



УКРАЇНА

(19) UA (11) 44742 (13) C2

(51) 6 C09D183/02, 183/04, 5/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) КОМПОЗИЦІЯ ПОКРИТТЯ, УПАКОВКА, ОСНОВА З ПОКРИТТЯМ, СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОСНОВИ ТА СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЇ ПОКРИТТЯ**

1

(21) 97052310
(22) 19 05 1997
(24) 15 03 2002
(31) 08/650 188
(32) 20 05 1996
(33) US
(46) 15 03 2002, Бюл. № 3, 2002 р
(72) Гуде Дональд Дж., US, Дорсет Террі Є., US, О Брайєн Дебора, US, Гунн Вальтер Х., US, Германо Віктор В., US
(73) Метал Коутингс Інтернешнл Інк., US
(56) S, 4218354, A, 19 08 1980
EP, 0490433, A, 17 06 1992
GB, 149955, A, 01 02 1978
US, 3817905, A, 18 06 1974
GB, 1360451, A, 17 07 1974
(57) 1 Вододиспергируемая, не содержащая хрома композиция покрытия, предназначенная для нанесения на подложку и термообработки на ней для защиты подложки от коррозии, причем композиция вместе с водной средой, содержит
(A) высококипящую органическую жидкость,
(B) металл в форме частиц,
(C) загуститель и
(D) силановый связующий агент, составляющий от приблизительно 3 до приблизительно 20 вес % от общего веса композиции
2 Композиция покрытия по п. 1, отличающаяся тем, что содержание высококипящей органической жидкости составляет от приблизительно 1 до приблизительно 30 вес % от общего веса композиции, причем ее молекулярный вес составляет 400 или менее, а температура кипения выше приблизительно 100°C, и указанная высококипящая органическая жидкость представляет собой оксигидроксид - жидкость, выбранную из группы, состоящей из три- и тетраэтиленгликолей, ди- и трипропиленгликолей, монометиловых, диметил- и этиловых простых эфиров этих гликолей, жидких пропиленгликолей, дицетилового спирта, простых эфиров диэтиленгликоля низкого молекулярного веса, и смеси перечисленных соединений
3 Композиция покрытия по п. 1, отличающаяся тем, что указанный металл в форме частиц представляет собой металлический порошок, металлические чешуйки или смесь металлического по-

2

рошка с металлическими чешуйками, при этом металлический порошок имеет размер частиц менее 100 меш, причем указанный металл в форме частиц предпочтительно включает один или более металлов, выбранных из цинка, алюминия, сплавов и интерметаллидных смесей цинка или алюминия, а также смесей вышеперечисленного, причем содержание цинка в форме частиц составляет от приблизительно 10 вес % до приблизительно 35 вес % от общего веса композиции, а содержание алюминия составляет от приблизительно 1,5 вес % до 35 вес % от общего веса композиции, и предпочтительно композиция содержит и цинк, и алюминий в весовом соотношении цинка и алюминия приблизительно до 1:1

4 Композиция покрытия по п. 1, отличающаяся тем, что содержит от приблизительно 0,05 до приблизительно 2,0 вес %, и предпочтительно от приблизительно 0,2 до приблизительно 1,2 вес % загустителя, от общего веса композиции, причем указанный загуститель выбран из группы, состоящей из целлюлозного загустителя, ксантановой смолы, модифицированных глини и ассоциирующих загустителей, а указанный целлюлозный загуститель содержит одно или более веществ из гидроксипропилацеллюлозы, метилцеллюлозы, метилгидроксипропилацеллюлозы, этил - гидроксипропилацеллюлозы, метилэтил-целлюлозы и их смесей

5 Композиция покрытия по п. 1, отличающаяся тем, что указанный силановый связующий агент является вододиспергируемым силаном с эпоксифункциональной группой и содержит бета-(3,4-эпоксидциклогексил)этил-триметоксисилан или гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан, или их смесь, причем указанный силановый связующий агент присутствует в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 12 вес % от общего веса композиции, при этом все указанные ингредиенты (A), (B), (C) и (D) присутствуют в одной упаковке вместе с указанной водной средой, при этом указанная упаковка дополнительно содержит от приблизительно 0,01 до приблизительно 3 вес % смачивающего агента, от общего веса композиции, содержащего не ионное смачивающее вещество

6 Композиция покрытия по п. 1, отличающаяся

(13) C2

(11) 44742

(19) UA

тем, что дополнительно содержит от приблизительно 0,1 до приблизительно 10 вес % содержащего бор вещества, от общего веса композиции, включающего одно или более соединений, выбранных из ортоборной кислоты, метаборной кислоты, тетраборной кислоты, оксида бора, и их смесей, и при этом дополнительно содержит от приблизительно 0,1 до приблизительно 2,0 вес % ингибитора коррозии, от общего веса композиции, предпочтительно включающего одно или более соединений, выбранных из нитрата кальция, двухосновного фосфата аммония, сульфоната кальция, карбоната лития и их смесей, при этом указанная вододиспергируемая композиция содержит в качестве водной среды воду в количестве от приблизительно 30 до 60 вес %, от общего веса композиции

7 Упаковка, содержащая предварительно приготовленную смесь, используемую для приготовления вододиспергируемой, не содержащей хрома композиции покрытия по п 1

8 Упаковка по п 7, отличающаяся тем, что она включает высококипящую органическую жидкость с температурой кипения выше приблизительно 100°C, причем ее молекулярный вес составляет 400 или менее, смачивающий агент, предпочтительно содержащий от приблизительно 20 до приблизительно 30 вес % неионного смачивающего вещества, от общего веса упакованной смеси, и силановый связующий агент, предпочтительно вододиспергируемый силан с эпоксифункциональной группой, в количестве, достаточном для того, чтобы он составил от приблизительно 3 до приблизительно 12 вес %, от общего веса вододиспергируемой композиции покрытия, причем указанный силановый связующий агент содержит бета-(3,4-эпоксициклогексил)-этилтриметоксисилан, или гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан, или их смесь

9 Упаковка по п 8, отличающаяся тем, что указанная смесь не содержит смол и дополнительно включает содержащее бор вещество в количестве от приблизительно 2 до приблизительно 10 вес %, а силановый связующий агент содержит в количестве от приблизительно 15 до приблизительно 60 вес %, оба от общего веса упакованной смеси, причем указанное содержащее бор вещество содержит одно или более соединений, выбранных из ортоборной кислоты, метаборной кислоты, тетраборной кислоты, оксида бора и их смесей

10 Упаковка по п 8, отличающаяся тем, что содержит от приблизительно 0,5 до приблизительно 5 вес % ингибитора коррозии, от общего веса упакованной смеси, предпочтительно включающего одно или более соединений, выбранных из нитрата кальция, двухосновного фосфата аммония, сульфоната кальция, карбоната лития, и их смесей, при этом указанная смесь содержит от приблизительно 2 до приблизительно 15 вес % загустителя, от общего веса упакованной смеси, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из целлюлозного загустителя, ксантановой смолы, модифицированных глин и ассоциирующих загустителей

11 Упаковка по п 8, отличающаяся тем, что ука-

занная смесь смешана с водной средой, а также с металлом в виде частиц, представляющим собой металлический порошок, металлические чешуйки или смесь металлического порошка с металлическими чешуйками

12 Упаковка по п 7, отличающаяся тем, что включает водную среду, содержащее бор соединение и силановый связующий агент в количестве, достаточном для того, чтобы он составил от приблизительно 3 до приблизительно 20 вес %, предпочтительно, от приблизительно 5 до приблизительно 15 вес %, от общего веса вододиспергируемой композиции покрытия

13 Упаковка по п 12, отличающаяся тем, что указанная смесь свободна от смол и содержит соединение бора в количестве от приблизительно 2 до приблизительно 10 вес %, и силановый связующий агент в количестве от приблизительно 15 до приблизительно 80 вес %, оба от общего веса упакованной смеси, при этом указанное содержащее бор соединение выбрано из группы, состоящей из ортоборной кислоты, метаборной кислоты, тетраборной кислоты, оксида бора, а также их смесей, а упомянутый силановый связующий агент содержит бета-(3,4-эпоксициклогексил)-этилтриметоксисилан, или гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан, или их смесь

14 Упаковка по п 12, отличающаяся тем, что указанная смесь содержит от приблизительно 10 до приблизительно 30 вес % неионного смачивающего агента от общего веса упакованной смеси, и содержит от приблизительно 2 до приблизительно 15 вес % загустителя и от приблизительно 0,5 до приблизительно 5 вес % ингибитора коррозии от общего веса упакованной смеси, причем указанный ингибитор коррозии предпочтительно выбран из группы, состоящей из нитрата кальция, двухосновного фосфата аммония, сульфоната кальция, карбоната лития и их смесей, а указанный загуститель выбран из группы, состоящей из целлюлозного загустителя, ксантановой смолы, модифицированных глин и ассоциирующих загустителей

15 Упаковка по п 12, отличающаяся тем, что указанная смесь содержит металл в форме металлического порошка, металлических чешуек или смеси металлического порошка и металлических чешуек для приготовления композиции покрытия, причем указанный металл предпочтительно выбран из группы, состоящей из цинка, алюминия, сплавов и смесей интерметаллидов цинка или алюминия, а также их смесей

16 Упаковка по п 7, отличающаяся тем, что указанная смесь включает высококипящую органическую жидкость с температурой кипения выше приблизительно 100°C, силановый связующий агент в количестве, достаточном для того, чтобы он составил от приблизительно 3 до приблизительно 20 вес % от общего веса вододиспергируемой композиции покрытия, и металл в форме частиц

17 Упаковка по п 16, отличающаяся тем, что указанный силановый связующий агент содержит бета-(3,4-эпоксициклогексил)-этилтриметоксисилан, или гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан, или их смесь, причем указанный силановый связующий агент

присутствует в количестве от приблизительно 20 до приблизительно 35 вес % от общего веса упакованной смеси, причем указанная высококипящая органическая жидкость имеет молекулярный вес 400 или менее и присутствует в количестве от приблизительно 20 до приблизительно 35 вес %, от общего веса упакованной смеси, а указанный металл в форме частиц выбран из группы, состоящей из металлического порошка, металлических чешуек, смеси металлического порошка с металлическими чешуйками, и при этом указанный металл в форме частиц предпочтительно выбран из группы, состоящей из цинковых чешуек, алюминиевых чешуек, сплавов и интерметаллидных смесей указанных цинковых и алюминиевых чешуек

18 Подложка, защищенная свободным от хрома, коррозионно-стойким покрытием, включающим металл в форме частиц, причем покрытие создано на подложке термообработкой нанесенной на нее композиции покрытия, содержащей высококипящую органическую жидкость, металл в форме частиц, загуститель и силановый связующий агент в количестве от приблизительно 3 до приблизительно 20 вес % от общего веса композиции, все в водной среде

19 Подложка по п 18, отличающаяся тем, что покрытие получено из смеси в одной упаковке, и в количестве, составляющем от приблизительно 500 до приблизительно 5000 мг/кв фут ($5,38-53,76 \text{ г/м}^2$) термообработанного покрытия на подложке, причем покрытие содержит указанный металл в форме частиц в количестве от приблизительно 400 до приблизительно 4500 мг/кв фут ($4,3-48,39 \text{ г/м}^2$) термообработанного покрытия, и нанесенное покрытие термообработано на подложке посредством нагревания при температуре от приблизительно 400°F до приблизительно 650°F ($204,44^\circ\text{C} - 343,33^\circ\text{C}$) в течение по меньшей мере приблизительно 5 минут

20 Подложка по п 18, отличающаяся тем, что термообработка указанного покрытия на указанной подложке включает сушку в течение от приблизительно 2 до приблизительно 25 минут при температуре до приблизительно 250°F ($121,11^\circ\text{C}$), причем подложка является металлической подложкой, включая стальную или цинковую подложку, причем указанная подложка предпочтительно является подложкой, имеющей предварительно обработанное покрытие из фосфата железа или фосфата цинка, или их смеси, при этом указанное покрытие из фосфата железа присутствует в количестве от приблизительно 50 до приблизительно 100 мг/кв фут ($0,54-1,08 \text{ г/м}^2$), а указанное покрытие из фосфата цинка присутствует в количестве от приблизительно 200 до приблизительно 2000 мг/кв фут ($2,15-21,5 \text{ г/м}^2$), и это покрытие создано посредством термообработки нанесенной композиции покрытия, содержащей высококипящую органическую жидкость, имеющую молекулярный вес 400 или менее, и кипящую при температуре выше 100°C, и указанная композиция содержит эпоксифункциональный силан в качестве указанного связующего агента

21 Подложка по п 18, отличающаяся тем, что покрытая подложка покрыта сверху еще компози-

цией верхнего покрытия, выбранного из группы, состоящей из электроосаждаемой грунтовки, автоосаждаемого покрытия, закапчного покрытия и их комбинаций, или по существу не содержащей полимеров композицией верхнего покрытия, которая способна после термообработки стать водостойким защитным покрытием и содержит соединение кремния в жидкой среде, причем указанное верхнее покрытие, содержащее соединение кремния в жидкой среде нанесено в количестве, достаточном для обеспечения выше приблизительно 50 мг/кв фут содержащего кремний покрытия подложки после термообработки

22 Подложка по п 21, отличающаяся тем, что указанное, содержащее соединение кремния верхнее покрытие термообработано посредством нагревания при температуре в диапазоне от приблизительно 150°F до приблизительно 1000°F ($65,56^\circ\text{C}-537,78^\circ\text{C}$) в течение по меньшей мере 10 минут, причем указанное верхнее покрытие содержит по существу не более чем приблизительно 2000 мг/кв фут ($21,5 \text{ г/м}^2$) указанного соединения кремния в термообработанном покрытии, причем указанное верхнее покрытие содержит соединение кремния, которое выбрано из группы, состоящей из коллоидного кремния, органического силиката, неорганического силиката и их смесей

23 Способ получения подложки с коррозионно-стойким покрытием, защищенной не содержащей хрома и включающей металл в форме частиц вододиспергируемой композицией покрытия, предусматривающий нанесение, в качестве указанной композиции покрытия, содержащей металл в форме частиц композиции, содержащей, дополнительно к указанному металлу в форме частиц, высококипящую органическую жидкость, загуститель, и силановый связующий агент, составляющий от приблизительно 3 до приблизительно 20 вес % от общего веса композиции покрытия, все в водной среде, причем указанную композицию покрытия наносят в количестве, достаточном для того, чтобы обеспечить, после термообработки, свыше чем приблизительно 500, но по существу не более чем приблизительно 5000 мг/кв фут ($5,38-53,76 \text{ г/м}^2$) покрытия на указанной покрытой подложке, и термообработку нанесенной композиции покрытия на указанной подложке при температуре до приблизительно 650°F ($343,33^\circ\text{C}$) в течение по меньшей мере около 5 минут

24 Способ по п 23, отличающийся тем, что указанное вододиспергируемое покрытие наносят в виде смеси, взятой из одной упаковки и помещенной в водную среду, причем композиция покрытия содержит воду в количестве от приблизительно 30 до приблизительно 60 вес %, увлажняющий агент в количестве до приблизительно 1 вес %, оба от общего веса композиции, а также содержит высококипящую органическую жидкость, имеющую молекулярный вес 400 или менее и кипящую при температуре выше приблизительно 100°C, при этом указанная композиция содержит эпоксифункциональный силан в качестве указанного связующего агента

25 Способ по п 23, отличающийся тем, что указанное покрытие термо-обработывают при температуре в диапазоне от приблизительно 400°F до

приблизительно 650°F (204 44°C - 343,33°C) в течение периода времени, не превышающего приблизительно 40 минут, и, предпочтительно, термообработке предшествует сушка в течение времени от приблизительно 2 до приблизительно 25 минут при температуре до приблизительно 250°F (121,11 °C)

26 Способ по п 23, **отличающийся** тем, что на указанное покрытие наносят верхнее покрытие, выбранное из группы, состоящей из электро осаждаемой грунтовки, авто осаждаемого покрытия, закалочного покрытия и их комбинаций, или верхнее покрытие является по существу не содержащим полимеров верхним покрытием, композиция которого при термообработке становится водостойким защитным покрытием, причем указанная не содержащая полимеров композиция верхнего покрытия содержит соединение кремния в водной среде, в количестве, достаточном для обеспечения более чем приблизительно 50 мг/кв фут соединения кремния в термообработанном покрытии подложки, и указанное по существу не содержащее полимеров верхнее покрытие термообработывают нагреванием при температуре в диапазоне от приблизительно 150°F до приблизительно 1000°F (65 56°C - 537,78°C) в течение времени по меньшей мере 10 минут, и предпочтительно, его наносят в количестве, достаточном для получения по существу не более приблизительно 2000 мг/кв фут (21,5 г/м²) соединения кремния в термообработанном верхнем покрытии

27 Способ получения свободной от хрома, вододиспергируемой композиции покрытия для нанесения на подложку и термообработки на ней для обеспечения ее коррозионной стойкости, предусматривающий приготовление предварительной смеси, содержащей по меньшей мере некоторые из ингредиентов композиции покрытия по п 1, и последующее примешивание других ингредиентов для получения композиции покрытия по п 1

28 Способ по п 27, **отличающийся** тем, что предварительная смесь включает высококипящую органическую жидкость, смачивающий агент и металл в форме частиц, и к полученной предварительной смеси примешивают силановый связующий агент

29 Способ по п 28, **отличающийся** тем, что предварительная смесь включает от приблизительно 25 до приблизительно 40 вес частей указанной органической жидкости, имеющей молекулярный вес 400 или менее и кипящей при температуре выше приблизительно 100°C, от приблизительно 4 до приблизительно 8 вес частей неонного смачивающего агента, и металл в фор-

ме частиц- остальное, до 100 вес частей предварительной смеси, причем предварительную смесь смешивают посредством размолла

30 Способ по п 28, **отличающийся** тем, что к указанной композиции покрытия добавляют воду в количестве, обеспечивающем от приблизительно 50 вес % до приблизительно 90 вес % водной среды, загуститель в количестве, достаточном для обеспечения от приблизительно 0,05 до приблизительно 2,0 вес % загустителя, все от общего веса композиции покрытия

31 Способ по п 27, **отличающийся** тем, что предварительная смесь включает высококипящую органическую жидкость, смачивающий агент и силановый связующий агент, и к полученной предварительной смеси примешивают металл в форме частиц, причем указанную предварительную смесь предпочтительно подвергают созреванию в течение времени от приблизительно 1 часа до приблизительно 7 дней перед смешиванием с указанным металлом в форме частиц

32 Способ по п 31, **отличающийся** тем, что предварительная смесь включает от приблизительно 20 до приблизительно 30 вес частей указанного смачивающего агента, от приблизительно 40 до приблизительно 60 вес частей указанного силанового связующего агента, от приблизительно 20 до приблизительно 30 вес частей органической жидкости, имеющей молекулярный вес 400 или менее и кипящей при температуре выше приблизительно 100°C, и затем 100 частей предварительной смеси смешивают с водной средой в количестве от приблизительно 30 до приблизительно 60 вес частей

33 Способ по п 31, **отличающийся** тем, что предварительная смесь также включает содержащее бор соединение в количестве от приблизительно 3 до приблизительно 6 вес частей от общего веса предварительной смеси, а к предварительной смеси примешивают загуститель в количестве, достаточном для обеспечения от приблизительно 0,05 до 2,0 вес % указанного загустителя, от общего веса композиции покрытия

34 Способ по п 27, **отличающийся** тем, что предварительная смесь включает высококипящую органическую жидкость, предпочтительно имеющую молекулярный вес 400 или менее и кипящую при температуре выше приблизительно 100°C, металл в форме частиц, выбранный из металлического порошка, металлических чешуек или их смеси, предпочтительно цинковых чешуек или алюминиевых чешуек, а также силановый связующий агент

Известно множество, по меньшей мере, в сущности не содержащих смол композиций покрытий, в состав которых входит хром, для защиты железных подложек. Особенно интересны те из них, которые содержат порошковый металл. Типичные композиции этого типа, которые были разработаны вначале, могли быть вполне простыми,

такими, как составы в основном содержащие хромовую кислоту и порошковый металл в спиртовой среде, как предложено в патенте США № 3687738

Более поздняя разработка, особенно эффективная для получения коррозионно-стойкого покрытия на металлических подложках, представляла собой более сложную композицию, такую как

предложена в патенте США № 3907608. Композиция состояла из хромовой кислоты или ее эквивалента, порошкового металла, в основном цинка или алюминия, смачивателя и жидкой среды, состоящей из воды и высококипящей органической жидкости. Композиция имела весьма желательные характеристики покрытия, когда включала такой модификатор вязкости, как водорастворимый простой эфир целлюлозы, как предложено в патенте США № 3940280.

Покрытие могло бы быть особенно полезным в качестве грунтовки. Таким образом, было предложено использовать такой более сложный состав покрытия как грунтовку на железных поверхностях. Затем к покрытию был добавлен состав для верхнего силикатного слоя, как предложено в патенте США № 4365003. Другим верхним слоем покрытия, который можно использовать, является способная к сварке грунтовка, более предпочтительно, грунтовка с высоким содержанием цинка, которая, как правило, может наноситься перед электросваркой подложки, как рассмотрено в вышеупомянутом патенте США № 3940280.

Известно, что в тех случаях, когда составы покрытий могли содержать порошковый металл, такой как необработанные алюминиевые чешуйки, эти чешуйки могли вызывать нестабильность составов покрытий на водной основе. В таких составах покрытий на водной основе стандартные алюминиевые чешуйки будут реагировать с входящей в состав водой с выделением газообразного водорода. Одним из подходов для устранения этой проблемы является нанесение покрытия на алюминиевые чешуйки. Одним из таких покрытий является акриловое покрытие, образованное посредством взаимодействия моноэтиленненасыщенного силана с акриловыми мономерами, имеющими амингидроксильную или эпоксильную группы, как предлагается в патенте США № 4213886. Однако эти продукты являются особыми составляющими, предназначенными для придания покрытию превосходного внешнего вида, и не нашли широкого распространения.

Другой подход к улучшению состава покрытия состоит в необходимости учета содержания хромовой кислоты. Как обосновывается в патенте США № 4266975, эта составляющая может быть частично заменена борной кислотой. Однако некоторая часть хромовой кислоты в составе остается.

Когда составы покрытия предназначены для обеспечения сопротивления коррозии металлических подложек, такие составы представляют собой особый тип, на который ссылаются как на "трагильную грунтовку (праймер)", которая обычно содержит в качестве пигмента хромат цинка. Предпринимались попытки получить с этими грунтовками антикоррозионные грунтовки без хрома, уменьшив, таким образом, возможные проблемы, связанные с загрязнениями. Был предложен, как описано в патенте США № 4098749, состав покрытия, содержащий смолу поливинилбутираль, органифункциональный силан, соединение бората или полифосфата и фосфорную кислоту. Композиция может содержать металлический порошок в качестве необязательного полимера, и обычно фено-

лоальдегидный полимер. Однако такие составы непригодны для замены вышеописанных комплексных композиций, к которым в качестве составной части к полимеру добавляется распыленный металлический порошок и хромосодержащее соединение.

Как упоминалось выше, коррозионно-стойкие покрытия могут представлять собой сочетания грунтовок и верхних слоев покрытия. Верхними покрытиями могут быть способные свариваться обогащенные цинком грунтовки на базе растворителя. Для верхних покрытий, таких как грунтовки, обогащенные цинком, предложено, как описано в патенте США № 4476260, повышать сопротивление коррозии грунтовок посредством составления ее композиции, в которую входит цинковый пигмент, термопластичная или терморективная смола, органосилан и, необязательно, тригидрат алюминия с одним или более диспергирующим агентом. Такие композиции, однако, не годятся для замены комплексных композиций грунтовок, и были бы полезны в сочетании с такими покрытиями, как обогащенное цинком верхнее покрытие.

Таким образом, было бы желательно создать композицию покрытия, которая найдет широкое распространение для комплексных составов грунтовок. Кроме того, было бы желательно разработать такие композиции, которые могли бы устранить проблемы загрязнения, связанные с составами, в которых содержится шестивалентный хром, а также избежать композиции на основе растворителя.

Краткое описание изобретения

В настоящем изобретении предложена диспергируемая в воде композиция покрытия, имеющая весьма желательные характеристики, такие как у коррозионно-стойких покрытий стальных деталей. Кроме сопротивления коррозии наносимый слой обладает необходимой адгезией покрытия по отношению к подложке. Для мелких деталей с резьбой, таких как резьбовые крепежные изделия, покрытие может наноситься целиком на все резьбовые части. Помимо того, что композиция является диспергируемой в воде, она не содержит хрома. Таким образом, оборудование для нанесения покрытий может быть легко очищено, а очищающая жидкость может быть легко и экономично утилизирована. Композиция покрытия по настоящему изобретению может быть фактически всегда готова к употреблению, будучи одноупаковочной композицией, наряду с легкостью изготовления, хранения и транспортировки, а также использования. Композиция обладает продолжительной стабильностью при хранении.

По одному из аспектов изобретения предложена не содержащая хрома, диспергируемая в воде композиция покрытия для нанесения на подложку и термообработки на ней, предназначенная для защиты ее от коррозии, при этом композиция вместе с водной средой включает

(А) высококипящую органическую жидкость,

(В) порошковый металл,

(С) загуститель,

(D) силановый связывающий агент, составляющий приблизительно от 3 до 20% вес от полного веса композиции, и

(Е) смачивающий агент (поверхностно-активное вещество) По другому аспекту назначение изобретения относится к композициям с вышеупомянутыми ингредиентами, причем одно или более из веществ (А), (С) и (Е) являются необязательными Такие родственные композиции могут включать смеси, которые являются исходными веществами для получения готовой, диспергированной в воде композиции для покрытия Это могут быть смеси, содержащие заместители, такие как (А), (D) и (Е), либо (А) плюс (В) плюс (D), либо водную среду с борной кислотой в качестве компонента и (D) как составной части с (Е) или без него в качестве заместителя

Другой аспект изобретения направлен на получение подложки с покрытием, защищенной не содержащим хрома, коррозионно-стойким покрытием в виде нанесенной и термообработанной пленки из описанной здесь композиции По другому аспекту изобретение направлено на создание способа получения коррозионно-стойкой подложки с покрытием посредством нанесения на подложку описанного здесь состава покрытия в количестве, равном по меньшей мере 500 миллиграммам на квадратный фут (mg/ft^2) ($5,38\text{g}/\text{m}^2$) покрытия на подложку, с последующей термообработкой нанесенной на подложку композиции при температуре до около 650° по Фаренгейту ($343,33^\circ\text{C}$) в течение по меньшей мере 5 минут

Далее, в еще одном аспекте изобретение направлено на создание способа приготовления диспергированной в воде композиции покрытия посредством сначала смешивания с предварительно приготовленной смесью исходных веществ с высококипящей жидкостью, смачивающим агентом и порошковым металлом, затем подмешивания в смесь силанового смешивающего агента, который может быть в смеси с загустителем "Cellosize" Готовая композиция может быть разбавлена водной средой

Далее, по еще одному аспекту, изобретение направлено на приготовление предварительной смеси композиции для покрытия из смачивающего агента, силанового связывающего агента и обычно необязательного компонента - борной кислоты, с жидкой средой из водной среды, либо из органической жидкости, либо с обеими средами - и водной и органической, а затем на выполнение следующей процедуры, включающей подмешивание порошкового металла к этой предварительно приготовленной смеси для получения готовой композиции для покрытия

Описание предпочтительных вариантов изобретения

Описанный здесь состав покрытия, когда он приготовлен в окончательной форме для нанесения на подложку, обычно будет упоминаться здесь, как "состав покрытия" или "готовый состав покрытия" Однако он может также упоминаться как "диспергируемый в воде состав покрытия" При приготовлении состава покрытия жидкая среда, иногда упоминаемая здесь как "водная среда", фактически всегда при использовании будет водой или комбинацией воды и высококипящей органической жидкости С водой допустимо использовать другие жидкости или комбинации

жидкостей, но предпочтительно, чтобы такая другая жидкая среда использовалась только в очень незначительных количествах Как правило, вода присутствует в композиции в количестве от около 30 до 60% вес по отношению к полному весу композиции

Высококипящая органическая жидкость жидкой среды в составе покрытия должна иметь точку кипения при атмосферном давлении выше приблизительно 100°C , при этом предпочтительно она должна быть растворимой в воде Подходящие органические жидкости содержат углерод, кислород и водород и имеют по меньшей мере один содержащий кислород компонент, которым может быть гидроксильная, либо оксо-, либо группа простого эфира с низким молекулярным весом, т.е. C_1 - C_4 эфирная группа, так что для удобства такие жидкости могут упоминаться как "оксигидроксид-жидкости" Поскольку необходима диспергируемость в воде, а предпочтительно - растворимость в воде, полимерные углеводороды с высоким молекулярным весом не вполне подходят, а преимущественно подходящие углеводороды содержат приблизительно менее 15 атомов углерода и имеют молекулярный вес не более 400

Некоторые из углеводородов, которые могут входить в структуру высококипящей органической жидкости, включают три- и тетраэтиленгликоль, ди- и трипропиленгликоль, монометиловый, диметиловый и этиловый простые эфиры этих гликолей, жидкие полипропиленгликоли с низким молекулярным весом, а также диацетоновый спирт, простые эфиры диэтиленгликоля с низким молекулярным весом и смеси вышеперечисленных соединений Как правило, органическая жидкость должна присутствовать в количестве от около 1 до около 30% вес по отношению к полному весу композиции Присутствие органической жидкости, особенно в количествах приблизительно выше 10% вес, а именно от 15 до 25% вес, может повысить сопротивление коррозии покрытия, однако, использование выше приблизительно 30% вес может стать неэкономичным Для экономии, легкости приготовления композиции и уменьшения в ней количества летучих составляющих предпочтительным является дипропиленгликоль, и особенно предпочтительно его содержание в количестве от около 1 до 4% вес от полного состава композиции Должно быть понятно, что органическая жидкость, как правило, входит в композицию как отдельный компонент, причем некоторое количество и вплоть до всей жидкости может вводиться другим способом Когда металлические частицы имеют форму чешуек, введенных в органическую жидкость, то в окончательном виде порошковый металл может быть в виде пасты Когда такой металл используется в виде пасты, в нее можно ввести некоторую часть и вплоть до всей органической жидкости г. входящей в состав покрытия Например, паста из чешуек алюминия может содержать 25% вес дипропиленгликоля и может отдавать один весовой процент такого гликоля во всю композицию покрытия При введении порошкового алюминия использование пасты из алюминиевых чешуек может оказаться экономичным

Следовательно, можно ожидать, что для экономии, те композиции, которые содержат алюминиевые чешуйки, должны включать комбинацию жидкой среды, состоящую из воды и высококипящей органической жидкости

Имеется в виду, что состав покрытия будет, как правило, содержать загуститель. Должно быть от около 0,05 до около 2,0% вес загустителя. Это может быть водорастворимый простой эфир целлюлозы, включающий загустители "Cellosize" (торговая марка). Подходящими загустителями являются простые эфиры гидроксипропилцеллюлозы, метилцеллюлозы, метилгидроксипропилцеллюлозы, этилгидроксипропилцеллюлозы, метилэтилцеллюлозы или смеси этих веществ. Хотя необходимо, чтобы простой эфир целлюлозы был водорастворимым, для повышения действия загустителя нет необходимости, чтобы он обладал растворимостью в высококипящей органической жидкости. Менее около 0,05% вес загустителя будет недостаточно для придания вязкости композиции, тогда как свыше около 2% вес загустителя в составе может привести к повышенной вязкости композиции, что затрудняет работу с ней. Для лучшего загустителя, без неконтролируемого повышения вязкости, предпочтительно, чтобы вся композиция содержала приблизительно от 0,2 до 1,2% вес загустителя. Следует понимать, что хотя предполагается использовать целлюлозный загуститель, и, таким образом, загуститель здесь может упоминаться как целлюлозный загуститель, некоторые из всех загустителей могут представлять собой другие ингредиенты загустителя. Такие другие загущающие агенты включают ксантановую смолу, связующие загустители, такие как уретановые связующие загустители и не содержащие уретана неионные связующие загустители, которые как правило представляют собой непрозрачные высококипящие жидкости, например, с температурой кипения выше 100°C. Другие подходящие загустители включают модифицированные глины, такие как очень выгодная гекторитовая глина и модифицированная органически и активированная смектиновая глина, хотя эта не является предпочтительной. Когда используется загуститель, он обычно является последним ингредиентом, который добавляется в состав.

Порошковым металлом в композиции для покрытия может быть, в общем, любой металлический пигмент, такой как мелкодисперсный алюминий, марганец, кадмий, никель, нержавеющая сталь, олово, сплавы железа, магний или цинк. Наиболее предпочтительными порошковыми металлами является порошок цинка или чешуйки цинка, либо порошок алюминия или чешуйки алюминия. Порошковый металл может быть смесью любых из упомянутых выше, а также представлять собой их сплавы и смеси интерметаллидов. Чешуйки можно смешивать с распылением металлическим порошком, но, как правило, при минимальном количестве порошка. Как правило, металлические порошки имеют такой размер частиц, чтобы все частицы проходили через сетку размером 100 меш, а основное количество - через сетку размером 325 меш (используемый здесь термин "меш" обозначает размер из комплекта сит

по Стандарту США) (число меш соответствует числу ячеек на линейной длине 25,4 мм). Порошки обычно являются сферическими, в отличие от листовидной формы чешуек.

Когда в состав входит смесь порошкового цинка с алюминием, то алюминий может присутствовать в самом минимальном количестве, например, не более приблизительно от 2 до 5% вес порошкового металла, и при этом еще придавать покрытию блестящий внешний вид. Обычно количество алюминия будет составлять по меньшей мере 10% вес порошкового металла. Следовательно, весовое отношение алюминия к цинку в такой композиции составляет часто по меньшей мере около 1/9. С другой стороны, с целью экономии, не следует вводить алюминий в количестве, превышающем 50% вес от всего содержания цинка и алюминия, так что весовое отношение алюминия к цинку может достигать 1/1. Содержание порошкового металла в составе покрытия не должно превышать более приблизительно 35% вес от полного веса композиции, чтобы обеспечить наилучший внешний вид покрытия, но как правило вводят по меньшей мере около 10% вес для надежного достижения желаемого блестящего внешнего вида покрытия. Если в состав входит алюминий и особенно если он присутствует без другого порошкового металла, предпочтительно, чтобы его количество составляло от около 1,5 до около 35% вес от всего веса композиции. Когда в композиции присутствует порошковый цинк, то его количество, как правило, составит от около 10 до около 35% вес от веса всей композиции. Как упоминалось выше, в частности, когда металл используется в виде чешуек в жидкой среде, то металл может содержать некоторые жидкости в малых количествах, например, дипропиленгликоль или уайт-спирты, либо даже следы некоторых жидкостей. Порошковые металлы, содержащие жидкость, обычно используются в виде паст, и эти пасты могут использоваться непосредственно с другими составляющими композиции. Однако должно быть понятно, что порошковые металлы можно применять в составе покрытия и в сухом виде.

Кроме порошкового металла, другим необходимым ингредиентом в диспергированной в воде композиции покрытия является силан. Используемые здесь слово "силан" или термин "силановый связывающий агент" означают диспергируемый в воде, органо-функциональный силан. Органо-функциональность может быть представлена виниповой, метакрилокси- и амино-, но предпочтительно эпоксифункциональной группой, с целью увеличения эксплуатационных характеристик, а также стабильности композиции. Агент обычно содержит $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ - функциональную группу. Используемые, как здесь описано, силаны обычно применяют как подготавливающие поверхность агенты. Неожиданно было обнаружено, что в композициях по настоящему изобретению они служат в качестве связывающих агентов. В связи с этим они часто упоминаются здесь как силановые связывающие агенты. Они могут служить также для стабилизации раствора покрытия по отношению к самопроизвольным, наносящим вред реакциям. Оказалось, что силан связывает и пассивирует

порошковый металл, в результате чего возрастает стабильность раствора состава покрытия. Более того, у наносимого покрытия улучшаются адгезия и сопротивление коррозии. Для получения этих характеристик силан следует вводить в количестве приблизительно от 3 до 20% вес от всего веса композиции. Менее приблизительно 3% вес будет недостаточно для желаемого повышения стабильности состава в растворе, а также адгезии покрытия. С другой стороны, свыше приблизительно 20% вес силана окажется неэкономичным. Обычно для повышения стабильности раствора наряду с достижением желаемой экономии силан следует вводить в количестве от около 5 до около 12% вес от всего веса композиции. Выгодно, чтобы силан являлся легко диспергируемым в водной среде, и предпочтительно, чтобы он был растворимым в такой среде. Предпочтительным силаном является силан с эпоксифункциональной группой, такой как бета-(3,4-эпоксидциклогексил)этилтриметоксисилан, 4(триметоксисилил)бутан-1,2-эпоксид или гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан.

Как альтернативу непосредственному использованию концентрированного силана можно использовать предварительно приготовленную разбавленную смесь силана, такую как смесь с разбавителем. Полученную содержащую силан предварительно приготовленную смесь, содержащую по меньшей мере 10% вес силана, можно смешать с другими ингредиентами состава.

Например, когда приготавливают смесь предшественников из высококипящей жидкости и смачивающего агента, о котором более подробно описано ниже, с последующим введением порошкового металла, силан можно подмешивать прямо в такую смесь предшественников обычно как концентрированную жидкость, содержащую свыше 95% вес силана. Такая смесь предшественников, которая обычно готовится посредством умеренного перемешивания, о котором более подробно описано ниже, содержит от около 25 до 40 весовых частей органической жидкости, приблизительно от 4 до 8 весовых частей смачивающего агента и остальное порошковый металл, исходя из 100 весовых частей смеси предшественников. К 100 весовым частям этой смеси можно добавить достаточное количество силана - нового связывающего агента для получения приблизительно от 3 до 20% вес агента, на основе веса готовой композиции покрытия. Затем может последовать добавление загустителя с получением обычно от 0,05% вес до около 2% вес загустителя, также по отношению к полному весу готовой композиции покрытия. Имеется в виду, что загуститель можно добавлять при добавлении смеси с силаном. После добавления связывающего агента композиция далее может быть разбавлена до содержания приблизительно от 30 до 60% вес водной среды, по отношению к весу готовой композиции покрытия.

Кроме того, предполагается, что силановый связывающий агент сначала можно смешать с любым из других необходимых компонентов композиции, однако, он в основном всегда будет присутствовать в любой композиции до добавления к этой композиции порошкового металла. Напри-

мер, его можно смешивать с жидким ингредиентом композиции или, как рассматривается ниже, смешивать как предварительную смесь ингредиентов. Также можно смешивать силан в жидкой форме, такой как разбавитель, с другими ингредиентами композиции, которые имеют либо твердую, либо жидкую форму.

Такие дополнительные ингредиенты для предварительных смесей могут включать, например, смачивающий агент, либо смачивающий агент плюс загуститель, либо смачивающий агент плюс борсодержащее соединение, либо водная среда плюс борсодержащее соединение, которое более подробно будет описано ниже. Такая предварительная смесь может быть приготовлена с жидкостью, которая может содержать или не содержать водную среду, и может содержать или не содержать органическую жидкость, например, вышеупомянутые высококипящие органические жидкости. Типовые предварительные смеси более подробно будут описаны ниже при рассмотрении упаковки. Предполагается, что предварительно составленные смеси можно смешивать с вышеупомянутой смесью предшественников органической жидкости, смачивающего агента и порошкового металла. В частности, когда вышеупомянутая смесь предшественников и предварительно составленная смесь не содержат загущающего агента, они не содержат смол. На такие не содержащие смол предварительно составленные смеси в дальнейшем здесь могут быть ссылки для удобства как на "предварительные премиксы".

В предпочтительный полный состав покрытия, с целью облегчения диспергирования порошкового металла, вводится диспергирующий агент, т.е. поверхностно-активное вещество, выполняющее функцию смачивающего агента. Такие подходящие смачивающие агенты включают неионные алкилфенолполиэтокси аддукты, например. Могут быть использованы также анионные органические сложные эфиры фосфорной кислоты. Количество такого поверхностно-активного вещества составляет, как правило, приблизительно от 0,01 до 3% вес по отношению к готовой смеси.

Состав покрытия может также содержать то, что обычно здесь упоминается как "компонент борной кислоты" или терминами "компонент" или "соединение" удобно использовать здесь ортоборную кислоту, именуемую в торговле как "борная кислота", хотя можно также использовать разные продукты, получаемые посредством нагрева и дегидратации ортоборной кислоты, такие как метаборная кислота, тетраборная кислота и окись бора. Кроме того, обычно лишь в минимальных количествах, хотя можно и в больших, можно использовать соли, например, вплоть до 40% вес или больше борной кислоты как компонента можно заменить бурой, боратом цинка и т.п. Компонент борной кислоты должен присутствовать в количестве по меньшей мере около 0,1% вес для получения заметного увеличения сопротивления коррозии покрытия. Такой компонент может присутствовать в количестве вплоть до 10% вес или более в композиции. Для эффективного сопротивления коррозии композиция преимущественно должна содержать от около 0,2 до около 5% вес

компонента борной кислоты, причем предпочтительно приблизительно от 0,4 до 0,8% вес

Предполагается, что композиция может содержать модификатор pH, который способен регулировать pH готовой композиции. Обычно композиция должна иметь pH в диапазоне приблизительно от 6 до 7, но может быть и выше 7. Модификатор pH обычно выбирают из оксидов или гидроокисей щелочных металлов, причем предпочтительными щелочными металлами для увеличения сцепления покрытия являются литий и натрий, или его выбирают обычно из металлов, относящихся к группам ПА и ПВ. Периодической таблицы элементов, соединения которых растворимы в водных растворах, такие как соединения стронция, кальция, бария, магния, цинка и кадмия. Модификатор pH также может быть другим соединением, например, карбонатом или нитратом вышеперечисленных металлов.

В состав покрытия могут входить дополнительные ингредиенты. Этими дополнительными ингредиентами помимо всего являются фосфаты. Следует понимать, что фосфор-содержащие заместители, даже в слаборастворимой или нерастворимой форме, могут присутствовать, например, в качестве такого пигмента, как феррофосфор. Дополнительные ингредиенты часто представляют собой неорганические соли, используемые, как правило, в области металлических покрытий для придания определенного сопротивления коррозии или повышения сопротивления коррозии металлических поверхностей. К таким материалам относятся нитрат кальция, двухосновный фосфат аммония, сульфат кальция, карбонат лития (полезный также как модификатор pH) и т.п., и они чаще всего используются в составе покрытий в целом в количестве приблизительно от 0,1 до 2% вес. В количестве свыше приблизительно 2% вес такой дополнительный ингредиент может быть использован, когда он выполняет несколько функций как например, карбонат лития, используемый как ингибитор коррозии, а также как регулирующий pH агент.

Как упоминалось выше, композиция не должна содержать хрома, что может также упоминаться, как "не содержащая хрома" композиция. При упоминании "не содержащая хрома" это означает, что композиция предпочтительно не содержит шестивалентного хрома, который мог бы попасть при введении хромовой кислоты или солей двуххромовой кислоты. Если присутствует любой шестивалентный хром, его количество не должно превышать, преимущественно, следов, например, его содержание не должно превышать 0,1 миллиграмма на квадратный фут покрытия ($1,08 \text{ мг/м}^2$) для улучшения состояния окружающей среды. Должно быть понятно, что композиция может содержать хром в нерастворимой форме, как например, металлический хром, вводимый как часть порошкового металла, который может быть в виде сплава или присутствовать как смесь интерметаллидов. Когда композиции упоминаются здесь как не содержащие смол, то таковые предпочтительно полностью являются не содержащими смол, но такое означает исключение всех, даже самые минимальных количеств, например, следов смолы.

Под смолой обычно понимаются синтетические, полимерные смолы, которые, как правило, используются в качестве связующих веществ в составах красителей.

Даже с расчетом на стабильность при хранении, композиция всегда представляет собой одноупаковочный состав. Однако, нужно понимать, что, как упоминалось выше, смесь предшественников, содержащая такие ингредиенты, как порошковый металл, органическую жидкость и смачивающий агент, может готовиться особо. Она может упаковываться отдельно. Другие ингредиенты также могут быть в виде упаковок с предварительно смешанными ингредиентами, например, силановый связывающий агент с одним или обоими - увлажняющим компонентом и борной кислотой, с загустителем или без него, которые все могут находиться в жидкой среде. Такая упаковка может быть и с вышеупомянутой предварительно составленной смесью. Кроме того она может вмещать и неорганические соли, способные повысить сопротивление коррозии наносимого покрытия. Такая упаковка, когда в ней присутствует смачиватель, а борная кислота может присутствовать или отсутствовать, может содержать такие ингредиенты в следующих весовых процентах, все из расчета на основе 100% полного веса упаковки: от 0 до около 15% загустителя, от около 15 до около 60% силана, от 0 до около 10% (как правило, от около 2 до около 8%) компонента борной кислоты, от 0 до около 5% ингибитора коррозии, от около 10 до около 30% смачивающего агента и остальное, например, от около 20 до около 30%, - жидкость, такая как высококипящая органическая жидкость. В упаковке может находиться достаточно воды, добавляемой туда для получения по меньшей мере 50 или более, но чаще вплоть до 30% вес водной среды по отношению к весу упаковки, содержащей воду.

Готовый состав покрытия, как весь целиком, так и в отдельных упаковках, может быть приготовлен в концентрированном виде. Например, вышеупомянутый состав упаковки может содержать от 5 до 20% вес воды, затем содержимое упаковки может быть смешано с дополнительным количеством воды для получения вплоть до около 60 весовых частей воды в готовом составе покрытия. Типичным концентратом в этом отношении представляет собой упаковка, в которой имеется борная кислота, но без смачивателя. Такая упаковка может содержать приблизительно от 40 до 80% силана, приблизительно от 1 до 4% компонента борной кислоты и остальное - вода. Если в упаковке присутствует смачиватель, его количество обычно составляет по меньшей мере около 2% вес, а если присутствует ингибитор коррозии, его количество, как правило, составляет по меньшей мере около 0,5% вес, оба по отношению к полному весу упаковки.

Если в составе покрытия должен использоваться порошковый алюминий, а особенно, если должны использоваться и порошковый цинк и порошковый алюминий, то можно применить вышеприведенные расчеты состава упаковок. Наиболее предпочтительно использовать такую комбинацию цинка и алюминия и начинать со сме-

си, чувствительной к процессу упаковки, - приблизительно от 10 до 15% вес смачивающего агента, приблизительно от 2 до 5% компонента борной кислоты, приблизительно от 15 до 35% силанового связывающего агента и остальное - водная среда до получения 100% вес полного веса смеси. В этой смеси затем можно диспергировать порошок металла, обычно в виде чешуек, например, чешуек цинка. Водная среда может быть добавлена дополнительно, после чего полученная содержащая металл дисперсионная смесь может содержать приблизительно от 25 до 45% вес порошкового металла, а также приблизительно от 40 вплоть до около 60% вес водной среды, то и другое по отношению ко всему весу полученной дисперсионной смеси.

Как правило, затем отдельно готовится состав упаковки с дополнительной смесью предшественников для введения порошкового алюминия в готовый состав покрытия. Этот порошковый алюминий обычно должен иметь форму алюминиевых чешуек, однако, должно быть понятно, что в этой смеси предшественников могут присутствовать также вместе с алюминием другие металлы в форме чешуек, например, чешуйки цинка. Эта дополнительная упаковка может содержать приблизительно от 20 до 35% (как правило, приблизительно от 25 до 30%) силанового связывающего агента, приблизительно от 20 до 35% (как правило, приблизительно от 25 до 30%) высококипящей органической жидкости и приблизительно от 30 до 50% (как правило, приблизительно от 35 до 45%) порошкового алюминия, например, алюминия в форме чешуек, с получением в целом 100% вес для этой дополнительной упаковки. Затем обычно приблизительно от 5 до 20% вес смеси из этой дополнительной упаковки соединяется с приблизительно от около 80 до около 95% вес металлосодержащей дисперсии для приготовления, готового состава покрытия, как правило, с порошковым цинком и чешуйками алюминия.

Композиция имеет очень высокую стабильность при хранении, даже когда она приготовлена как одноупаковочный состав. Это обеспечивается связывающей способностью силана защищать порошок металла от разрушающего взаимодействия с другими ингредиентами композиции в процессе длительного хранения. Такая длительная стабильность при хранении оказалась неожиданной, с учетом известных проблем взаимодействия порошкового металла в водных диспергированных системах, например, газовыделение в водных композициях, содержащих порошок цинка. Однако, даже после многих месяцев хранения в одноупаковочном виде, композиции по настоящему изобретению могут быть распакованы, подготовлены к нанесению покрытия посредством быстрого взбалтывания, после чего они готовы к употреблению. Полученные в результате покрытия могут иметь такое же требуемое сопротивление коррозии и часто другие характеристики покрытий сравнительно с покрытиями, полученными из свежеприготовленных композиций.

Было обнаружено, что желательно выдерживать смесь, когда используют предварительно смешиваемый премикс при приготовлении состава,

например, смеси ингредиентов, включающий силановый связывающий агент, воду, смачиватель и высококипящую органическую жидкость, с компонентом борной кислоты или без него. Выдерживание осуществляют перед подмешиванием порошкового металла. Выдерживание может помочь получению более высоких эксплуатационных характеристик покрытия. Обычно выдерживание смеси должно продолжаться по меньшей мере в течение 1 часа, а предпочтительно в течение по меньшей мере от 2 часов до около 7 дней. Выдерживание в течение менее 1 часа может оказаться недостаточным для достижения желательных характеристик состава, тогда как выдерживание свыше 7 дней может быть неэкономичным. Предпочтительно выдерживать смесь премиксов в течение приблизительно от 1 до 5 дней.

Композиция для покрытия, будь то свежеприготовленная или взятая после хранения, может наноситься с использованием различных методик, таких как методы погружения, включающие процедуры погружения со стеканием и погружения с вращением. Когда детали почти одинаковы, покрытие может наноситься посредством распыления, нанесения кистью или валиком, и включая сочетание вышеупомянутых способов. Предполагается также использовать метод распыления наряду с сочетанием, например, методов распыления с вращением и распылением с нанесением кистью. На изделия, температура которых является повышенной, покрытие может наноситься без продолжительного охлаждения, с использованием такой процедуры, как погружение, погружение с вращением или покрытие распылением.

Защищаемая подложка может быть любой, например, керамическая подложка или ей подобные, но более предпочтительна металлическая подложка, такая как цинковая или железная, например, стальная подложка, причем важно иметь в виду, что любая такая подложка способна выдержать режимы термообработки, которой подвергается покрытие. С помощью понятия "цинковая" подложка обозначают подложку из цинка или цинкового сплава, либо такой металл, как сталь с покрытием из цинка или цинкового сплава, а также подложка, которая содержит цинк в виде смеси интерметаллидов. Аналогично, железная подложка может быть в виде сплава или смеси интерметаллидов. Особенно в случаях, когда подложки металлические, которые чаще всего являются железными подложками, они могут предварительно обрабатываться, например, хроматом или фосфатом, перед нанесением грунтовки. Таким образом, подложку можно предварительно обработать с получением, например, покрытия из фосфата железа в количестве приблизительно от 50 до 100 мг/фут² (537,6 - 1075,3 мг/м²), или покрытия из фосфата цинка в количестве приблизительно от 200 до 2000 мг/фут² (2,15 - 21,5 г/м²).

После нанесения состава покрытия на подложку, предпочтительно для наилучшего сопротивления коррозии после этого произвести термическую обработку нанесенного покрытия. Однако сначала из покрытия могут быть удалены летучие вещества просто испарением, например,

при сушке перед термообработкой. Охлаждение после сушки можно не производить. Температура такой сушки, которая также может упоминаться как предварительная обработка, может быть в диапазоне приблизительно от 100°F (37,78°C) приблизительно до или ненамного выше 250°F (121,1°C). Время сушки может быть приблизительно от порядка 2 до около 25 минут.

Для подложек, на которые нанесен состав покрытия, последующая термообработка покрытия на подложке обычно должна производиться в печи с циркуляцией нагретого воздуха, хотя можно использовать и другие процедуры термообработки, например, инфракрасный нагрев и индукционную термообработку. Состав покрытия следует обрабатывать при повышенной температуре, например, приблизительно порядка 450°F (232,22°C), но обычно температура воздуха в печи более высокая. Термообработка, как правило, будет сообщать подложке температуру, обычно как максимальную температуру металла, по меньшей мере, приблизительно 450°F (232,22°C). Температура воздуха в печи может быть более высокой, например, порядка 650°F (343,33°C), но для экономии необходимо, чтобы температура подложки не превышала приблизительно 450°F (232,22°C). Такая термообработка, как в печи с циркуляцией нагретого воздуха, может быть выполнена в течение нескольких минут. Хотя время термообработки может быть менее 5 минут, как правило оно составляет приблизительно порядка от 10 до 40 минут. Должно быть понятно, что продолжительность и температуры термообработки могут быть эффективными, когда наносится больше одного покрытия или когда потом должно быть нанесено термообрабатываемое верхнее покрытие. Таким образом, можно использовать меньшую продолжительность и более низкую температуру термообработки, когда должны быть нанесено одно или более дополнительных покрытий или верхнее покрытие, которые проходят процедуру сушки при более высоких температурах и большей продолжительности обработки. Также когда наносится более одного покрытия или должно быть нанесено термообрабатываемое верхнее покрытие, первое покрытие, или грунтовка, может нуждаться только в сушке, как рассматривалось выше. Затем, после нанесения второго покрытия или термообрабатываемого верхнего покрытия, можно выполнить термообработку.

Окончательный вес покрытия на металлической подложке может колебаться в значительной степени, но всегда должен составлять свыше 500мг/фут² (5,38г/м²) покрытия. Меньшие количества не позволяют получить повышенное сопротивление коррозии. Предпочтительно, для лучшего сопротивления коррозии, чтобы количество покрытия на подложке составляло приблизительно свыше 1000мг/фут² (10,75г/м²), хотя, что более типично, количество покрытия должно быть приблизительно от 2000 до 5000мг/фут² (21,5 - 53,7г/м²). В этом покрытии, как правило, должно присутствовать приблизительно от 400 до 4500мг/фут² (4,3 - 48,39г/м²) порошкового металла.

Перед использованием на подложку с покры-

тием может быть нанесено верхнее покрытие, например, с использованием кремнезема. Термин "соединение кремнезема", как он здесь используется для верхнего покрытия, означает, что в его состав входят и силикаты и коллоидные кремнеземы. К коллоидным кремнеземам относятся как те, что получают на основе (органического) растворителя, так и системы на основе воды, причем коллоидные кремнеземы на водной основе более предпочтительны с точки зрения экономии. Как правило, такие коллоидные кремнеземы могут включать дополнительные ингредиенты, например, загустители, в количестве, например, вплоть до приблизительно 5% вес вышеупомянутого водорастворимого простого эфира целлюлозы. Кроме того, небольшое количество, например, от 20 до 40% вес, а обычно меньшее количество, коллоидного кремнезема может быть заменена на коллоидный глинозем (оксид алюминия). Обычно использование коллоидных кремнеземов направлено на повышение плотности верхних покрытий с соединениями кремния на загрунтованных субстратах. Предполагается, что коллоидный кремнезем используют при содержании вплоть до 50% вес твердых составляющих, но как правило, следует делать значительно более концентрированные растворы кремнезема, например, где используют нанесение покрытий распылением. Когда для верхнего покрытия с соединением кремнезема используют силикат, он может быть органическим или неорганическим. К подходящим органическим силикатам относятся алкилсиликаты, например, этил-, пропил-, бутил- и полиэтилсиликаты, а также алкоксилсиликаты, такие как этиленгликольмоноэтил-силикат. Чаще всего для экономии в качестве органического силиката используется этилсиликат. Неорганические силикаты используют преимущественно с целью повышения экономии и характеристик сопротивления коррозии. Они используются, как правило, в виде водных растворов, но могут быть использованы также и дисперсии на основе растворителей. Когда здесь используют по отношению к силикатам термин "раствор", это означает, что действительно применяются растворы и гидрозолы. К предпочтительным неорганическим силикатам относятся водные силикаты, которые представляют собой водорастворимые силикаты, включающие силикаты натрия, калия, лития и комбинации натрия/лития, а также другие соответствующие комбинации. Что касается силиката натрия, то как правило, мольное отношение SiO₂ к Na₂O обычно находится в диапазоне от 1:1 до 4:1. Для лучшей эффективности и экономии в качестве соединения кремнезема предпочтительно применять силикат натрия. Использование вещества глинозема в качестве верхнего покрытия описано в патенте США № 4365003, который используется здесь в качестве ссылки.

В составе верхнего покрытия помимо соединений глинозема могут находиться и другие ингредиенты, например, смачивающие агенты и красители, но композиция, как определено выше, не должна содержать хрома. Кроме того, к веществам, которые могут входить в состав, относятся загущающие и диспергирующие агенты, а также

регулирующие pH агенты, но содержание всех таких ингредиентов в совокупности не должно превышать приблизительно 5% вес, а обычно меньше, в композиции верхнего покрытия, с тем чтобы обеспечить повышенную стабильность композиции покрытия вместе с увеличением сцепления покрытия. Верхнее покрытие с соединением кремнезема можно наносить различными вышеописанными способами при использовании их с составом покрытия, такими как способы погружения, включая процедуры погружения со стеканием и погружения с вращением.

При любой процедуре нанесения покрытия количество верхнего покрытия должно составлять свыше приблизительно 50 мг/фут² (538 мг/м²) у подложки с покрытием. С целью экономии вес верхнего покрытия для термообрабатываемого верхнего покрытия на подложке с покрытием не должен превышать приблизительно 2000 мг/фут² (21,5 г/м²). Этот диапазон относится к термообрабатываемому верхнему покрытию на основе соединения кремнезема. Предпочтительно, для улучшения эффективности покрытия и экономии верхнего покрытия на основе соединений кремнезема, чтобы оно представляло собой покрытие на основе неорганического силиката, наносимого в количестве от около 200 до около 800 мг/фут² (2,15 - 8,6 г/м²) термообрабатываемого силикатного верхнего покрытия.

Что касается термообработки верхнего покрытия на основе соединений кремния, то как правило, режимы термообработки выбирают в соответствии с особенностями используемого соединения кремнезема. Для коллоидных кремнеземов может быть достаточно воздушная сушка, однако, с целью эффективности, для всех соединений кремнезема предпочтительна повышенная температура. Термообработке при повышенной температуре может предшествовать сушка, например, воздушная сушка. Не считая предшествующей сушки, для коллоидного кремнезема и органических силикатов будет подходящей пониженная температура термообработки, например, порядка приблизительно от 150°F до 300°F (65,56 - 148,89°C). Для неорганических силикатов термообработку производят при температуре порядка приблизительно от 300 до 500°F (148,89 - 260°C). В основном, эффективными являются температуры термообработки порядка приблизительно от 150 до 800°F (65,56 - 426,67°C) или более, например, 1000°F (537,78 °C), причем такие температуры являются пиковыми для металлов. При более высоких температурах продолжительность термообработки может составить не более приблизительно 10 минут, хотя более эффективна продолжительность термообработки приблизительно вплоть до 20 минут. Кроме того, на изделия можно наносить верхнее покрытие на основе соединений кремнезема в то время, как они имеют повышенную температуру, как, например, после термообработки нанесенной диспергированной в воде композиции. Такое нанесение покрытия можно было бы выполнять методом разбрызгивания или погружения со стеканием, т.е. погружая изделие, имеющее повышенную температуру, в состав для верхнего покрытия, что может обеспечить быстрое

охлаждение изделия. После извлечения из состава для верхнего покрытия изделие можно высушить. Посредством такой процедуры можно выполнять некоторые и вплоть до всех видов термообработки верхнего покрытия.

Перед использованием на подложку с нанесенным на нее покрытием из диспергированной в воде композиции можно также нанести кроме верхнего покрытия любое другое верхнее покрытие, а именно, краску или грунтовку, включая наносимые электроосаждением грунтовки и способные свариваться грунтовки, такие как грунтовки, богатые цинком, которые могут наноситься, как правило, перед электросваркой. Например, в патенте США № 3671331 уже было показано, что грунтовочное покрытие, содержащее порошковый электропроводящий пигмент, такой как цинк, хорошо подходит для металлической подложки, которую сначала покрывают другим составом покрытия. Другие окрашивающие составы верхнего покрытия могут содержать пигмент в связующем веществе или могут не содержать пигмента, например, обычные эфирцеллюлозные лаки, лаки на основе смол и лаки на основе экстракционных эфирных масел, как например, лак на основе тунгового масла. Окрашивающие составы могут разбавляться растворителями, либо они могут разбавляться водой, например, в латексе или в воде растворимые смолы, или модифицированные или растворимые алкидные смолы, либо окрашивающие составы могут иметь реакционноспособные растворители, такие как полиэфир или полиуретаны. Помимо этих подходящие окрашивающие составы, которые можно использовать, включают масляные краски, в том числе фенольно-альдегидные краски, разбавляемые растворителем алкидные смолы, эпоксидные, акриловые, виниловые, включая поливинилбутираль, и масляно-воскового типа покрытия, такие как красители на основе олифа-парафин.

Представляет особый интерес, что подложки с покрытием из разбавляемого водой состава могут быть особенно подходящими для электроосаждения окрашивающего состава покрытия. Электроосаждение образующих пленку материалов хорошо известно и может заключаться просто в электроосаждении образующего пленку материала в ванне или такого состава ванны, который может содержать один или более пигментов, металлические частицы, обезвоженные масла, подкрасиватели, наполнители и т.п., и состав ванны может представлять собой дисперсию или псевдораствор и им подобные. Некоторые хорошо известные смолистые материалы, пригодны как образующие пленку материалы, включают полиэфирные смолы, алкидные смолы, акрилатные смолы, углеводородные полимеры и эпоксидные смолы, и такие материалы могут реагировать с другими органическими мономерами и/или полимерами, включая такие углеводороды, как этиленгликоль, одноатомные спирты, простые эфиры и кетоны.

Интерес представляют также поликарбоновые смоляные кислоты, которые могут образовывать растворы с полифункциональными аминокосоединениями и включают сиккативные модифициро-

ванные маслом полиосновные кислоты, сложные эфиры или ангидриды, которые могут кроме того взаимодействовать, например, с дивинилбензолом или акриловой кислотой и сложными эфирами, а также с полимеризуемыми мономерами винила. Помимо этого, представляющими интерес веществами являются анодно-осаждаемые образующие пленку материалы. Однако широкий диапазон, к которому относится электроосаждение образующих пленку материалов, включает и осаждение таких материалов на анодные и катодные подложки и различные способы пропуска тока через ванну с составом. После электроосаждения и удаления подложки с покрытием из ванны с составом может быть произведена термообработка образующих пленку материалов. Продолжительность и температура термообработки должна зависеть от присутствующих образующих пленку материалов, однако, как правило, производят сушку на воздухе при комнатной температуре, либо форсированную термообработку при температуре вплоть до 500°F (260°C) и в течение вплоть до 60 минут, при более низких температурах.

Особый интерес представляет дополнительное верхнее покрытие, наносимое с применением резкого охлаждения. Таким образом, подложка с покрытием из диспергированного в воде состава может быть дополнена нанесением покрытия с быстрым охлаждением, например, следующим за термообработкой диспергированного в воде состава покрытия, как упоминалось выше для покрытий на основе соединений кремнезема. Такие покрытия с применением резкого охлаждения деталей при повышенной температуре путем приведения их в контакт с водным раствором смолы описаны в Японской заявке на патент № 53-14746. Подходящие растворы смол включают эпоксидную, меламиновую и мочевиноформальдегидную смолы.

При этом, было установлено также, например, в патенте США № 4555445, что подходящие композиции для верхних покрытий могут представлять собой содержащие пигмент дисперсии и эмульсии. Они могут включать дисперсии сополимеров в жидкой среде, как водные эмульсии, так и дисперсии подходящих восков. Верхние покрытия из таких составов можно наносить на изделия, которые имеют повышенную температуру, такую как после термообработки нанесенных покрытий диспергированных в воде составов, посредством процедур, включающих операции погружения со стеканием или напыления покрытий. Посредством такой процедуры нанесения покрытия с быстрым охлаждением можно производить термообработку всех верхних покрытий без дополнительного нагрева. Покрытие растворами, эмульсиями и дисперсиями полимеров с использованием быстрого охлаждения и с нагретыми составами описано также в патенте США № 5283280. Другим вызывающим особый интерес способом нанесения верхнего покрытия являются автоосаждаемые покрытия. При автоосаждении покрытий получают пленку покрытия на латексной основе на металлических изделиях, без приложения внешнего напряжения в ходе процесса. В патенте США №

3592699 показано, что покрытие наносят из ванны с составом, включающим подходящий полимерный латекс, оксидант, ион фторида и необходимое количество кислоты для поддержания pH приблизительно от 2,5 до 3,5. В приготовленной таким образом кислой композиции растворение металла можно использовать как движущую силу для осаждения покрытия. Совсем недавно, в патенте США № 5300323 было показано, что поверхность цинка предварительно обрабатывали водным раствором HF, содержащий такую добавку, как борная кислота. Это может помочь избежать отрицательного явления образования точечных кратеров в ходе автоосаждаемого покрытия.

Перед нанесением покрытия в большинстве случаев желательно удалить инородные вещества с поверхности подложки, посредством тщательной очистки и обезжиривания. Обезжиривание можно выполнять с помощью известных агентов, например, агентов, содержащих метасиликат натрия, каустическую соду, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен и т.п. Для очистки можно использовать имеющиеся в продаже щелочные чистящие составы, в которых совмещены моющая и мягкая абразивная виды обработки, например, водный чистящий раствор тринатрийфосфат - натрий гидроксид. Кроме очистки подложку можно подвергнуть после очистки травлению.

Приведенные ниже примеры намечают пути, по которым изобретение можно применить на практике, однако это не следует истолковывать, как ограничение изобретения. В примерах были использованы нижеприведенные процедуры.

Подготовка панелей к испытаниям

Если особо не оговаривается другое, то панели для испытаний, как правило, представляют собой холоднокатанные панели из низкоуглеродистой стали размером 4 x 8 дюймов (101,6 x 203,2 мм). Стальные панели можно подготовить к нанесению покрытия, погрузив их сначала в очищающий раствор. Очищающие металл растворы могут содержать 5 унций на каждый галлон воды (37,45 г/л) смеси из 25% вес трикалийфосфата и 75% вес гидроксида калия. В такой щелочной ванне поддерживается температура приблизительно от 150 до 180°F (65,56 - 82,22°C). После очищающего раствора панели можно протереть очищающей салфеткой, представляющей собой пористую салфетку из синтетических волокон, пропитанную абразивным составом. После этого протертые панели промывают водой и снова погружают в очищающий раствор. Затем извлеченные из раствора панели промывают водопроводной водой и, предпочтительно, сушат.

Нанесение покрытия на испытываемые детали и определение веса покрытия

Чистые детали покрывают, как правило, посредством погружения в состав покрытия, извлечения оттуда и стекания излишков состава, иногда при осторожном встряхивании, а затем без промежуточной сушки с нагревом или сушки на воздухе при комнатной температуре или предварительной термообработки при умеренной температуре, пока покрытие не станет сухим наощупь, а затем сушки с нагревом. Сушку с нагревом и предварительную термообработку производят в печи с циркуляцией

нагретого воздуха при температурах и с продолжительностью, как указано в примерах

Все покрытия для панелей обычно выражаемый как отношение веса к единице площади поверхности, определяют, как правило, путем выбора панели с известной площадью поверхности и взвешиванием ее перед нанесением покрытия. После того как на панель было нанесено покрытие, ее взвешивают повторно и определяют отношение веса покрытия к выбранной единице площади поверхности прямым расчетом

Испытание на изгиб с оправкой (ASTM D-522)

Испытание с конической оправкой выполняют в соответствии с процедурой по ASTM D-522 (Стандарт Американского общества по испытанию материалов). Если коротко, то метод испытания заключается в деформации металлической панели с покрытием посредством закрепления ее по касательной к поверхности конической стальной оправки и приложения к листу усилия для придания ему формы оправки с помощью роликового подшипника, имеющего возможность вращаться относительно продольной оси конуса и расположенного под углом конической поверхности, причем угол деформации или дуга хода роликового подшипника составляет приблизительно 180°. После окончания деформации к поверхности покрытия на деформируемом участке испытуемой панели прижимают полосу ленты, покрытой чувствительным к давлению клейким веществом, а затем ее быстро отдергивают. Покрытие оценивают количественно, сравнивая количество оставшейся на клейкой ленте части покрытия с показателями для стандартной испытанной панели

Испытание методом перекрестной штриховки

Это испытание проводят путем нанесения сквозных царапин на покрытие до металлической панели острым ножом, с получением первой серии параллельных линий на расстоянии 1/8 дюйма (3,175 мм) друг от друга. Вторую, аналогичную серию линий процарапывают на панели под прямым углом по отношению к первой серии. После этого полосу ленты, покрытой чувствительным к давлению клейким веществом, прижимают к поверхности с покрытием на участке испытываемой панели с процарапанной штриховкой, а затем быстро отдергивают. Покрытие оценивают количественно, сравнивая количество оставшихся на клейкой ленте частиц покрытия с показателями для стандартной испытанной панели

Испытание на сопротивление коррозии (ASTM B-117) и метод оценки

Сопротивление коррозии изделий с покрытием измеряли посредством стандартных испытаний в распыляемом солевом растворе (тумане) для красителей и лаков в соответствии с ASTM B-117. При этом испытании изделия помещают в камеру, в которой поддерживается постоянная температура, где их помещают под мелкие струи (туман) 5%-го солевого раствора на определенный период времени, после чего промывают в воде и сушат. Степень коррозии может быть выражена как количество красной ржавчины в процентах. При испытании фрагмента панели с деформированным на конической оправке участком (изгиб), степень коррозии после изгиба также можно выразить как ко-

личество красной ржавчины в процентах. Сначала выполняют покрытие и изгиб панели, после чего чувствительную к давлению ленту накладывают на изогнутую часть. Затем ленту быстро отдергивают. Это позволяет определить адгезию покрытия (к подложке). После этого панель подвергают испытанию на сопротивление коррозии

Пример 1

К 172 граммам (г) дипропиленгликоля добавляли при умеренном перемешивании смесь смачивателей, содержащую неионный, этикилированный нонилфенольный смачиватель ("НЕНУ"), имеющий молекулярный вес 396 и удельный вес 1,0298 при 20/20°C и 15,2 г НЕНУ, имеющий молекулярный вес 616 и удельный вес 1,057 при 20/20°C. К этой смеси затем добавили 37 г пасты из алюминиевых чешуек, содержащей около 25% вес введенного в чешуйки дипропиленгликоля. Алюминиевые чешуйки могли иметь толщину частицы около 0,1 микрона и продольную длину дискретных частиц около 80 микрон. К смеси дипропиленгликоля и смачивателя добавили также 266 грамм цинковой пасты. Цинковую пасту ввели также в смесь очень малого количества остаточных уайт-спиртов, и она содержала цинк в виде чешуек, имеющих толщину частицы приблизительно от 0,1 до 0,5 микрон и продольный размер около 80 микрон. Затем эти ингредиенты сначала смешивали при умеренном перемешивании, затем их измельчали в течение 40 минут с использованием дезинтегратора Cowles, работающего со скоростью 2000 оборотов в минуту (об/мин)

Полученную измельченную смесь предшествеников затем поместили в сосуд, и к 500 весовым частям этой измельченной смеси добавили при перемешивании 50 весовых частей гаммаглицидоксипропилтриметоксисилана (иногда здесь на него делают ссылку как на "силан примера 1"). После перемешивания в течение 10 минут затем добавили 2 весовых части гидроксипропилметилцеллюлозы в качестве загустителя, и продолжали перемешивание в течение 5 минут с получением результирующей суспензии

Таким же способом были приготовлены дополнительные композиции, причем в каждой использовали 500 весовых частей смеси предшествеников и 2 весовых части загустителя, однако количество силана увеличивали поэтапно, так чтобы его содержание во втором составе покрытия составляло 100 весовых частей, в третьем содержалось 150 весовых частей и в четвертом составе содержалось 200 весовых частей силана. Все четыре полученных в результате состава покрытия в виде суспензии затем были разбавлены деионизированной водой при использовании 300 весовых частей для первой суспензии, содержащей 50 весовых частей силана и по 200 весовых частей воды для каждой из трех оставшихся суспензий

На очищенные испытываемые панели, как было описано выше, затем нанесли покрытие, способом, который также был описан выше, причем панели удаляли из состава покрытия со скоростью 3 дюйма в минуту (76,2 мм/мин). Каждую панель подвергли предварительной термообработке в течение 10 минут в печи с температурой

воздуха 200°F (93,33°C) и термообработке в течение 15 минут в печи с температурой воздуха 808°F (320°C), все таким же образом, как описано выше. Веса покрытий на панелях, определенные, как описано выше, составили 2,809мг/фут² (30,2г/м²) для панели, покрытой составом, содержащим 50 весовых частей силана и, кроме того, для трех остальных составов в последовательности содержания силана, начиная со 100 грамм и вплоть до 200 грамм, составили, соответственно, 2,611мг/фут², 2,073мг/фут² и 2,279мг/фут² (28,08, 22,29 и 24,51г/м²). Все полученные панели имели гладкое серое покрытие привлекательного внешнего вида. Типичные панели с покрытием каждым из четырех составов затем подвергали вышеописанному испытанию на изгиб с конической оправкой. Результаты этого испытания показали, что адгезия покрытия остается по существу одинаковой для всех панелей с покрытием.

Панели с покрытием от каждого испытываемого состава, которые были подвергнуты испытанию с конической оправкой, были затем подвергнуты вышеописанному испытанию на сопротивление коррозии. После одной недели испытаний все панели были сняты с испытания. У всех панелей обнаружили красную ржавчину на участке изгиба на конической оправке, однако, на основных лицевых сторонах панелей со стороны покрытия, на участках, не получивших изгиба, красная ржавчина не была обнаружена.

На панель с покрытием от каждого из четырех испытываемых составов затем перед испытанием на изгиб нанесли верхнее покрытие из имеющегося в продаже состава покрытия на основе силиката натрия, описанного в патенте США № 4385003. Грунтованные панели покрыли этим составом для верхнего покрытия так, как описано выше, причем каждую панель извлекали из состава покрытия со скоростью 3 дюйма в минуту (76,2мм/мин). Затем верхнее покрытие подвергали термообработке таким образом, как описано выше, посредством горячей сушки панелей в течение 20 минут при температуре 350°F (176,67°C). Определения веса покрытия, проведенные описанным выше способом в связи с примерами, показали, что вес верхнего покрытия каждой панели составляет 123мг/фут² (1,323г/м²).

Эти полученные панели с грунтовочным и верхним покрытиями затем подвергали описанному выше испытанию на изгиб с конической оправкой. Результаты этих испытаний показали, что верхнее покрытие улучшило общую адгезию покрытия. Панели после изгиба подвергли затем вышеописанному испытанию на сопротивление коррозии. После одной недели испытания на одной панели обнаружили 40% красной ржавчины, но только на участке, подвергнутом изгибу, при отсутствии ржавчины на лицевой стороне панели, а на трех других панелях красной ржавчины не было ни на лицевой стороне панели, ни на изогнутой части.

Для испытания на стабильность при хранении раствор со 100 весовыми частями силанового связывающего агента, разбавленного 200 весовыми частями деионизированной воды, хранили в течение приблизительно 12 недель при комнатной

температуре в закрытом контейнере. Спустя 12 недель стабильность раствора проверили путем визуального осмотра и путем перемешивания, а также посредством нанесения покрытия на панель. Было обнаружено, что стабильность раствора является приемлемой и при визуальном осмотре, и при перемешивании. Кроме того, панели с покрытием, подвергнутые описанному выше испытанию методом перекрестной штриховки, проявили адгезию покрытия, сопоставимую с покрытиями из свежеприготовленного раствора.

Пример 2

Смесь предшественников, как описано в примере 1, смешали с гаммаглицидоксипропилтриметоксисиланом таким же образом, как описано в примере 1, с получением смеси из 58,4 весовых частей смеси-предшественника и 5,9 весовых частей силана. К ней добавили 35,1 весовых частей деионизированной воды, при перемешивании до однородного состояния. К 850 весовым частям этой смеси добавили, при умеренном перемешивании в течение ночи, 1,2% вес ортоборной кислоты и 0,28% вес карбоната лития. Затем к полученному составу подмешали 0,2% вес гидроксипропилметилцеллюлозы в качестве загустителя с получением готовой композиции покрытия.

В этом испытании использовали болты, описанные ниже более подробно. Болты подготовили к нанесению покрытия, как описано выше, за исключением того, что не использовали абразивную очистку, а очищали болты обдувкой стеклянными шариками (сухое хонингование) после сушки в печи. На болты нанесли покрытие, поместив их в проволочную корзинку и погрузив ее в состав покрытия, затем вынули корзинку и позволили стечь составу покрытия. При погружении корзинку вращали со скоростью 300об/мин в течение 10 секунд в одном направлении и 10 секунд в обратном.

После окончания стока состава последовала горячая сушка. Для сушки болты обычно помещали на лист. Сушку выполняли сначала при температуре воздуха около 250°F (121,11°C) в течение 10 минут, а затем при 450°F (232,22°C) в течение 30 минут. С использованием этой процедуры на болты дважды нанесли состав покрытия и получили вес покрытия 3116мг/фут² (33,51г/м²), определенный, как описано выше.

На отобранные болты затем нанесли верхнее покрытие с силикатом натрия, как описано в примере 1. Для нанесения покрытия и горячей сушки использовали такую же процедуру, как для нанесения грунтовки, но корзинку вращали со скоростью 350 об/мин, в течение 5 секунд в одном направлении и 5 секунд в обратном, а термообработку выполняли при 350°F (176,67°C) в течение 20 минут.

Использованные в испытании болты с шестигранной головкой представляли собой болты специального калибра 9,8, которые чаще всего имеют длину 1/2 дюйма (38,1мм) при диаметре резьбовой части около 5/16 дюйма (7,94мм), и имеют нарезку длиной 1/16 дюйма (30,16мм) на стержне, который примыкает к головке болта.

Полученные в результате болты с покрытием были подвергнуты затем вышеописанному испытанию

танию на сопротивление коррозии. На болтах только с грунтовочным покрытием, подвергнутых этому испытанию в течение 336 часов, обнаружили лишь следы красной ржавчины. Болты с верхним силикатным покрытием прошли 672 часа испытания, пока не появилась первая красная ржавчина.

Пример 3

Состав покрытия приготовили сначала посредством приготовления предварительной смеси перемешивание в течение одного часа следующих ингредиентов в весовых частях: 9,3 части деионизированной воды, 2,9 части дипропиленгликоля, 0,6 части ортоборной кислоты, 5,9 части силана из примера 1, смесь 1,2 части смачивателя, описанного в примере 1, имеющего средний молекулярный вес, равный 396, и смешанного с 1/8 части смачивателя примера 1, имеющего средний молекулярный вес 616. К этому составу добавили, после измельчения, 4,3 весовых части пасты из алюминиевых чешуек примера 1 и 31,2 весовых части цинковой пасты. Деионизированная вода, добавленная после измельчения, составила 41 весовых частей воды дополнительно, и количество добавленного после измельчения целлюлозного загустителя примера 1, составило 0,4 весовых части.

Болты, описанные в примере 2, подготовили к нанесению покрытия, как описано в примере 2, но корзинку вращали со скоростью 350 об/мин при нанесении первого покрытия и 325 об/мин при нанесении второго покрытия. Каждое покрытие подвергли термообработке, как описано в примере 2, но при температуре печи 600°F (315,56°C) в течение 30 минут. Общий вес грунтовочного покрытия составил для болтов 2,331 мг/фут² (25,06 г/м²). Затем на отобранные болты нанесли верхнее покрытие на основе силиката из примера 1, используя процедуру нанесения верхнего покрытия примера 2. Затем болты испытали по описанной выше методике испытания на сопротивление коррозии, и болты с грунтовкой выдержали до 72 часов перед появлением первой ржавчины, тогда как болты с верхним покрытием продержались до 312 часов перед появлением первой ржавчины.

Пример 4

К 33 граммам (г) деионизированной воды добавили при перемешивании с умеренной скоростью 29 г дипропиленгликоля, 6 г ортоборной кислоты, 12 г неионного этоксилированного полифенольного смачивателя примера 1 и 18 г смачивателя из гликолевого простого эфира примера 3. К этой смеси добавили 59 г силана примера 1. После смешивания в течение одного-двух часов к смеси добавили 346 г цинковой пасты примера 1 с использованием дезинтегратора Cowles со скоростью измельчения от 1500 до 1800 об/мин в течение 30 минут. Затем добавили еще 50 г деионизированной воды и продолжили измельчение в течение около 40 минут. После окончания измельчения снова добавили деионизированную воду в количестве 418 г и вместе с ней добавили 1,2 г карбоната лития. После перемешивания с небольшой скоростью в течение 20 часов в смесь добавили 6 г ортоборной кислоты и 0,7 г карбоната лития, и продолжали перемешивание в течение четырех

часов. Затем в состав добавили загуститель на основе целлюлозы примера 1 в количестве 2,5 г, и к предварительной суспензии добавили 8,7 г деионизированной воды.

Затем состав использовали для нанесения покрытия на болты, как описано в примере 2. На болты, подготовленные, как описано в примере 2, нанесли покрытие так, как описано в примере 2, но при вращении корзинки со скоростью 325 об/мин. Болты подвергли предварительной термообработке посредством горячей сушки в течение 10 минут при температуре 250°F (121,11°C). Затем болты термообработали посредством горячей сушки при 450°F (232,22°C) в течение 30 минут. Таким образом на каждый болт нанесли два слоя покрытия. Болты имели желательный внешний вид покрытия, и было установлено, что вес покрытия у отобранных болтов составляет 3,148 мг/фут² (33,85 г/м²), что было определено, как описано выше. На отобранные болты затем нанесли верхнее покрытие на основе силиката примера 1. После этого болты с грунтовочным покрытием, а также болты с верхним покрытием подвергли вышеописанному испытанию на сопротивление коррозии. Обнаружили, что результаты этого испытания оказались приемлемыми.

Пример 5

Был приготовлен состав, содержащий 0,6% вес ортоборной кислоты, 58,8% вес смеси предшественников, как описано в примере 1, 5,9% вес силана примера 1, 0,29% вес смачивателя из гидроксипропилметилцеллюлозы и остальное - деионизированная вода. Состав приготовили по методике примера 2. После приготовления состав хранили при нормальной комнатной температуре в течение приблизительно 2 1/2 месяцев в закрытом контейнере и поддерживали в однородном состоянии путем периодического перемешивания.

Спустя 2 1/2 месяца хранения состав использовали для нанесения покрытия на болты, как описано в примере 2. На болты, подготовленные, как описано выше в примере 2, затем нанесли покрытие так, как описано в примере 2, но корзинку вращали со скоростью 300 об/мин. Болты подвергли горячей сушке без предшествующей термообработки в печи при температуре воздуха 600°F (315,56°C) в течение 30 минут. Таким образом на каждый болт нанесли два слоя покрытия. Болты имели желаемый внешний вид покрытия, и было установлено, что вес покрытия у отобранного болта составляет 3,328 мг/фут² (35,78 г/м²), что определено, как описано выше. На отобранные болты затем нанесли верхнее покрытие силиката примера 1, используя покрытие, режимы термообработки и процедуры, описанные для верхнего покрытия в примере 1. Затем болты, как с грунтовым, так и с верхним покрытием, подвергли вышеописанному испытанию на сопротивления коррозии. Обнаружили, что болты показали приемлемый результат таких испытаний. Таким образом, установили, что этот состав имел высокую стабильность при таком продолжительном испытании.

Пример 6

К 150 весовым частям воды добавили при перемешивании 29 весовых частей дипропиленгли-

коля, затем при умеренном перемешивании добавили 12 весовых частей неионного этоксипированного нонилфенольного смачивателя примера 1 и 18 весовых частей смачивателя из гликолевого простого эфира примера 3. К этой смеси затем добавили 59 весовых частей силана примера 1 и 6 весовых частей ортоборной кислоты, продолжая перемешивание. После перемешивания в течение одного часа к этой смеси добавили 330 весовых частей цинковой пасты примера 1. После предварительного перемешивания при умеренной скорости этих ингредиентов, их затем в течение 40 минут подвергли измельчению с использованием дезинтегратора Cowles, работающего со скоростью приблизительно 1000 об/мин. К этой дисперсии затем медленно добавили при перемешивании дополнительно 376 весовых частей деионизированной воды. После перемешивания при небольшой скорости в течение 48 часов в состав добавили 20 весовых частей "Реолата" (Rheolate 310, торговая марка фирмы Rheox Inc.) неионного, не содержащего уретана связующего загустителя, который представляет собой молочно-белую жидкость, содержащую 38,5% твердых веществ, удельный вес 1,06 и температуру кипения 103°C.

Состав затем использовали для нанесения покрытия на болты, как описано в примере 2. На подготовленные, как описано в примере 2, болты затем нанесли покрытие с использованием процедуры, описанной в примере 2, но со скоростью вращения корзины от 375 до 400 об/мин. Болты подвергли горячей сушке с предварительной термообработкой при 140°F (60°C) в течение 10 минут и термообработкой в течение 30 минут при 800°F (315,56°C). Таким образом на каждый болт нанесли три слоя покрытия. Болты имели желаемый внешний вид, и было установлено, что отобранный болт имел вес покрытия около 2 859 мг/фут² (30,74 г/м²), определенный, как описано выше.

На отобранные болты затем нанесли верхнее

покрытие с имеющейся в продаже содержащей черный пигмент грунтовкой, наносимой методом анодного электроосаждения. Болты имели толщину сухой пленки грунтовки 0,68 мил (17,3 мкм). С целью сравнения на болты, как описано в примере 2, нанесли содержащий хром состав покрытия, приготовленный согласно передаче прав настоящего изобретения (торговая марка DACROMET 320), в состав которого также входит порошковый металл. Вес основного покрытия из такого состава составлял у болтов 2800 мг/фут² (30,11 г/м²).

На эти предназначенные для сравнения болты нанесли затем грунтовку анодного электроосаждения в качестве верхнего покрытия. Толщина сухой пленки грунтовки на болтах составила 0,55 мил (14 мкм). Затем оба комплекта болтов были подвергнуты вышеописанному испытанию на сопротивление коррозии. Предназначенные для сравнения болты после 500 часов выдержки хотя и не имели красной ржавчины, но проявили заметную коррозию с образованием белой ржавчины. По сравнению с ними болты с основным покрытием по настоящему изобретению фактически не содержали как белой, так и красной ржавчины.

На дополнительно отобранные болты с основным покрытием согласно изобретению затем нанесли закаливаемое в воде верхнее покрытие, состав которого содержал черный пигмент и смолу, имел pH 1,95 и удельный вес 1,08 (торговая марка Speedcote 3115 фирмы Nippon Daiso Shamrock Co., Ltd.). В ванне для термообработки покрытия поддерживали температуру от 50 до 60°C, и болты с нанесенным основанием покрытием погружали в ванну приблизительно на 3 - 5 секунд, вынимали и сушили обдувом горячим воздухом. Толщина сухой пленки верхнего покрытия составляла около 0,7 мила (17,8 мкм). Болты после испытания на сопротивление коррозии по вышеприведенной методике, продемонстрировали нужное сопротивление коррозии, обеспечив защиту от красной ржавчины после свыше 400 часов выдержки.