

Изобретение относится к области получения покрытий методом электроосаждения, в частности к нанесению покрытий водоразбавляемыми лакокрасочными пигментированными композициями, и может быть использовано в автомобильной и химической промышленности, различных отраслях машино- и приборостроения, электро- и радиотехнике.

Известна композиция для получения покрытий анодным электроосаждением, содержащая пленкообразователь - смолу резидрол ВА-133 (продукт малеинизации сополимера льняного и дегидратированного касторового масла, модифицированный канифолью), пигменты (диоксид титана, железистый оксидный пигмент, сажу), наполнитель (алюмосиликат), нейтрализатор (триэтиламин) и воду (Крылова И.А., Котлярский Л.В., Стуль Т.Г. "Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий", М., "Химия", 1974, с.56).

Готовят композицию введением триэтиламина в половину расчетного количества дистиллированной или деионизированной воды при постоянном перемешивании, а затем небольшими порциями добавляют грунтовку ФЛ-093 (В-КФ-093). После этого доливают оставшееся количество воды до достижения массовой доли сухого остатка в ванне 14-16%. Приготовленная композиция перемешивается не менее 8 ч и фильтруется через капроновое сито (Грунтовка В-КФ-093, ТУ 6-21-0204564-28-29).

Композицию наносят методом анодного электроосаждения на предварительно обезжиренную фосфатированную поверхность при напряжении 150-320 В и времени осаждения 90-180 с. Полученные покрытия подвергают термообработке при 180°C в течение 30 мин. Отвержденные покрытия имеют следующие противокоррозионные характеристики: стойкость к статическому воздействию воды составляет не менее 1000 ч, к воздействию солевого тумана (5% раствор NaCl) - не менее 150 ч (~ 6 суток), а стойкость к бензину - не менее 48 ч.

Недостатком указанной композиции является низкая коррозионная стойкость покрытий на основе грунтовки В-КФ-093. Кроме того, многокомпонентность композиции и фильтрация ее раствора удорожает процесс приготовления композиции, а использование лишь фосфатированной поверхности изделий требует дополнительной технологической операции.

Известна композиция для получения покрытий анодным электроосаждением, содержащая пленкообразователь - смолу ВПФДКЭ-53 (ВЭП-0179) (пентафталевый олигомер на основе касторового и дегидратированного касторового масла, модифицированный эпоксидным олигомером), пигменты, наполнители, нейтрализатор - триэтанолламин и воду. В зависимости от получаемого цвета композиция может содержать один или несколько пигментов - диоксид титана, пигмент голубой фталоцианиновый 2 "зу", пигмент ярко-зеленый фталоцианиновый, пигмент синий гелиогеновый НГВ, пигмент зеленый гелиогеновый ГНА, сажу ДГ-100 и принтекс "U", пигмент красный железистый оксидный 130 ВМ, пигмент ярко-красный 2СМ, пигмент желтый прочный перманент НР. В качестве наполнителей используют каолин Л КС и алюмосиликатный пигмент ASP-600.

Готовят композицию на основе эмали ВЭП-2100 путем перемешивания пигментов и наполнителей в среде смолы ВЭП-0179 с последующим диспергированием в бисерной мельнице. Затем полученную однородную массу нейтрализуют триэтанолламином и разбавляют дистиллированной водой до достижения массовой доли сухого остатка 10±1 %. Композицию на основе эмали ВЭП-2100 фильтруют через 2-3 слоя марли. Нанесение покрытий производят через 24 часа после приготовления раствора (Эмаль ВЭП-2100, ТУ 6-10-1502-79).

Композицию на основе эмали ВЭП-2100 наносят методом анодного электроосаждения на предварительно обезжиренные фосфатированные и нефосфатированные стальные поверхности при напряжении 100-250 В и продолжительности осаждения

90-120 с. Режим отверждения покрытий: 155°C в течение 30 минут. Покрытия на основе эмали ВЭП-2100 имеют следующие противокоррозионные свойства: водостойкость составляет 30 суток, а стойкость к воздействию солевого тумана (3% раствор NaCl) - 25 суток (1, с.59). Нами показано, что аналогичный результат (т.е. 25 суток) получен при статическом воздействии 3% раствора хлористого натрия.

Недостатком указанной композиции является недостаточно высокая коррозионная стойкость покрытий на ее основе. Кроме того, многокомпонентность композиции и ее фильтрация усложняет и удорожает процесс приготовления композиции.

Наиболее близкой к изобретению по технической сущности является композиция для получения покрытий анодным электроосаждением (Кузьмичев В.И., Абрамов Р.К., Чагин М.П. "Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе", М., Химия, 1986). Композиция состоит из пленкообразователя - малеинизированного дисполибутадиенового каучука (лака КЧ-0125), пигментов (диоксида титана, технического углерода, хромата стронция, силикохромата свинца), наполнителей (каолина, микроталька), нейтрализатора (25% водного раствора аммиака) и воды при следующей массовой доле компонентов (в %):

Лак КЧ-0125	16,15-18,31
Диоксид титана	2,16-2,45
Технический углерод	0,10-0,12
Хромат стронция	0,35-0,40
Силикохромат свинца	0,21-0,24
Каолин	0,92-1,04
Микротальк	0,92-1,04
25% водный раствор аммиака	0,74-1,17
Вода	Остальное

Композицию получают из грунтовки ВКЧ-0207 (4, с.92), содержащей следующие ингредиенты мас. доля, %:

Лак КЧ-0125	77,6
Диоксид титана	10,4
Технический углерод	0,5
Хромат стронция	1,7
Силикохромат свинца	1,0
Каолин	4,4
Микротальк	4,4

Для получения композиции вышеуказанного состава грунтовку ВКЧ-0207 нейтрализуют 25% водным раствором аммиака из расчета на 100 г грунтовки (4,5±1,0) г аммиака и затем добавляют медленно и небольшими порциями дистиллированную воду до достижения массовой доли сухого остатка в ванне 15-17% (Грунтовка ВКЧ-0207, ТУ 6-10-1654-83). Композиция непрерывно перемешивается в течение не менее 24 часов механической лопастной мешалкой. При необходимости перемешивание доводят до 72 часов. После этого раствор через капроновое сито заливают в ванну.

Композицию на основе грунтовки ВКЧ-0207 наносят методом анодного электроосаждения на предварительно обезжиренные фосфатированные поверхности при напряжении 120-210 В и продолжительности осаждения 90-180 с. Полученные покрытия подвергают термообработке при 180°C в течение 30 минут. Покрытия на основе грунтовки ВКЧ-0207 характеризуются следующими противокоррозионными свойствами: стойкость покрытия в камере солевого тумана (5% раствор NaCl) - не менее 275 ч (~11 суток), водостойкость - 1000 ч, стойкость к статическому воздействию бензина и минерального масла - не менее 48 ч.

Согласно нашим данным, коррозионная стойкость покрытий, полученных из композиции на основе грунтовки ВКЧ-0207, в 3% растворе хлористого натрия составляет 14 суток.

Таким образом, основным недостатком известной композиции является недостаточно высокая коррозионная стойкость покрытий, причем не только по отношению к воде и раствору хлористого натрия, но и по отношению к бензину и минеральному маслу. Так как известная композиция характеризуется многокомпонентностью и высоким общим содержанием пигментов и наполнителей (мае. доля 4,66-5,29%), то это, как мы полагаем, приводит к снижению коррозионной стойкости за счет разрыхления структуры покрытий.

Кроме того, сложный состав композиции, а также необходимость ее фильтрования усложняет и удорожает процесс приготовления композиции. Использование токсичных пигментов (хромата стронция и силикохромата свинца) снижает экологическую безопасность композиции на основе грунтовки ВКЧ-0207, а нанесение покрытий только на фосфатированную поверхность требует дополнительной технологической операции.

Задачей изобретений является разработка композиции для получения покрытий анодным электроосаждением, ингредиентный состав которой обеспечил бы повышенную коррозионную стойкость (водо-, соле-, бензо- и маслостойкость) покрытий при удешевлении и упрощении получения композиций и технологического процесса нанесения покрытий. Достигается технический результат использованием только двух основных компонентов композиции: пленкообразователя - малеинизированного цисполибутадиенового каучука (лака КЧ-0125) и пигмента - красного железистоокисного пигмента.

Для решения поставленной задачи предложена композиция для получения покрытий анодным электроосаждением, включающая пленкообразователь малеинизированный цис-полибутадиеновый каучук (лак КЧ-0125), оксид металла, нейтрализатор - 25% водный раствор аммиака и воду, которая, согласно изобретению, в качестве оксида металла содержит красный железистоокисный пигмент, и компоненты берут при следующей массовой доле (в %):

Малеинизированный	
цис-полибутадиено-	
вый каучук (лак КЧ-0125)	16,30-17,66
Красный железистоокис-	
ный пигмент	1,25-2,03
Аммиак - 25%-ный	
водный раствор	1,10-1,19
Вода	Остальное

Наличие в композиции только двух основных компонентов - пленкообразователя и пигмента - позволяет легко скорректировать соотношение их скоростей осаждения в ванне. Нами установлено, что количественный состав предложенной композиции обеспечивает постоянное соотношение пленкообразователя и пигмента в ванне электроосаждения и в покрытии. В связи с этим, как мы полагаем, при получении покрытий из предлагаемой композиции происходит хемосорбционное взаимодействие между лаком КЧ-0125, содержащим карбоксильные группы, и пигментом основного характера - оксидом железа, что приводит к значительному повышению коррозионной стойкости покрытий на их основе.

Таким образом, нами показано, что сочетание двух известных компонентов - пленкообразователя лака КЧ-0125 и красного железистоокисного пигмента - приводит к неожиданному результату - резкому повышению качества покрытий на их основе. Так, в табл.1 представлены данные по коррозионной стойкости покрытий в 3% растворе хлористого натрия, полученных из композиций на основе различных пленкообразователей и красного железистоокисного пигмента.

Как видно из данных табл.1, такие известные пленкообразователи для электроосаждения как смола резидрол ВА-133 (1) и лак ВЭП-0179 (3) в сочетании с красным железистоокисным пигментом обеспечивают невысокие коррозионные свойства композиционных покрытий (6 и 7 суток соответственно). И только сочетание лака КЧ-0125 и красного железистоокисного пигмента

резко повышает коррозионную стойкость до 45 суток в 3% растворе хлористого натрия.

Таким образом, совокупность существенных признаков предложенной композиции является необходимой и достаточной для достижения обеспечиваемого изобретением технического результата - высокой коррозионной стойкости покрытий на ее основе.

Следует отметить, что минимальное количество компонентов в композиции и относительно небольшое содержание пигмента обеспечивает упрощение и удешевление приготовления композиции и получения покрытий на ее основе. Отсутствие токсичных пигментов повышает экологическую безопасность предложенной композиции, а нанесение покрытий на нефосфатированную поверхность не требует дополнительной технологической операции.

Характеристика используемых веществ.

В качестве малеинизированного цисполибутадиенового каучука (лака КЧ-0125) берут продукт малеинизации низкомолекулярного цисполибутадиенового каучука СКДН-Н с добавкой фенолформальдегидной смолы ФЛ-0142. Выпускается в виде раствора в диацетоновом, изопропиловом или этиловом спирте. Содержание нелетучих веществ составляет 64 ± 1 % (4, с.78).

Красный железистоокисный пигмент (ТУ 6-10-602-86) представляет собой оксид железа Fe_2O_3 (мас. доля не менее 93,5%). Порошок красного цвета. Нами был использован пигмент марки "К", предназначенный для лакокрасочных материалов.

Аммиак водный ГОСТ 3760-79

Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72

Методика определения коррозионной стойкости.

Водо-, соле-, бензо- и маслостойкость покрытий определяют методом погружения, при котором образцы выдерживают в жидкости в течение заданного времени (ГОСТ 9,403-80, метод А).

Для определения водостойкости образцы подвергаются статическому воздействию дистиллированной воды, солестойкости - 3% раствора хлористого натрия, бензостойкости - бензина АИ-93, маслостойкости - минерального масла.

Композицию готовят путем перемешивания пигмента с пленкообразователем с последующей нейтрализацией и разбавлением водой. Покрытия из композиции наносят методом анодного электроосаждения в режиме заданного напряжения при $U=80-160$ В, $\tau=1,5-3,0$ мин. Термообработку покрытий осуществляют при $t=180-185^\circ\text{C}$ в течение 30 ± 1 мин.

Пример конкретного выполнения.

Для приготовления композиции красный железистоокисный пигмент измельчают, например, в агатовой ступке. Берут 4,1 г растертого пигмента и 40,8 г лака КЧ-0125 и тщательно перемешивают до получения однородной массы. Далее смесь нейтрализуют 2,9 г 25% водного раствора аммиака. Затем приливают при постоянном перемешивании дистиллированную воду в два приема. Сначала вливают 75-100 г воды, а затем остальную воду до достижения общей массы композиции 250 г. Приготовленная композиция имеет следующий состав (мас. доля компонентов в %):

Лак КЧ-0125	16,32
Красный железисто-окисный пигмент	1,64
Аммиак – 25%-ный водный раствор	1,16
Вода	80,88

Полученную композицию заливают в ванну электроосаждения. Стальную пластину подготавливают традиционным для электроосаждения методом: обезжириванием, например, в растворе моющего средства, с последующим протравливанием, например, в растворе соляной кислоты с уротропином. Потом пластину тщательно промывают сначала водопроводной, а затем - дистиллированной водой. Подготовленный образец служит в качестве анода в ванне электроосаждения. Электроосаждение проводят при напряжении 100 В в течение 3 минут. Пластины с покрытием промывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, обдувают горячим воздухом до исчезновения капель и подвергают термоотверждению при температуре 180°C в течение 30 минут. Полученное покрытие имеет следующие антикоррозионные характеристики (табл.2, пример 4): водостойкость - не менее 1300 ч, солестойкость в 3% растворе NaCl - 45 суток, бензо- и маслостойкость - не менее 72 ч.

Аналогично примеру конкретного выполнения были получены композиции, содержащие компоненты в заявляемом диапазоне, а также композиции с за пределами содержанием ингредиентов (табл.2).

Установлено, что заявляемый количественный состав композиции выбран из условий, обеспечивающих получение покрытий с высокими противокоррозионными свойствами (табл.2, примеры 1-7).

При электроосаждении из композиций с за пределами содержаниями пигмента (примеры 8 и 9) получают покрытия с пониженной коррозионной стойкостью: так, например, их солестойкость составляет 21 и 22 суток соответственно, водостойкость - не менее 1100 часов, бензо- и маслостойкость - не менее 48 часов. При за пределами снижении содержания пигмента (пример 8) полученное покрытие обладает недостаточно изолирующими свойствами, а, следовательно, и антикоррозионными свойствами. При за пределами повышении содержания пигмента (пример 9) из-за недостатка пленкообразователя нарушается сплошность покрытия, что также снижает коррозионную стойкость покрытия.

При электроосаждении из композиции с за пределами значениями содержания пленкообразователя (примеры 10 и 11) также получают покрытия с пониженной коррозионной стойкостью: так, например, их солестойкость составляет 21 и 22 суток соответственно, водостойкость - не менее 1100 часов, бензо- и маслостойкость - не менее 48 часов. При содержании пленкообразователя ниже заявляемого предела (пример 10), т.е. в условиях недостаточного его количества в композиции, при формировании покрытия нарушается его сплошность, что и обуславливает низкую коррозионную стойкость. Верхний предел содержания пленкообразователя ограничен тем, что при увеличении его содержания в композиции

образуется необратимый осадок в виде смолы (пример 11).

Заявляемое количество нейтрализатора обеспечивает стабильность композиции, что способствует получению качественных покрытий. При содержании нейтрализатора ниже заявляемого предела часть смолы остается в виде нерастворимого, осадка, что не позволяет получать покрытия. Верхний предел содержания нейтрализатора ограничен тем, что при его

избытке протекают процессы омыления, которые также не позволяют получать покрытия.

Преимущества предложенной композиции по сравнению с известной состоят в следующем:

1. Количественный и качественный состав предложенной композиции обеспечивает получение покрытий с высокими антикоррозионными свойствами: солестойкость в 3% растворе NaCl составляет 26-45 суток, водостойкость - не менее 1200-1300 часов, бензо- и маслостойкость - не менее 60-72 часов. По сравнению с прототипом солестойкость покрытий повышается в 1,85-2,7 раза, водостойкость - в 1,1-1,3 раза, масло- и бензостойкость - в 1,25-1,5 раза, а по сравнению с лучшим техническим решением (аналог 2) - солестойкость возрастает в 1,1-1,8 раза, водостойкость - в 1,6-1,8 раза.

2. Минимальное количество компонентов в композиции и относительно небольшое содержание пигмента обеспечивает упрощение и удешевление приготовления композиции и получения покрытий на ее основе.

3. Предлагаемая композиция позволяет наносить покрытия на нефосфатированные поверхности, что упрощает и удешевляет процесс получения покрытий.

4. Отсутствие токсичных компонентов (пигментов) повышает экологическую безопасность предложенной композиции.

Достоинством предложенной композиции является ее стабильность и пригодность для электроосаждения в течение более одного месяца. Кроме того, установленное постоянное соотношение пигмента и пленкообразователя в ванне и в покрытии существенно упрощает корректировку композиции во время проведения технологического процесса получения покрытий.

Таблица 1

Композиция на основе пленкообразователя для электроосаждения	Коррозионная стойкость в 3 % растворе NaCl, сутки
ВА – 133	6
ВЭП – 0179	7
КЧ – 0125	45

Таблица 2

Состав композиции (массовая доля компонентов %)					Противокоррозионные свойства покрытий					
№ п/п	Пленкообразователь лак КЧ-0125	Пигмент Fe ₂ O ₃	Нейтрализатор 25% водный раствор амиака	Вода	Водостойкость, ч, не менее	Солестойкость в 3% растворе хлористого натрия, сутки	Стойкость по отношению к бензину, ч, не менее	Стойкость по отношению к минеральному маслу, ч, не менее	Стойкость в камере солевого тумана хлористого натрия, сутки	
									3%	5%
Согласно изобретению										
1	16,30	1,25	1,10	81,35	1200	29	60	60	—	—
2	17,66	1,25	1,19	79,90	1200	27	60	60	—	—
3	16,30	1,57	1,10	81,03	1300	40	72	72	—	—
4	16,32	1,64	1,16	80,88	1300	45	72	72	—	—
5	17,66	1,70	1,19	79,45	1300	42	72	72	—	—
6	16,30	2,03	1,10	80,57	1200	26	60	60	—	—
7	17,66	2,03	1,19	79,12	1200	31	60	60	—	—
Запредельные значения										
8	16,30	1,10	1,15	81,45	1100	21	48	48	—	—
9	16,30	2,20	1,17	80,33	1100	22	48	48	—	—
10	16,00	1,64	1,14	81,22	1100	21	48	48	—	—
11	17,80	1,64	1,19	79,37	1100	22	48	48	—	—
12	Прототип				1000	14	48	48	—	11
13	Аналог 1				1000	—	48	—	5 (с.58)	6
14	Аналог 2				720	25	—	—	25	—