



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 77011

(13) C2

(51) МПК (2006)

C09D 5/12

C09D 1/00

C09D 5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ГРУНТУВАЛЬНЕ ПОКРИТТЯ ТА СПОСІБ ЙОГО НАНЕСЕННЯ

1

2

(21) 20040402918

(22) 13.08.2002

(24) 16.10.2006

(86) PCT/EP02/09119, 13.08.2002

(31) PCT/EP01/10552

(32) 11.09.2001

(33) EP

(31) PCT/EP01/10635

(32) 13.09.2001

(33) EP

(31) 02250068.0

(32) 07.01.2002

(33) EP

(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.

(72) Джексон Пол Ентоні, GB, Девіс Джеральд Говард, GB

(73) АКЦО НОБЕЛЬ КОАТІНГС ІНТЕРНЕТШНЛ Б.В., NL

(56) WO 0055260, A, 21.09.2000

US 3721574, A, 20.03.73

(57) 1. Грунтувальне покриття для нанесення на металевий субстрат, призначений для виготовлення виробів і нанесення на них верхнього шару покриття, що містить силікатне зв'язуюче і цинковмісний пігмент, яке **відрізняється** тим, що відношення об'ємної концентрації пігменту до критичної об'ємної концентрації пігменту у вказаному грунтувальному покритті складає менше 1, а зв'язуюче містить водний силіказоль - золь діоксиду кремнію - і, необов'язково, незначну кількість силікату лужного металу, причому частинки діоксиду кремнію мають середній розмір більше 10нм, і у вказаному зв'язуючому молярне співвідношення $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ складає не менше 25:1, де М означає суму всіх іонів лужного металу і іонів амонію.

2. Грунтувальне покриття за п.1, яке **відрізняється** тим, що об'ємна концентрація пігменту складає від 40 до 55%.

3. Грунтувальне покриття за п.1 або 2, яке **відрізняється** тим, що зв'язуюче містить частинки колоїдного діоксиду кремнію, середній розмір яких складає від 10 до 22нм.

4. Грунтувальне покриття за п.3, яке **відрізняється** тим, що зв'язуюче містить частинки колоїдного діоксиду кремнію, середній розмір яких складає від 10 до 16нм.

5. Грунтувальне покриття за будь-яким з пп.1-4, яке **відрізняється** тим, що рН водного силіказолю складає від 9,5 до 11.

6. Грунтувальне покриття за будь-яким з пп.1-5, яке **відрізняється** тим, що містить додатково від 0 до 30% мас. органічної смоли в розрахунку на сухе зв'язуюче.

7. Грунтувальне покриття за п.6, яке **відрізняється** тим, що містить від 10 до 20% мас. органічної смоли в розрахунку на сухе зв'язуюче.

8. Грунтувальне покриття за будь-яким з пп.1-7, яке **відрізняється** тим, що зв'язуюче містить водний силіказоль, поверхня якого модифікована оксидом алюмінію.

9. Грунтувальне покриття за п.8, яке **відрізняється** тим, що зв'язуюче містить від 0,05 до 2,5% мас. оксиду алюмінію в розрахунку на силіказоль.

10. Грунтувальне покриття за будь-яким з пп.1-9, яке **відрізняється** тим, що воно являє собою грунтувальне покриття на водній основі.

11. Грунтувальне покриття за будь-яким з пп.1-10, яке **відрізняється** тим, що покриття додатково містить порошок цинку та/або сплав цинку.

12. Грунтувальне покриття на водній основі для нанесення на сталеві субстрати, призначені для виготовлення виробів і нанесення на них верхнього шару покриття, вміст сухих речовин у якому складає від 20 до 40% об. та відношення об'ємної концентрації пігменту до критичної об'ємної концентрації пігменту складає менше 1, яке містить:

- водний силіказоль, як зв'язуюче, з молярним співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ не менше 25:1 і рН від 9,5 до 11, де М означає суму іонів лужного металу та амонію, і де частинки діоксиду кремнію, необов'язково модифіковані оксидом алюмінію, мають середній розмір від 10 до 16нм, -10-55% об. порошку цинку і/або сплаву цинку, в розрахунку на суху плівку, із середнім розміром частинок від 2 до 12 мкм.

13. Грунтувальне покриття за п.12, яке **відрізняється** тим, що додатково містить до 35% мас. органічної смоли в розрахунку на сухе зв'язуюче.

14. Грунтувальне покриття за пп.12 або 13, яке **відрізняється** тим, що додатково містить до 30% мас. кремнієорганічного апрету в розрахунку на сухе зв'язуюче.

(13) C2

(11) 77011

(19) UA

15. Ґрунтувальне покриття за будь-яким з пп.12-14, яке **відрізняється** тим, що додатково містить пігмент, що не містить цинк, або пігменти, що не містять цинк.

16. Ґрунтувальне покриття за будь-яким з пп.12-15, яке **відрізняється** тим, що додатково містить наповнювач, що збільшує його довговічність при збереженні.

17. Спосіб нанесення ґрунтувального покриття на сталевий субстрат, що включає нанесення на сталевий субстрат ґрунтувального покриття за будь-яким з пп.5-16, яке одержане з використанням силіказолу, рН якого доводять до 9,5-11.

18. Спосіб нанесення ґрунтувального покриття на сталевий субстрат, що включає наступні стадії:

- нанесення на сталевий субстрат ґрунтувального покриття за будь-яким з пп.1-16,

- обробка розчином, що зміцнює плівку, після висушування ґрунтувального покриття до сухості при дотику.

19. Спосіб нанесення ґрунтувального покриття на сталевий субстрат, що включає наступні стадії:

- нанесення на сталевий субстрат ґрунтувального покриття за будь-яким з пп.1-16,

- занурення субстрату з нанесеним ґрунтувальним покриттям у воду або, альтернативно, витримання його в атмосфері з відносною вологістю не менше 50% після висушування ґрунтувального покриття до сухості при дотику.

Даний винахід відноситься до композиції для покриття, яку можна використати для покриття металевих субстратів, наприклад сталевих субстратів. Конкретно, він відноситься до композиції для покриття для сталевих напівфабрикатів, з яких потім виготовляють вироби способами з високою тепловою інтенсивністю і наносять додаткове покриття. Такі сталеві напівфабрикати використовують в суднобудівній промисловості і для інших великомасштабних споруд, таких як платформи для видобутку нафти, і включають сталеві пластини, наприклад, товщиною від 6 до 75мм, стрижні, балки і різні сталеві профілі, що використовуються як жорсткі елементи конструкції. Найбільш важливим способом з високою тепловою інтенсивністю, є зварювання; практично всі такі сталеві напівфабрикати піддають зварюванню. Іншими важливими способами обробки з високою тепловою інтенсивністю є різання, наприклад, киснево-вогневе різання, плазменне різання, лазерне різання, і придання форми, коли сталь згинають при нагріванні, додаючи потрібну форму. Ці сталеві вироби часто зазнають впливу погодних умов до і під час будівництва, і на них звичайно наносять покриття, яке називають «заводською ґрунтовкою» або «попереднім покриттям» для того, щоб не допустити корозії сталі, яка відбувається ще до того, як конструкцію з сталі, наприклад судно, повністю покривають антикорозійною фарбою, тим самим уникаючи розв'язання проблеми нанесення захисного покриття або видалення продуктів корозії сталі. На більшості великих суднобудівних заводів ґрунтування здійснюють як один з декількох видів обробки на виробничій лінії, для якої сталь, наприклад, заздалегідь нагрівають, піддають песко- або дробоструйній обробці для видалення окалини і продуктів корозії, наносять ґрунтовку і пропускають через сушильний блок. Можливий також варіант, при якому ґрунтовку наносить продавець або поставачальник сталі до надходження її на суднобудівний завод або інше місце будівництва.

Хоча головна мета нанесення заводської ґрунтовки полягає в тому, щоб забезпечити тимчасовий захист від корозії під час будівництва, для суднобудівників переважно, щоб ґрунтовку не треба було видалити, і вона могла б зберігатися на поверхні під час і після виробництва виробів. Отже, необхідно, щоб можна було проводити зварюва-

льні роботи зі сталлю з нанесеною заводською ґрунтовкою, не видаляючи її, і наносити на неї різні типи захисних антикорозійних покриттів, що звичайно застосовуються для кораблів і для інших сталевих конструкцій, з хорошою адгезією між ґрунтовкою і покриттям, що наноситься згодом. Сталь з нанесеним ґрунтувальним покриттям переважно повинна бути придатною для зварювання, причому це покриття не повинне погіршувати якість зварювання або сповільнювати швидкість процесу зварювання, крім того, ґрунтувальне покриття повинно бути досить термостійким для збереження його антикорозійних властивостей на ділянках, що нагріваються під час придання обтічної форми, або зварювання протилежної сторони сталі.

Ґрунтувальні покриття, що успішно випускаються промисловістю, доступні в цей час, є покриттями, що містять розчинник, на основі заздалегідь гідролізованих тетраетилортосилікатних зв'язуючих і порошку цинку. Такі покриття мають високий процентний вміст леткого органічного розчинника, звичайно близько 650 грамів на літр, щоб стабілізувати зв'язуюче фарби і зробити можливим нанесення покриття у вигляді тонкої плівки, звичайно товщиною близько 20 мікрон. Виділення леткого органічного розчинника може надати шкідливий вплив на навколишнє середовище, і в багатьох країнах такий вплив регламентується законодавством. Існує потреба в ґрунтувальному покритті, яке зовсім не виділяє леткий органічний розчинник або виділяє його набагато менше. Приклади таких покриттів [описані в заявках на патент США US-A-4888056 і Японії JP-A-7-70476].

[Заявка JP-A-6-200188] відноситься до ґрунтувальних покриттів і вказує на можливість застосування зв'язуючого у вигляді водного силікату лужного металу. Покриття, що містять водний силікат лужного металу і порошок цинку, також пропонуються [в заявках GB-A-1226360, GB-A-1007481, GB-A-997094, US-A-4230496 і JP-A-55-106271]. Силікати лужних металів як зв'язуючі для антикорозійних покриттів вказані також [в заявках US-A-3522066, US-A-3620784, US-A-4162169 і US-A-4479824]. [У заявці EP-A-295834] описані покриття, що містять суміш силікату лужного металу з незначною кількістю колоїдного діоксиду кремнію, порошок Al_2O_3 як наповнювач і порошок металу як домішка, що підвищує ударну міцність. Автори

даного винаходу виявили, що ґрунтувальні покриття на основі водного силікату лужного металу як зв'язуюче, що містять порошок цинку, можуть забезпечувати достатній захист від корозії і дозволяють зварювати сталеві поверхні, на які нанесені ці покриття, але при нанесенні наступного покриття виникають проблеми. Водні силікати містять велику кількість катіонів лужних металів, необхідних для збереження силікату у водних розчинах, і ці іони зберігаються в покритті і після висихання. Автори даного винаходу показали, що якщо на ці ґрунтувальні покриття, що містять великі кількості іонів лужних металів, наносять будь-яке звичайне органічне покриття, а потім занурюють у воду, відбувається утворення бульбашок (місцеве розшарування покриття). Автори провели випробування, які показали, що гостроту проблеми можна послабити, якщо покриття після нанесення ґрунтовки піддати атмосферним впливам на деякий час або вимити перед нанесенням наступного покриття. Однак ці способи не підходять для застосування на сучасних судноверфях з високою продуктивністю.

Водні силікатні золи з дуже низьким вмістом іонів лужних металів комерційно доступні, але покриття на основі золів з великими частками, що звичайно застосовуються, як правило, мають дуже низьку міцність початково утворюваної плівки, з точки зору адгезії, когезії, твердості, опору стиранню і водостійкості. Ці недостатньо хороші фізичні характеристики покриття дозволяють легко його пошкодити при роботі з ним і в ході подальшої обробки. Це є причиною потенційної потреби в значному ремонті покриття з великими витратами на ремонт. Пропозиції по удосконаленню покриттів на основі силікатних золів описані в наступних заявках: [US-A-3320082], де додають органічний амін, який не змішується з водою, [GB-A-1541022], де додають полімер акриламід, розчинний у воді, [GB-A-1485169], де додають силікат четвертинного амонію або лужного металу і в [JP-A-55-100921], де пропонується додавати глину і/або оксиди металів, наприклад Al_2O_3 , і гідрофосфат алюмінію і/або етилсилікат. Однак, такі покриття не мають фізичних характеристик, близьких до характеристик покриттів на основі силікатів лужних металів. Покриття на основі силікатних золів в меншій мірі бульбашкуються при нанесенні верхнього покриття/зануренні у воду. Незважаючи на низький вміст розчинних у воді солей і низький осмотичний тиск, бульбашкування все ж має місце, оскільки покриття, через його погані фізичні характеристики, володіє низькою опірністю до зародження/зростання бульбашок.

Існує потреба в заводських ґрунтовках на водній основі з низьким вмістом іонів лужних металів, з підвищеною адгезією до субстрату і підвищеною міцністю плівки для придання їй властивостей, що обговорювалися вище, для опірності утворенню бульбашок і їх зростанню. Крім того, існує потреба в заводській ґрунтовці на водній основі, яка дає покриття, що не створює бульбашок, з швидким розвитком його фізичних характеристик після нанесення, яке дозволяє працювати з субстратом і додатково обробляти субстрат без ризику пошкодити покриття.

Було знайдено, що відношення об'ємної концентрації пігменту (PVC) до критичної об'ємної концентрації пігменту (CPVC) впливає значним чином на характеристики плівки. Крім того, швидкість розвитку характеристик плівки можна регулювати, змінюючи відношення PVC/CPVC.

Об'ємна концентрація пігменту (PVC) являє собою вміст пігменту в об'ємних процентах в сухій плівці фарби. Критичну об'ємну концентрацію пігменту (CPVC) звичайно визначають як об'ємну концентрацію пігменту, при якій є саме така достатня кількість зв'язуючого, яке забезпечує повністю адсорбований шар зв'язуючого на поверхнях пігменту і заповнення всіх проміжків між частками в щільно упакованій системі. Критична об'ємна концентрація пігменту може бути визначена шляхом розмочування сухого пігменту з такою кількістю льняної олії, яка в точності достатня для утворення щільної маси. Цей спосіб дає величину, відому як «поглинання олії», з якої можна розрахувати критичну об'ємну концентрацію пігменту. Спосіб визначення поглинання олії [описаний в Британському стандарті 3483 (BS3483)].

[У заявці US-A-3721574] пропонуються покриття, що містять суміш силікату лужних металів з незначною кількістю колоїдного діоксиду кремнію, причому переважно, якщо цей колоїдний діоксид кремнію модифікований Al_2O_3 . Також згадуються покриття, що містять суміш силікату лужних металів з незначною кількістю колоїдного діоксиду кремнію і цинковий пил. У покриттях, модифікованих цинком, переважно використовують суміш силікату лужних металів з незначною кількістю не модифікованого колоїдного діоксиду кремнію. У прикладах застосовують покриття з надто високим процентним вмістом цинкового пилу. Це приводить до утворення плівок, що містять в сухому покритті близько 95%мас. цинку. Однак, такий високий вміст цинку впливає негативним чином на придатність покриття до зварювальних робіт. Отже, такі покриття не придатні для застосування як заводські ґрунтовки для сталевих напівфабрикатів, які потім піддають приданню обтічної форми або зварюють і наносять на них додаткове покриття. [У патенті US-A-3721574] не приводиться ніяких вказівок щодо відношення PVC/CPVC в покриттях - ні для покриттів, що містять цинк, ні для покриттів, що не містять цинку. У цій заявці не вказано, що відношення PVC/CPVC впливає істотним чином на характеристики плівок і на швидкість розвитку характеристик плівки.

[У міжнародній публікації WO 00/55260] описана композиція для покриття, яка містить діоксид кремнію або силікат як зв'язуюче і порошок і/або сплав цинку. Зв'язуюче має молярне відношення SiO_2/M_2O , де M означає іони лужних металів і іони амонію, яке складає щонайменше 6:1. У цьому документі стверджується, що об'ємна концентрація пігменту в покритті повинна бути щонайменше рівною критичній об'ємній концентрації пігменту. До теперішнього часу знайдено, що характеристики плівки, яка утворюється композицією для покриття, і швидкість розвитку цих характеристик можна підвищити, використовуючи композицію для покриття згідно з даним винаходом, коли зв'язуюче містить частки діоксиду кремнію або силікату із

середнім розміром часток більше 10нм.

Композиція згідно з даним винаходом, яка може застосовуватися для покриття металевого субстрату, призначеного для виготовлення виробів і нанесення наступного покриття, має відношення PVC/CPVC менше 1. Покриття включає зв'язуюче з діоксиду кремнію, що містить силікатний золь і необов'язково незначну кількість силікату лужного металу, причому середній розмір часток діоксиду кремнію і/або силікату в композиції більше 10нм. Молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ у вказаному зв'язуючому складає не менше 6:1, тут М означає іони лужного металу, і амонію. Для мети даної заявки "незначна кількість силікату лужного металу" означає, що в композиції відношення маси силікату лужного металу до маси силікатного золю менше 0,5, переважно, менше 0,25 і більш переважно, менше 0,1.

Було виявлено, що поліпшені характеристики попереднього покриття можуть бути отримані при використанні покриттів з PVC від 35% до 65%, більш переважно, від 40% до 55%. У покритті з PVC нижче 35%, яке містить як пігмент тільки цинк, для забезпечення ефективного захисту від атмосферної корозії недостатньо цинку, якщо потрібний захист протягом більш ніж 6 місяців. При використанні покриттів з низьким вмістом цинку, наприклад від 10 до 40%, прийнятний захист від корозії може бути отриманий при доданні одного або декількох інгібіторів вторинної корозії або при доданні провідного наповнювача, наприклад фосфиду заліза.

Грунтувальне покриття переважно містить порошок цинку, середній розмір часток якого складає від 2 до 12 мікрон, і найбільш переважно, коли такий порошок цинку являє собою промисловий продукт - цинковий пил із середнім розміром часток від 2 до 8 мікрон. Порошок цинку захищає сталь по гальванічному механізмі і може також утворювати захисний шар продуктів корозії цинку, що посилює захист від корозії, який забезпечує покриття.

Весь порошок цинку або його частину можна замінити сплавом цинку. Кількість порошку цинку і/або сплаву цинку в покритті звичайно складає не менше 10% і може досягати 90% об'єму покриття, з розрахунку на суху плівку. Порошок цинку і/або сплав цинку може бути по суті всією пігментацією покриття або може, наприклад, складати до 70%, наприклад від 25 до 55% об'єму покриття, з розрахунку на суху плівку, причому покриття також містить домішку інгібітору корозії, наприклад, молібдат, фосфат, вольфрамат або ванадат, [як описано в US-A-5246488]; тонкоподрібнений діоксид титану, як детально [описано в південнокорейському патенті KR №8101300], і/або оксид цинку і/або наповнювач такий, як діоксид кремнію, обпалена глина, алюмосилікат, тальк, барити або слюда. Кількість порошку цинку і/або сплаву цинку в покритті переважно складає від 35 до 60%, більш переважно, від 40 до 50%.

Можна застосовувати інші пігменти в комбінації з пігментами на основі цинку. Приклади цих інших пігментів, що не містять цинку, включають провідні наповнювачі, такі як фосфід заліза (Ferrophos®), слюдяний оксид заліза і т.п. Засто-

сування цих провідних пігментів, що не містять цинку, може зробити можливим зменшення вмісту цинку при збереженні ефективного захисту від корозії. З метою отримання оптимальних характеристик покриття переважно використати в композиціях для покриття досить дисперсні наповнювачі. Типи і розміри наповнювачів, що застосовуються, можна регулювати, щоб отримати необхідну дисперсію. Наприклад, коли вибирають наповнювач пігмент Satintone® (від Lawrence Industries), можна використати частки із середнім розміром менше 3мкм, переважно менше 2мкм.

Найбільш переважним зв'язуючим є зв'язуюче на основі водного силікатного золю. Такі золі доступні, вони виробляються Akzo Nobel під зареєстрованим товарним знаком "Bindzil" і DuPont під зареєстрованим товарним знаком "Ludox", хоча в літературі по таких золях підкреслюється, що сорти колоїдного діоксиду кремнію, що звичайно використовуються, не є хорошими плівкоутворювачами. Є різні сорти золю з різними розмірами часток колоїдного діоксиду кремнію і утримуючі різні стабілізатори. Розмір часток колоїдного діоксиду кремнію може, наприклад, складати від 10 до 100нм; переважно, коли розмір часток ближче до нижньої межі цього інтервалу, наприклад, від 10 до 22нм. У композиції згідно з даним винаходом більш переважно, якщо в зв'язуючому середній розмір часток колоїдного діоксиду кремнію складає від 10нм до 20нм, ще більш переважно, від 10нм до 16нм.

Переважно, якщо в силікатному золі молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ складає не менше 10:1, більш переважно не менш ніж 25:1, ще більш переважно не менше 50:1, і молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ може становити 200:1 або більше. Крім того, можна використати суміш двох або більше силікатних золів з різним молярним відношенням $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, де молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ суміші складає не менше 25:1. Золь може бути стабілізований лугом, наприклад, гідроксидом натрію, калію або літію або гідроксидом четвертинного амонію або розчинним у воді органічним аміном, таким як алканоламін.

Силікатний золь можна змішати з незначною кількістю силікату лужного металу, наприклад, силікату літію, силікату натрію-літію або силікату калію, або силікату амонію або силікату четвертинного амонію. Інші приклади відповідних сумішей (або складів) можна знайти в патенті США №4902442. Додання силікатів лужних металів або амонію може поліпшити початкові плівкоутворюючі властивості силікатного золю, але кількість силікату лужного металу повинна бути досить невеликою, щоб молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ в зв'язуючому золі складало не менше 6:1, переважно не менш ніж 8:1, і найбільш переважно понад 15:1. Для мети даної заявки "незначна кількість силікату лужного металу" означає, що в композиції відношення маси силікату лужного металу до маси силікатного золю менше 0,5; переважно, коли воно менше 0,25, більш переважно - менше 0,1.

Силікатний золь переважно має низький рівень агрегування. Це можна визначити по величині питомої поверхні (S) для золю. Величину S можна виміряти і розрахувати, [як описано Iler &

Dalton in J. Phys.Chem., Vol.60 (1956), pp. 955-975]. На величину питомої поверхні S впливають вміст діоксиду кремнію, об'єм дисперсної фази, щільність і в'язкість силікатного золю. Можна вважати, що низьке значення питомої поверхні S вказує на високу міру агрегації часток або на притягання між частками. Силікатний золь, що використовується в композиціях для покриття згідно з даним винаходом, може мати значення S , яке дорівнює 20-100%, переважно 30-90%, ще більш переважно 50-85%.

У цей час виявлено, що силікатний золь з низьким рівнем агрегування також дає дуже хороші результати в системах і способах, [описаних в публікаціях міжнародних заявок WO 00/55260, WO 00/55261, WO 02/22745 і WO 02/22746]. Для цих систем і способів силікатний золь може мати значення S , яке дорівнює 20-100%, переважно 30-90%, ще більш переважно 50-85%.

Силікатний золь може містити (як альтернатива або додатково) розчинену або дисперговану органічну смолу. Органічна смола переважно являє собою латекс, наприклад латекс на основі співполімеру бутадієну і стиролу, латекс на основі співполімеру бутадієну і акрилової кислоти, латекс співполімеру вінілацетату з етиленом, дисперсію полівінілбутиралу, силікон/силоксанову дисперсію або дисперсію латекса на основі акрилової кислоти. Приклади відповідних дисперсій латексів, які можна використати, включають XZ 94770 і XZ 94755 (обидва від Dow Chemicals), Airflex® 500, Airflex® EP3333DEV, Airflex® CEF 52 і Flexcrylic® SAF34 (всі від Air Products), Primal® E-330DF і Primal® MV23 LO (обидва від Rohm and Haas) і Silres® MP42E, Silres® M50E і SLM 43164 (всі від Wacker Chemicals). Можна використати розчинні у воді полімери, такі наприклад як полімери акриламідів, але вони менш переважні. Органічну смолу переважно використовують в кількості 30%мас, більш переважно від 10 до 20%мас, з розрахунку на сухе зв'язуюче. Більш високий вміст органічної смоли може стати причиною утворення пор при зварюванні під час подальших зварювальних робіт. Було показано внаслідок вимірювання адгезії методом ґратчастого надрізу, що додання органічної смоли поліпшує адгезію/когезію.

Альтернативно, силікатний золь може містити агент, який зв'язує силан, який містить алкоксисиланові групи і органічний залишок, що містить функціональну групу, наприклад, аміно-, епоксид- або ізоціанатну групу. Агент, який зв'язує силан, переважно є аminosиланом, таким як гамма-амінопропілтриетоксисилан або гамма-амінопропілтриметоксисилан або їх частковий гідролізат, хоча також можна застосовувати епоксисилан, такий як гамма-гліцидоксипропілтриметоксисилан. Кількість агента, який зв'язує силан, переважно складає до 30% мас, наприклад, від 1 до 20% мас, з розрахунку на сухе зв'язуюче.

Зв'язуюче ґрунтувального покриття може додатково містити водний розчин силікату лужного металу або силікату амонію, стабілізованого силіконатом, заміщеним щонайменше однією аніонною групою з більш низьким pK_a , ніж у кремнієвої кислоти, такої наприклад, як карбоксилатна або сульфонатна група. Таке зв'язуюче переважно є

розчином з молярним відношенням SiO_2/M_2O в інтервалі від 8:1 до 30:1 і pH в інтервалі від 7 до 11,5, який готують пониженням pH розчину силікату і силіконату шляхом катіонного обміну. Так, силіконат може бути доданий у відносно невеликій кількості, наприклад, при молярному відношенні від 1:2 до 1:20, до стандартного силікату лужного металу SiO_2/K_2O 3,9:1. Вміст сухих речовин може потім бути зменшений з метою полегшення обробки і додаткового підвищення стабільності. На цій стадії pH розчину становить 12-12,5. Розчин піддають іонному обміну за допомогою стандартної іонообмінної смоли. Іони K^+ замінюються іонами H^+ , при цьому меншає як вміст лугу в зв'язуючому, так і його pH. Без присутності силіконату силікат желатинувався б при зменшенні pH. Отримують прозорі стійкі розчини з pH 8. Отримане зв'язуюче звичайно має молярне відношення SiO_2/K_2O в інтервалі від 8:1 до 20:1, і його можна концентрувати, якщо це потрібно для збільшення вмісту сухих речовин. Зв'язуюче являє собою прозорий стійкий розчин, який стабільний в присутності цинку, але покриття на основі цих іонообмінних зв'язуючих мають відносно низьку міцність плівки в порівнянні з покриттями на основі силікатів лужних металів як зв'язуючих.

Переважно використовувати зв'язуючі з pH від 9 до 11,5, більш переважно з pH від 9,5 до 11. Хоча автори винаходу не хотіли б бути пов'язаними якою-небудь теорією, що пояснює вплив pH на властивості плівки, уявляється, що підвищений pH приводить в результаті до збільшеної кількості іонів діоксиду кремнію і/або іонів силікату в розчині. Це, мабуть, має можливість для впливу на зміцнення гелю *in situ* після нанесення композиції для покриття. Крім того, регулювання pH може мати незначний ефект, який збільшує життєздатність композиції. Коли застосовують, силікатний золь, що виготовляється в промисловості, можна вибрати золь з високим значенням pH і/або pH золю можна регулювати. Можна доводити pH до потрібної величини, наприклад, шляхом додання впливаючих на pH наповнювачів, що збільшують життєздатність (таких наприклад, як диметиламіноетанол (DMAE) або розбавлена сірчана кислота), або доданням гідроксиду натрію. Наприклад, силікатні золи, що випускаються промисловістю, з розміром часток 22nm звичайно мають pH близько 8,5-9. Збільшення pH цих золи до 10-11 помітно підвищує швидкість розвитку характеристик покриття.

Вміст сухих речовин в ґрунтувальному покритті звичайно складає не менше 15%об., а переважно від 20 до 35%об. Об'ємний вміст сухих речовин є теоретичною величиною, яку розраховують по відношенню до всіх компонентів, що складають композицію для покриття. Покриття звичайно має таку в'язкість, що його можна легко наносити звичайними аплікаторами для нанесення покриття, такими як розпилювачі, особливо безповітряні розпилювачі і розпилювачі великого об'єму, які працюють при низькому тиску (HVLР-розпилювачі), і отримувати покриття з товщиною сухої плівки менше 40 мікрон, переважно від 12-25 до 30 мікрон.

Композиція для покриття може (необов'язково)

містити додаткові домішки, добре відомі фахівцям в даній області, наприклад, тиксотропи і/або агенти, регулюючі реологію (органічні глини, ксантанова камедь, целюлозні загусники, поліуретанові полієфіри сечовини, (пірогенний) діоксид кремнію, похідні акрилової кислоти і т.п.), протипінні агенти (зокрема, коли присутні модифікатори латекса) і необов'язково наповнювачі, що збільшують вторинну життєздатність, такі як хромати (наприклад, дихромат натрію) або третинні аміни (наприклад, триетиламін або диметиламіноетанол). Переважні тиксотропи і/або агенти, регулюючі реологію, включають Bentone® EW (від Elementis), який є силікатом натрію-магнію (органічна глина), Bentolite® WH (від Rockwood), який є водним алюмосилікатом, Laponite® RD (від Rockwood), який є водним силікатом магнію-літію, HDK®-N20 (від Wacker Chemie), який є пірогенним діоксидом кремнію і Rheolate®425 (від Elementis), який є патентованою акриловою дисперсією у воді. Переважні протипінні агенти включають Foamaster® NDW (від Cognis), Tego Foamex® 88 (від Tego Chemie) і Dapro® 1760 (від Elementis). Було виявлено, що інші агенти, які можуть міститися в композиціях для покриття, з інших причин можуть також діяти як вторинні агенти, що збільшують життєздатність композиції. Наприклад, додання Molywhite антикорозійних пігментів або бутадієнстирольного латексу (каучуку) може привести до незначного збільшення життєздатності. Переважними наповнювачами, що збільшують життєздатність, є третинні аміни, які дають можливість збільшення життєздатності без використання хроматів.

Для систем, що додатково містять оксид алюмінію, також виявляється підвищена життєздатність. У даній заявці концентрація оксиду алюмінію в композиції для покриття дана як процентний вміст (мас.) Al_2O_3 в розрахунку на силікатний золь або частки силікату, присутні в композиції. З метою отримання оптимальних характеристик покриття, перевагу віддають застосуванню силікатних золів, стабілізованих оксидом алюмінію, наприклад, силікатному золу, модифікованому оксидом алюмінію. У золях, модифікованих оксидом алюмінію, поверхня часток модифікується алюмінатом натрію, пов'язаним з частками. Переважно, коли силікатний золь модифікують оксидом алюмінію в кількості від 0,05 до 2,5% мас, більш переважно оксидом алюмінію в кількості від 0,05 до 2,0% мас.

Звичайно система для покриття пропонується у вигляді двокомпонентної або багатокомпонентної системи, компоненти якої ретельно перемішують перед нанесенням покриття. Можна також готувати композицію для покриття безпосередньо перед нанесенням покриття, наприклад, шляхом додання і ретельного перемішування всіх компонентів композиції для покриття незадовго до її нанесення. Такий спосіб може також називатися "онлайн-змішування компонентів в композиції для покриття". Цей спосіб особливо придатний для композицій для покриття, які мають обмежену життєздатність.

Розвиток характеристик покриття можна прискорити подальшою обробкою, де субстрат можна обробити розчином, що збільшує міцність плівки ґрунтувального покриття. Переважно, якщо на ме-

талевий субстрат нанесене ґрунтувальне покриття згідно з даним винаходом, а після висушування ґрунтувального покриття до такої міри, щоб воно було сухим при дотику, його обробляють розчином, який збільшує міцність плівки. Такий розчин, який збільшує міцність плівки ґрунтувального покриття, може в загальному випадку бути водним розчином неорганічної солі або розчином речовини з реакційноспроможними кремнійвмісними групами.

Розвиток характеристик покриття можна також прискорити зануренням необов'язково обробленого субстрату у воду, або кондиціонуванням необов'язково обробленого субстрату в атмосфері з вологістю не менше 50%, переважно не менше 80%. Переважно, якщо на металевий субстрат наносять ґрунтувальне покриття згідно з даним винаходом і після висихання покриття до такої міри, щоб воно було сухим при дотику, його занурюють у воду або ж витримують в атмосфері з відносною вологістю не менше 50%, більш переважно не менше 80%. Більш переважно, якщо на металевий субстрат наносять ґрунтувальне покриття згідно з даним винаходом і після висихання ґрунтувального покриття до такої міри, щоб воно було сухим при дотику, його спочатку обробляють розчином, який збільшує міцність плівки, а потім занурюють у воду або ж витримують в атмосфері з відносною вологістю не менше 50%, більш переважно не менше 80%.

Коли швидке висихання не складає проблеми, можливе висихання необробленого покриття при низькій відносній вологості, наприклад, при відносній вологості від 25 до 50%. Розвиток характеристик покриття буде відбуватися повільніше, але зрештою отримують покриття з хорошими характеристиками.

У переважному варіанті здійснення винаходу композиція для покриття згідно з даним винаходом являє собою заводську ґрунтовку на водній основі для покриття сталевих субстратів, які призначені для виготовлення виробів і нанесення на них додаткового покриття, із вмістом сухої речовини від 20 до 40%об., де відношення об'ємної концентрації пігменту до критичної об'ємної концентрації пігменту менше 1, яка містить:

- зв'язуюче з водного силікатного золю з молярним відношенням SiO_2/M_2O не менше 6:1 і рН від 9,5 до 11, де М означає як іони лужного металу, так і іони амонію, і де середній розмір часток кремнезему, необов'язково модифікованих оксидом алюмінію, складає від 10нм до 16нм,

- від 10 до 55%об. порошку цинку і/або сплаву цинку із середнім розміром часток від 2 до 12мкм, з розрахунку на суху плівку,

- від 0 до 35% мас, органічної смоли з розрахунку на сухе зв'язуюче,

- від 0 до 30% мас, кремнійорганічного апрету з розрахунку на сухе зв'язуюче,

- необов'язково пігмент(и), що не містить(ять) цинку, і

- необов'язково наповнювач для збільшення життєздатності.

Даний винахід буде роз'яснений з посиланням на представлені нижче приклади. Вони призначені для ілюстрації даного винаходу, але не повинні

розглядатися, як такі, що обмежують об'єм його домагань яким-небудь чином.

Сполуки, що застосовуються як початкові ре-

човини в даних прикладах, отримані з вказаних нижче джерел:

Ludox SM	силікатний золь 30% (мас.) концентрації, середній розмір часток 7нм, молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 50:1, від DuPont, pH10,3
Ludox HS-40	силікатний золь 40% (мас.) концентрації, розмір часток 12нм, молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 95:1, від DuPont, pH9,8
Ludox TM-40	силікатний золь 40% (мас.) концентрації, середній розмір часток 22нм, молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 225:1, від DuPont, pH8,8
Bindzil 40/170	силікатний золь 40% (мас.) концентрації, середній розмір часток 20нм, молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 160:1, від Akzo Nobel (Eka Chemicals), pH9,4
Nyacol	силікатний золь 40% (мас.) концентрації і середнім розміром часток 16нм, молярне відношення $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 105:1, від Akzo Nobel (Eka Chemicals), pH9,8
Nyacol Al XZ94770	варіант Nyacol, модифікований оксидом алюмінію, pH9,9
Minex 20	бутадієнстирольний органічний латекс, що містить 50%об. сухих речовин від Dow Chemicals
Цинковий пил	порошок металу із середнім розміром часток 7мкм від Trident Alloys
Molywhite 212	кальційцинкмолібдат, антикорозійний пігмент з розміром часток 4,1мкм від Sherwin Williams
Bentone EW	натріймагній силікат, тиксотроп від Elementis

В експерименті силікатні золі використовують в тому вигляді, в якому їх отримують, тобто значення їх pH перераховані вище, якщо не вказані інші. Коли вказана величина pH, відмінна від pH, приведенного вище, pH доводять таким чином:

(i) pH золь доводять до 9 шляхом додання до перемішаного золю розбавленої сірчаної кислоти, pH якої дорівнює 1,5

(ii) pH золь доводять до 10 шляхом додання до перемішаного золю гідроксиду натрію, pH якого дорівнює 14

(iii) pH золь доводять до 11 шляхом додання до перемішаного золю гідроксиду натрію, pH якого дорівнює 14

Приклад 1

Для визначення впливу різних PVC в покриттях, що містять силікатний золь з розміром часток 12нм і 40%об. цинку в сухій плівці, отримували декілька композицій, концентрація сухих речовин в яких складала близько 28%об. Композицію, яку використали в прикладі 1с, складали з наступних інгредієнтів.

Компонент	%мас.
Ludox HS-40	41,43
Вода	14,77
Цинковий пил	39,91
Bentone EW	0,20
Molywhite212	2,11
Minex 20	1,58

Композиції для прикладів 1а, 1b, 1d і 1е з різними PVC отримували, додаючи Molywhite 212 і Minex 20 до композиції, складеної для прикладу 1с, або видаляючи їх з цієї композиції.

Отримані ґрунтувальні покриття наносили на сталеві панелі розміром 15см×10см, причому товщина сухої плівки складала від 15 до 20мкм при 35°C і відносній вологості (RH) 30%. Ґрунтовки (праймери) залишали для висихання при температурі 23°C і RH 60% і проводили випробування їх фізичних характеристик через 1 годину і через добу після нанесення. Результати цих випробувань показані в таблиці 1.

Таблиця 1

№ до- сліду	PVC	Λ	MW 212	Minex 20	Механічні властивості через 1год. після нанесення		Механічні властивості через 24год. після нанесення	
					«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олів- цевій шкалі	«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі
1а	40	0,56	0	0	3	<2B	4	<2B
1b	45	0,65	5	0	12	<2B	15	2B
1с	50	0,72	5	5	12	<2B	28	В
1d	55	0,80	5	10	22	2B	60	2Н
1е	60	0,88	5	15	17	В	50	2Н
1f	70	1,04	5	25	13	НВ	30	2Н

Приклад 2

Для визначення впливу латексу XZ 94770 в покриттях, що містять силікатний золь з розміром часток 12нм і 40%об. цинку в сухій плівці, отримували декілька композицій, концентрація сухих речовин в яких складала близько 28%об. Ґрунтувальні композиції отримували аналогічно композиціям для прикладів 1а-1f. Вміст латексу у всіх композиціях, отриманих для прикладу 2, становив 20%об. в розрахунку на силікатний золь.

Композицію, яку використали в прикладі 2с, отримували з наступних інгредієнтів.

Компонент	%мас.
Ludox HS-40	34,99
Вода	15,64
Цинковий пил	42,19
XZ 94770	3,08
Bentone EW	0,20
Molywhite212	2,23
Minex 20	1,67

Отримані ґрунтувальні покриття наносили на сталеві панелі розміром 15см×10см, причому товщина сухої плівки складала від 15 до 20мкм при 35°C і відносній вологості (RH) 30%. Ґрунтовки

залишали для висихання при температурі 23°C і RH 60% і проводили випробування їх фізичних характеристик через 1 годину і через добу після

нанесення. Результати цих випробувань показані в таблиці 2.

Таблиця 2

№ до- сліду	PVC	Λ	MW 212	Minex 20	Механічні властивості через 1год. після нанесення		Механічні властивості через 24год. після нанесення	
					«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі	«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі
2a	40	0,56	0	0	14	НВ	>>100	Н
2b	45	0,65	5	0	26	2Н	>>100	3Н
2c	50	0,72	5	5	>100	2Н	>>100	6Н
2d	55	0,80	5	10	>100	2Н	>>100	6Н
2e	60	0,88	5	15	65	2Н	>>100	6Н
2f	70	1,04	5	25	25	2Н	>100	4Н

Порівняння результатів, приведених в таблиці 2, з результатами таблиці 1 показує, що доданням латексу до композиції можна поліпшити характеристики плівки. Найбільш швидке поліпшення характеристик покриття досягається при PVC від 50 до 55%мас.

Приклад 3

Для визначення впливу збільшеного вмісту латексу в покриттях, що містять силікатний золю з розміром часток 12нм і 40%об. цинку в сухій плівці, отримували декілька композицій, концентрація сухих речовин в яких складала близько 28%об. Об'ємна концентрація пігменту в ґрунтувальних композиціях становила 50%, що дорівнює 0,72 критичної об'ємної концентрації пігменту.

Композицію, що використовувалася в прикладі 3а, отримували з наступних інгредієнтів.

Компонент %мас.

Ludox HS-40	41,43
Вода	14,77
Цинковий пил	39,91
Bentone EW	0,20
Molywhite 212	2,11
Minex 20	1,58

Композиції для прикладів 3b-3d отримували шляхом зменшення кількості силікатного золю і додання латексу XZ94770 в збільшених кількостях.

Умови нанесення і отвердіння покриттів були такими ж, як у вищезгаданих прикладах. Випробування фізичних характеристик ґрунтувальних покриттів проводили через 1 годину і через добу після нанесення. Результати цих випробувань приводяться в таблиці 3. Кількості силікатного золю і латексу XZ94770 приведені у вигляді процентного вмісту (об.) в сухій плівці.

Таблиця 3

№ до- сліду	Вміст силі- катного зо- лю, %об.	Вміст латексу XZ94770, %об.	Механічні властивості через 1год. після нанесення		Механічні властивості через 24год. після нанесення	
			«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі	«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі
3a	50	0	12	<2В	28	В
3b	40	10	>100	2Н	>>100	6Н
3c	30	20	75	2Н	>>100	6Н
3d	25	25	90	3Н	>>100	6Н

Приклади 4-7

Приготували декілька композицій золю з розмірами часток більше 12нм і об'ємною концентрацією пігменту 50% (Λ=0,72). Всі композиції містили 40% цинку, 5% Molywhite 212, 5% Minex 20 і 20%об. латексу XZ94770 в розрахунку на силікат-

ний золю. Крім того, один приклад для порівняння (приклад 4¹) здійснювали з композицією, що містить 70% PVC (Λ=1,06).

Умови нанесення і отвердіння були такими ж, як у вищезгаданих прикладах. Результати випробувань приведені в таблиці 4.

Таблиця 4

№ до- сліду	Силікатний золю	Розмір часток золю	Механічні властивості через 1год. після нанесення		Механічні властивості через 24год. після нанесення	
			«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олі- вцевій шкалі	«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олі- вцевій шкалі
4	Nyacol	16нм	35	НВ	>>100	3Н
4 ¹	Nyacol	16нм	16	НВ	47	НВ
5	Nyacol Al	16нм	30	НВ	>>100	Н
6	Bindzil® 40/170	20нм	10	НВ	60	НВ
7	Ludox® TM-40	22нм	7	<2В	40	Н

¹) приклад для порівняння

Дані приклади показують, що для золів з розміром часток 16нм швидкий розвиток характеристик покриття досягається при PVC 50-55%. Крім того, дані приклади показують, що характеристики покриття гіршають при збільшенні розмірів часток золю.

Приклади 8 і 9

Отримали два ґрунтувальних покриття з концентрацією сухих речовин 28%об., використовуючи суміші золів. Об'ємна концентрація пігменту в обох ґрунтувальних покриттях становить 50%, що дорівнює 0,72 критичної об'ємної концентрації пігменту.

Ґрунтувальне покриття, що використовується в прикладі 8, готували з наступних інгредієнтів і отримували в результаті покриття із середнім розміром часток золю 10нм.

Компонент	% мас
Ludox SM (7нм)	5,5
Ludox HS-40 (12нм)	29,6
XZ 94770	3,1
Вода	15,5
Bentone EW	0,2
Цинк	42,2

Molywhite 212	2,2
Minex 20	1,7

Ґрунтувальне покриття, що використовувалося в прикладі 9, готували з наступних інгредієнтів і отримували покриття із середнім розміром часток золю 10нм.

Компонент	%мас.
Ludox SM (7нм)	6,8
Nyacol (16нм)	30,0
XZ 94770	3,1
Вода	13,9
Bentone EW	0,2
Цинк	42,1
Molywhite 212	2,2
Minex 20	1,7

Отримані ґрунтувальні покриття наносять на сталеві панелі розміром 15см×10см, причому товщина сухої плівки складає від 15 до 20мкм при 35°С і відносній вологості (RH) 30%. Протягом 1 години покриття витримують при RH 60%. Потім проводять випробування їх фізичних характеристик через 1 годину і через добу після нанесення. Результати випробувань показані в таблиці 5.

Таблиця 5

№ досліду	Розміри (часток) золю в суміші	Механічні властивості через 1год. після нанесення		Механічні властивості через 24год. після нанесення	
		«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі	«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі
8	7нм/12нм	42	HB	>>100	H
9	7нм/16нм	28	HB	>>100	H

Результати, приведені в таблиці 5, показують, що плівки з хорошими характеристиками можна отримати при використанні суміші золів.

Приклади 10-13

Отримали декілька композицій, що мають різні pH і об'ємну концентрацію пігменту 50% ($\Lambda=0,72$).

Всі композиції містили 40% цинку, 5% Molywhite 212, 8% Minex 20 і 20%об. латексу в розрахунку на силікатний золь.

Використовувалися ті ж умови нанесення і отвердіння, що і в прикладі 1. Результати випробувань приведені в таблицях 6, 7, 8 і 9.

Таблиця 6

№ досліджу	pH	Силікатний золь	Розмір часток золю	Механічні властивості через 1год. після нанесення		Механічні властивості через 24год. після нанесення	
				«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі	«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі
10a	9	Ludox HS-40	12нм	9	2B	9	2B
11a	9	Nyacol	16нм	5	2B	5	2B
12a	9	Bindzil 40/170	20нм	5	2B	5	2B
13a	9	Ludox TM-40	22нм	7	<2B	7	<2B

Таблиця 7

№ досліджу	pH	Силікатний золь	Розмір часток золю	Механічні властивості через 1год. після нанесення		Механічні властивості через 24год. після нанесення	
				«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі	«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі
10b	10	Ludox HS-40	12нм	40	B	>>100	2H
11b	10	Nyacol	16нм	35	HB	>>100	3H
12b	10	Bindzil 40/170	20нм	75	H	>>100	3H
13b	10	Ludox TM-40	22нм	6	B	60	HB

Таблиця 8

№ досліджу	pH	Силікатний золь	Розмір часток золю	Механічні властивості через 1год. після нанесення		Механічні властивості через 24год. після нанесення	
				«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі	«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі
10с	11	Ludox HS-40	12нм	>100	НВ	>>100	2Н
11с	11	Nyacol	16нм	55	Н	>>100	3Н
12с	11	Bindzil 40/170	20нм	30	НВ	>>100	НВ
13с	11	Ludox TM-40	22нм	15	НВ	100	Н

Таблиця 9

№ досліджу	pH	Силікатний золь	Розмір часток золю	Механічні властивості через 1год. після нанесення		Механічні властивості через 24год. після нанесення	
				«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі	«мокрый по мокрому» міцність на стирання	Твердість по олівцевій шкалі
10d	>11	Ludox HS-40	12нм	>100	2Н	>>100	4Н
13d	>11	Ludox TM-40	22нм	15	НВ	60	НВ

З таблиць 6-9 стає очевидним, що пониження pH золь із середнім розміром часток від 12 до 20нм негативно впливає на (розвиток характерис-

тик) покриття. З іншого боку, збільшення pH золю з розміром часток 22нм збільшує швидкість розвитку характеристик покриття.