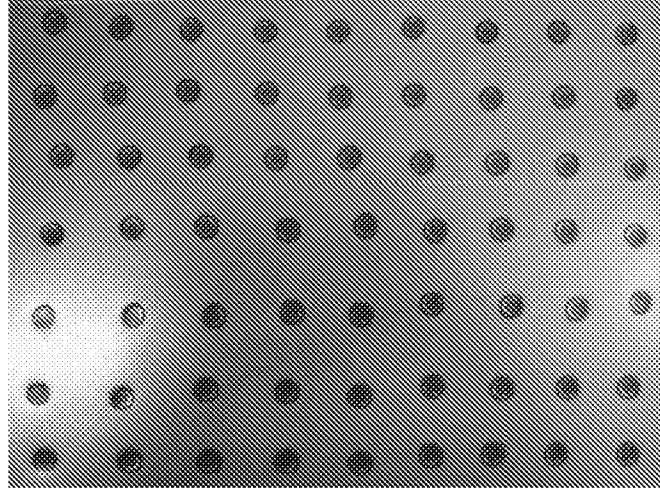
Фиг. 6В



Фиг. 7А



Фиг. 7В



Фиг. 8