



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41624 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C08J 5/12  
C25D 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДВОШАРОВОГО ПОКРИТТЯ

1

(21) u200901049  
(22) 10.02.2009  
(24) 25.05.2009  
(46) 25.05.2009, Бюл.№ 10, 2009 р.  
(72) ШКУРЕНКО ЛАРИСА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA,  
ПОЧИВАЛОВ ВОЛОДИМИР ПАВЛОВИЧ, UA,  
ДВОРНІЧЕНКО ГАЛИНА ЛЕОНІДІВНА, UA  
(73) ДВОРНІЧЕНКО ГАЛИНА ЛЕОНІДІВНА, UA  
(57) Спосіб одержання двошарового покриття шляхом нанесення на металеву підкладку металополімерного ґрунтувального шару з композиції на основі суміші епоксидної і епоксидно-поліуретанової смоли електрофоретичним методом і покривного шару з наступним отвердженням покриття при нагріванні, який відрізняється тим, що покривний шар

2

наносять методом автофорефу з композиції наступного складу (у % по масі):

латекс синтетичний БС-65	19,0-31,0
розчин поліметилфеніл-силоксанової смоли в толуолі (лак Ко-08)	5,0-10,0
мікротальк	1,0-2,0
аніонактивна поверхнево-активна речовина	0,5-1,0
ортофосфорна кислота	0,5-2,5
перекис водню	2,0-4,0
вода	решта,

а потім обидва отримані шари одночасно сушать і отверджують при температурі 190-210 °С протягом 45-50 хв.

Розробка відноситься до технології одержання двошарових захисно-декоративних і захисних лакофарбових покриттів.

Як правило, для одержання покриттів такого типу використовують гідрофобні плівкоутворювальні матеріали, на основі яких готують водні дисперсії потім у ванни з такими дисперсіями занурюють для катодної або автофоретичного осадження підготовлені (очищені під фарбування) деталі машин, а осаджені сирі покриття закріплюють термообробкою.

Відомий процес нанесення покриттів [див. SU 837085, МПК C25D13/00, 1978] на вироби, що офарблюються, протягуванням через ванну зі швидкістю 20-50см/хв., що містить (у % по масі) 16-27 епоксидної смоли. 2-8 бутадієнстиролполисульфідного каучуку або поліуретану, близько 2,5 хромові кислоти і воду - решта, і наступним сушінням і отвердженням сирих покриттів у термокамері.

Володіючи задовільними водостійкістю й еластичністю, покриття, отримані описаним процесом, незадовільні по показнику солестійкості через залишкові кількості хромової кислоти в їхньому складі.

Заміна хромової кислоти [див. SU 1004432, МПК C09D5/02, C09D3/74, B05D1/38, дата

публікації 1983.03.15], в разі застосування як плівкоутворювального одного лише бутадієнстирол-карбоксилатного латексу не забезпечують помітного поліпшення солестійкості.

Тому перевага на практиці віддають більш трудомістким процесам нанесення двошарових покриттів.

Відомий спосіб одержання двошарового покриття [RU 93043939/04 МПК B32B27/36 C08J5/18 Дата публікації заявки 1996.12.10] на плівкову основу наносять шар клею, наприклад формальдовідную смолу, розчинену у формальгліколі. Непокриту сторону плівкової підстави нагрівають до 100°C, покривають лавсановою плівкою. Потім плівкову основу з лавсановою плівкою дублюють, пропускаючи через каландр з швидкістю від 12 до 20см/с.

Однак такий спосіб має вузьку зону застосування і придатний лише для нанесення двошарового покриття на листовий матеріал.

Відома технологія отримання двошарового захисного декоративного покриття [див. RU2084429 МПК C04B41/71, дата публікації 1997.07.20], за якою здійснюють нанесення на поверхню матеріалу композиції наступного складу, мас. %: полівінілацетатна емульсія з розрахунку на суху речовину - 30-60; поліефірная смола 5-20;

UA (11) 41624 (13) U

пігмент 5-30; діетіленгліколь 2-15; клей "Бустілат", що містить як основний компонент 41мас.% бутадиєнстирольного латексу, з розрахунку на суху речовину 5-10; персульфат амонія 5-15; вода - решта. Потім здійснюють сушку покриття при 20-60°C протягом 5-30сек, після чого поверх наносять шар з поліефірної смоли товщиною 30-400мкм і обробляють його ультрафіолетовим опроміненням.

Однак відома технологія також має вузьку зону застосування і придатний лише для нанесення двошарового покриття на керамічний матеріал, хоча у промисловості більш актуальними є процеси нанесення стійкого покриття на металічного матеріалу.

З числа таких процесів відомий процес отримання двошарового покриття електроосадженням [див. RU 92015788/05 МПК C25D13/00 C09D5/44, дата публікації заявки 996.06.20] в якому якості коагулянту латексу застосовують водний розчин ортофосфорної кислоти, що містить поверхнево-активну речовину, а також додатково поверхню виробу обробляють емульсією меламіноформальдегідної смоли для отримання електродіалізної діафрагми, при електровідкладенні латексу.

Недоліком такого способу є те, що покриття, отримані описаним процесом, недостатньо стійкі в розчині хлориду натрію, який широко використовується у зимку для очищення доріг від льоду і снігу.

Відомий спосіб отримання двошарового покриття [SU 751178, МПК C25D13/06, дата публікації 1975]. Він передбачає послідовне нанесення на металеву підкладку метало полімерного ґрунтувального шару з композиції на основі суміші епоксидної і епоксидно-поліуретанової смоли і покривного шару електрофоретичним методом з наступним спільним отвердінням покриття при нагріванні.

Володіючи високою електричною міцністю і стійкістю до нафтопродуктів, покриття, отримані описаним процесом, недостатньо стійкі в розчині хлориду натрію, який широко використовується у зимку для очищення доріг від льоду і снігу.

З числа процесів нанесення двошарових покриттів до пропонованого найбільш близьким є процес одержання покриття [UA 5596, МПК C25D13/06, C09D5/44, дата публікації 28.12.94. Бюл. №7-1]. Він передбачає послідовне нанесення на металеву підкладку метало полімерного ґрунтувального шару з композиції на основі суміші епоксидної і епоксидно-поліуретанової смоли електрофоретичним методом і покривного шару на основі суміші Лаку КЧ-0125 у виді кислоти (з кислотністю 105-125мг KOH/г сухої речовини), бутадиєнстирольного латексу марки СКС-65 ГП, триетаноламіну, поліоксетиленового ефіру алкіл фенолу, ортофосфорної кислоти з наступним спільним отвердінням покриття при нагріванні.

Володіючи задовільною солестійкістю покриття отримане за таким процесом має недостатні експлуатаційні показники стосовно еластичності плівки при згині, міцності на удар, мікротвердості, електричної міцності через сеціфічний склад компонентів в їхньому складі.

В основу розробки покладене завдання удосконалення способу одержання покриття в якому шляхом зміни умов і складу ванни для нанесення покривного шару забезпечується підвищення еластичності плівки при згині, її міцності на удар, мікротвердості та електричної міцності, що в цілому покращує експлуатаційні властивості покриття.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання двошарових покриття шляхом послідовного нанесення на металеву підкладку метало полімерного ґрунтувального шару з композиції на основі суміші епоксидної і епоксидно-поліуретанової смоли електрофоретичним методом і покривного шару з наступним ствердженням покриття при нагріванні, відповідно до корисної моделі, покривний шар наносять методом автофорезу з композиції наступного складу (у % по масі):

латекс синтетичний БС-65	19,0-31,0
розчин поліметилфеніл-силоксанової смоли в толуолі (лак Ко-08)	5,0-10,0
мікротальк	1,0-2,0
аніонактивна поверхнево активна речовина	0,5-1,0
ортофосфорна кислота	0,5-2,5
перекис водню	2,0-4,0
вода	решта

і обидва отримані шари одночасно сушать і отверджують при температурі 190-210°C протягом 45-50хв.

На відміну від відомих способів автофорезу у цьому способі забезпечує вирівнювання сумарної товщини двошарового покриття і заповнення можливих дефектів ґрунту матеріалом покривного шару.

Далі сутність винаходу пояснюється спочатку в загальному вигляді докладними списками інгредієнтів, необхідних для формування ґрунтувального і покривного шарів, прикладами їх складів, описом процесу готування зразків поверхонь для дослідження покриттів, описами процесу готування ґрунтувального і покривного складів, процесу одержання двошарових покриттів і результатами їхніх.

Для одержання першого (ґрунтувального) шару покриття використовують:

Як плівкоутворювач суміш узятих кожна в кількості (у % від сумарної маси ґрунту) від 0,1 до 1,5 алкідно епоксидної смоли марки Э-30 (ТУ-10-825-76) або марки. Э-40(ТУ-10-977-75) і епоксидне - уретанової композиції марки Ур-231 (ТУ-6-863-76), що являють собою:

- епоксидна смола Э-40-продукт поліконденсації в лужному середовищі епіхлоргідрину з гліцерином і дифенілолпропаном, що мають середню молекулярну масу близько 300 з кількістю епокси груп 16-29 ясно-жовтий колір і, яка є при кімнатній температурі в'язкою рідиною:

- алкідно-епоксидна смола Э-30 - суміш зазначеної вище епоксидної смоли Э-40 з алкідною гліфталевою смолою марки ГФ-019 у співвідношенні 70:30.

- епоксидно-уретанова композиція Ур-231-18%;

- розчин алкідно-епоксидної смоли Э-30 у товарному поліуретановому лаку ДГУ (ТУ ГСНХ 1069-60), що містить 70% по масі продукту взаємодії толуїлендиізоціанату з діетилєнглїколем у циклогексанонї;

- як четвертинну амонїєву основу -М-(фенїл-3-метилкарбодецїлокси-)-М-(4-ортоанїзїдїн-3-хлорбутенїл-2-хлорїдамонїї);

- як солї монокарбонової кїслоти і двовалентного металу, відновлюваного при осадженні ґрунтовки до тонкодисперсного атомарного металу, використовували формїати мідї, цїнку, або сумїш формїатів мідї і цїнку;

- ацетон і воду.

Для одержання покривного шару за новим процесом використовують:

Латекс синтетичний БС-65 за ТУ 38-103550-84 марки-А;

Розчин поліметилфенїл-сілоксанової смоли в толуолї (лак Ко-08 ГОСТ 15081-69);

Мїкротальк за ГОСТ 19284-79;

Триетаноламїн за ТУУ 6-002-09651.219-99 у якостї аніонактивної поверхнево активної речовини;

Ортофосфорна кїслота за ГОСТ 3381-84;

Перекис водню за ГОСТ 177-88;

Вода за ГОСТ 6709-72.

Для одержання покривного шару за відомим процесом (для порівняння з розробленим) використовують:

Лак КЧ-0125 за ТУ6-10-1977-85 у видї кїслої (з кїслотнїстю 105-125мг КОН/г сухої речовини) сумїші в співвідношенні 70:30 по масї ефіру малеїнізорованого 1,4 цїс-бутадієнового каучуку і етерїфіцированих етанолом резол карбонових кїслот бїсфенола А, або ґрунтовку марки ВКФ-093 за ТУ 6-10-02045 64-28-89 у видї кїслої (з кїслотним чїслом 125-155мг КОН/г сухої речовини) гїдролїзованого аддукта малеїнового ангїдрїду і змїшаного гліцерїнового ефіру канїфолї і жирних кїслот лляного і дегїдрованої касторової олії;

Бутадиєнстирольний латекс марки СКС-65 ГП за ГОСТ 10564-75 у видї 50% (по масї) водної дисперсії СКС (бутадиєнстирольного каучуку зі співвідношенням бутадиєн : стирол 35:65) з добавкою стабілізатора (некаля), що має рН=11,5-12,5;

Четвертинна амонїєва основа - Триетаноламїн за ТУ 6-09-2448-72;

Полїоксіетїленовий ефір алкілфенолу (змочувач ОП-10) за ДСТ 3381-84;

Ортофосфорна кїслота за ГОСТ 3381-84.

У загальному видї процес одержання покриття здійснюють у такий спосіб:

Для автофоретичного осадження ґрунтового шару готують ванну, що містить (у % по масї):

епоксидну (Э-40) або алкідно-епоксидну (Э-30) смолу	0,2-1,6
епоксидно-полїуретанову композицію Ур-231	0,2-1,7
формїат мідї, або цїнку, або мідї і цїнку	0,4-1,4
четвертинне амонїєве з'єднання ацетон:	0,004-0,015 14-22

воду

решта

Для готування будь-якої конкретної по складу ванни, що відповідає зазначеному діапазонаві концентрацій інгредїєнтів діють у такий спосіб: дозують відповідно до розрахунку необхідні інгредїєнти, частина плївкоутворювального (у видї розчину смоли Э-30 або Э-40 в ацетонї) змїшують з водою, і водно-ацетонової дисперсії (емульсії) додають четвертинне амонїєве з'єднання, окремо готують при ультразвуковому перемїшуванні водну дисперсію епоксидно-полїуретанової композиції Ур-231, змїшують обидві дисперсії, вносять у сумїш формїат одного зазначеного двовалентного металу (або сумїш формїатів двох зазначених двовалентних металів).

Конкретні види використаних в прикладах формїатів наведені в таблицях 1, 2.

Для автофоретичного осадження покривного шару готують ванну, що містить (у % по масї):

латекс синтетичний БС-65	19,0-31,0
розчин поліметилфенїл-сілоксанової смоли в толуолї (лак Ко-08)	5-10
тальк	1,0-2,0
триетаноламїн за ТУУ 6-002-09651.219-	0,5-1,0
ортофосфорна кїслота	0,5-2,5
перекис водню	2,0-4,0
вода	решта

Для готування будь-якої конкретної по складу ванни, що відповідає зазначеному діапазонаві концентрацій діють у такий спосіб: дозують відповідно до розрахунку необхідні інгредїєнти, розчин поліметилфенїл-сілоксанової смоли в толуолї ретельно змїшують (для нейтралїзації) із триетаноламїном, розбавляють водою і водну дисперсію, додатково перемїшують протягом 20-24 годин. При перемїшуванні протягом 5-10хв. у розчин вводять тальк, при перемїшуванні додають латекс синтетичний БС-65 і ортофосфорну кїслоту.

Ванну для осадження покривного шару за прототипом готують зазначеним в прототипї процесом.

Конкретні склади ванн для автофоретичного осадження покривного шару наведені в Таблицї 1 (запропонований процес) та Таблицї 2 (прототип).

В усіх, прикладах з використовували оптимальний склад відомого ґрунту, що містить (у % по масї):

- як плївкоутворювального 0,1 епоксидної смоли Э-40 і 0,1 епоксидно-полїуретанової композиції Ур-231; 0,005 четвертинного амонїєвого з'єднання; 15,0 ацетону, 84,29 води і 0,5 формїату двовалентного металу або сумїші двовалентних металів мідї і цїнку. Використані формїати умовно зазначені в колонцї 2 таблицї із символами Cu або Zn кожного з прикладів.

Спосіб одержання покриття здійснюють шляхом послїдовного нанесення на металеву підкладку металополїмерного ґрунтувального шару з композиції на основї сумїші епоксидної і епоксидно-полїуретанової смоли електрофоретичним методом і покривного шару з наступним ствердженням покриття при нагріванні. Покривний шар наносять методом автофорезу з

композиції на основі латексу та розчину поліметилфенілсилоксанової смоли в толуолі.

При здійсненні прикладів зазначених в таблицях спочатку готують сталеві зразки розміром 75×75×1,2мм, на які після лужного очищення, протравлення і сушіння наносять відомий ґрунт. Електрофоретичне осадження металополімерного ґрунту проводять зануренням виробів у ванну з витримкою протягом 120 секунд при щільності струму 15мА/см<sup>2</sup> і напрузі 12В.

На сирий металополімерний ґрунт автофоретично осаджують покривний шар

протягом 180-200 секунд. Обидва шари одночасно сушать і отверджують при температурі 190-210°С протягом 45-50хв.

Результати досліджень покриттів, отриманих з використанням цих складів, наведені в таблиці 3.

В зазначених прикладах еластичність плівки при згині визначали за ГОСТ 6806-73, міцність на удар визначали за ГОСТ 4765-73, мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3, електричну міцність визначали за ГОСТ 9.302-79 на іскровому дефектоскопі "Крона-ІР", електроопір вимірювався мегомметром М4100/4.

Таблиця 1

№ П/П	Метал використаний в ґрунтовочному шару	Склад композиції для автофоретичного осадження покривного шару, мас. %						
		латекс синтетичний	розчин поліметилфенілсилоксанової смоли в толуолі (лак Ко-08)	талек	аніоактивна поверхнево активна речовина	ортофосфорна кислота	перекис водню	вода
	Cu	26	6	1,6	1,0	1,9	4,0	59,5
	Cu	31	9	1,0	0,5	0,5	2,0	56
	Cu	19	5	2,0	0,7	1,1	3,2	69
	Zn	28	8	1,4	0,9	0,8	2,4	58,5
	Zn	24	10	1,2	0,8	2,5	3,6	57,9
	Zn	22	7	1,8	0,6	1,5	2,8	64,3

Таблиця 2

№ П/П	Метал використаний в ґрунтовочному шару	Склад композиції для автофоретичного осадження покривного шару за прототипом, мас. %						
		Кислий аддукт		Бутадиенстрольний	ТЭА	ОП-10	Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>	вода
		ВКФ 093	КЧ0125					
	Cu	2,5	-	12,0	0,2	0,01	0,5	85,69

Таблиця 3

#### Експлуатаційні характеристики покриття

Показник	ГОСТ, ТУ, методика проведення випробувань	Покриття за прикладом						Покриття за прототипом
		1	2	3	4	5	6	
Еластичність плівки при згині, мм	ГОСТ 6806-73	1	1	1	1	1	1	2
Міцність на удар, кг/мм <sup>2</sup>	ГОСТ 4765-73	50	50	50	50	50	50	45
Мікротвердість, кПа	Прилад ПМТ-3	2,3	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,5
Електрична міцність кв/мм	ГОСТ 9.302-79	9,5	11,0	13,1	15,0	14,0	13,9	6,9
Крайовий кут змочування, град	Мікроскоп МБВ з кутомірною головкою	85	85	85	85	85	85	75

Експериментально визначено, що отримане за новим процесом покриття не піддається руйнуванню у температурному інтервалі від -40 до +250°С.

Як показують результати досліджень характеристик покриттів отриманих за запропонованим процесом у порівнянні з

характеристиками покриттів, отриманих за процесом - прототипом покриття отримані за запропонованим процесом мають кращі експлуатаційні показники стосовно еластичності плівки при згині, міцності на удар, мікротвердості, електричної міцності.