



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009142601/05, 16.04.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.04.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

19.04.2007 EP 07106524.7**02.05.2007 US 60/927,371**(43) Дата публикации заявки: **27.05.2011** Бюл. № 15(45) Опубликовано: **20.02.2012** Бюл. № 5(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **WO 0055260 A1, 21.09.2000. WO 03022940**
A1, 20.03.2003. WO 0222745 A, 21.03.2003. WO
03072660 A, 04.09.2003. SU 621319 A3,
25.08.1978.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **19.11.2009**(86) Заявка РСТ:
EP 2008/054573 (16.04.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/128932 (30.10.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

БРАУН Виктория (GB),
ДЖЕКСОН Пол Энтони (GB),
РЕЙД Алистэр Джеймс (GB),
ГРИНВУД Петер Гарри Йохан (SE)

(73) Патентообладатель(и):

АКЦО НОБЕЛЬ КОАТИНГС
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)**(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК**

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции для покрытия, пригодной для покрытия металлической, предпочтительно стальной подложки, которая предназначена быть смонтированной и покрытой внешним покрытием. Композиция содержит порошок цинка и/или сплава цинка и золь модифицированного диоксида кремния. Золь модифицированного диоксида кремния содержит коллоидные частицы диоксида кремния, модифицированные 6-40 мас.%

одного или нескольких силановых соединений в расчете на объединенную сухую массу силанового соединения или соединений и коллоидных частиц диоксида кремния. Композицию получают добавлением силанового соединения или соединений к золю диоксида кремния со скоростью не более 20 молекул силана на 1 нм² поверхности коллоидных частиц диоксида кремния в час. Композиция для покрытия имеет длительный срок годности, хорошую стойкость к белой ржавчине и хорошие свойства пленки. 2 н. и 10

RU 2 4 4 2 8 1 1 C 2

RU 2 4 4 2 8 1 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09D 5/10 (2006.01)*C09D* 1/02 (2006.01)*C09D* 7/12 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009142601/05, 16.04.2008**(24) Effective date for property rights:
16.04.2008

Priority:

(30) Priority:

19.04.2007 EP 07106524.7**02.05.2007 US 60/927,371**(43) Application published: **27.05.2011 Bull. 15**(45) Date of publication: **20.02.2012 Bull. 5**(85) Commencement of national phase: **19.11.2009**

(86) PCT application:

EP 2008/054573 (16.04.2008)

(87) PCT publication:

WO 2008/128932 (30.10.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

BRAUN Viktorija (GB),**DZhEKSON Pol Ehntoni (GB),****REJD Alistehr Dzhejms (GB),****GRINVUD Peter Garri Jokhan (SE)**

(73) Proprietor(s):

**AKTsO NOBEL' KOATINGS INTERNEhShNL
B.V. (NL)**

(54) COMPOSITION FOR COATING METAL BASE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: the invention relates to compositions for coating suitable for coating a metal base (preferably a steel one), which will be installed and coated with external cover. The composition contains zinc powder and/or zinc alloy powder and colloid solution of modified silicone dioxide. The colloid solution of modified silicone dioxide contains colloid silicone dioxide particles, modified 6-40% mass of one or several silanated

compositions and colloid particles of silicone dioxide. The composition is produced by adding the silanated composition or compositions to colloid solution of the silicone dioxide at the rate below 20 silane molecules per 1 nm² of the silicon dioxide colloid particle surface per hour.

EFFECT: production of coating composition with considerable durability, good resistance to white rust and good film properties.

13 cl, 4 tbl, 1 ex

Данное изобретение относится к композиции для нанесения покрытия, которая может быть использована для покрытия металлических подложек, например стальных подложек. В частности оно относится к композициям для покрытия стальных полуфабрикатов, которые затем обрабатывают теплонапряженными процессами и наносят на них внешнее покрытие. Такие стальные полуфабрикаты используют в судостроении и для изготовления крупномасштабных структур, таких как нефтедобывающие платформы. Они включают стальные пластины, например, толщиной от 8 до 75 мм, брусья, балки и различные стальные профили, используемые как элементы жесткости. Наиболее важным теплонапряженным процессом является сварка: практически все стальные полуфабрикаты сваривают. Другими важными теплонапряженными процессами являются процессы резки, например, кислородно-топливная резка, плазменная резка или лазерная резка, и придание плавности обводов при нагреве, где сталь сгибают до нужной формы, пока она нагрета. Эти стальные изделия часто подвергаются воздействию погоды во время хранения и строительства, и их обычно покрывают покрытием, называемым "заводской грунтовкой" или "предконструкционным покрытием", чтобы избежать коррозии стали до того, как стальной конструкции, например, кораблю, дадут полное покрытие антикоррозионной краской. Это позволяет избежать проблемы необходимости повторного покрытия или удаления продуктов коррозии стали. На большинстве крупных верфей заводскую грунтовку наносят в качестве одной из нескольких обработок, проводимых на технологической линии, на которой сталь, например, предварительно нагревают, подвергают дробе- или пескоструйной очистке для удаления окалины и продуктов коррозии, наносят заводскую грунтовку и пропускают через сушильную кабину. Альтернативно заводская грунтовка может быть нанесена специализированной фирмой, занимающейся покрытиями, или поставщиком стали до того, как сталь будет доставлена на верфь или на другое место строительства.

Хотя основной задачей заводской грунтовки является обеспечение временной защиты от коррозии во время сооружения, для судостроителей предпочтительно, чтобы заводская грунтовка не нуждалась в удалении, но могла быть оставлена на стали во время и после изготовления. Таким образом, сталь, покрытая заводской грунтовкой, должна быть способной к сварке без удаления заводской грунтовки и быть способной к нанесению поверх ее защитных и антикоррозионных покрытий тех типов, которые обычно используют на кораблях и других стальных конструкциях с хорошей адгезией между грунтовкой и наносимым впоследствии покрытием. Покрытая заводской грунтовкой сталь должна предпочтительно быть свариваемой без сколько-нибудь значимого вредного влияния на качество сварки или на скорость процесса сварки, и должна быть достаточно стойкой к нагреву, чтобы заводская грунтовка сохраняла свои антикоррозионные свойства в областях, нагретых во время придания плавности обводам или во время сварки противоположащих поверхностей стали.

Имеющими успех на рынке доступными в настоящее время заводскими грунтовками являются несомые растворителями покрытия на основе предварительно гидролизированных тетраэтилортосиликатных связующих и порошка цинка. Такие покрытия содержат большую долю летучего органического растворителя, обычно около 650 г/л, для того чтобы стабилизировать связующее краски и дать возможность нанести продукт в виде тонкой пленки, обычно толщиной около 20 мкм. Выделение летучего органического растворителя может быть вредным для окружающей среды и регулируется законодательством во многих странах. Примеры заводских грунтовок,

которые не выделяют летучий органический растворитель или выделяют его в незначительном количестве, описаны в US-A 4888056 и JP-A-7-70476.

JP-A-06-200188 рассматривает заводские грунтовые покрытия и упоминает возможность использования связующего типа водной соли щелочного силиката.

5 Покрытия, включающие водный силикат щелочного металла и порошок цинка, предложены также в GB-A-1226360, GB-A-1007481, GB-A-997094, US-A-4230496 и JP-A-55-106271. Щелочные силикатные связующие для антикоррозионных покрытий упомянуты также в US-A-3522056, US-A-3629784, US-A-4162169 и US-A-4479824. В EP-10 A-295 834 упомянуты покрытия, содержащие смесь силиката щелочного металла с небольшим количеством коллоидного диоксида кремния, порошком Al_2O_3 в качестве наполнителя и порошком металла в качестве закалывающего агента. Хотя грунтовочные покрытия на основе водного щелочного силикатного связующего и порошка цинка могут дать достаточную защиту от коррозии и позволяют сваривать 15 покрытую ими поверхность металла, они вызывают проблемы, когда на них наносят наружное покрытие. Водные силикаты содержат большое количество катионов щелочного металла, требуемое для удержания силиката в растворе, и эти ионы еще присутствуют в покрытии после того, как оно высушено. Если грунтовочные 20 покрытия, имеющие такие большие количества ионов щелочного металла, покрывают сверху любым обычным органическим покрытием и затем погружают в воду, появляется пузырение (местное отслоение покрытия). Хотя это осложнение может быть уменьшено, если покрытие подвергают атмосферному воздействию вне помещения в течение некоторого времени после нанесения заводской грунтовки или 25 промывают до нанесения наружного покрытия, такие способы не совместимы с использованием на современных высокопроизводительных верфях.

Другим усовершенствованием является использование заводских грунтовок, содержащих связующее с водным золев диоксида кремния. Золев диоксида кремния 30 является стабильной дисперсией дискретных коллоидных частиц аморфного диоксида кремния в водном растворе. Золи диоксида кремния обычно являются стабильными при pH в интервале от примерно 7 до 11. При pH ниже чем примерно 7 отрицательный заряд частиц диоксида кремния является слишком низким для того, чтобы предотвратить агрегирование; при pH выше чем примерно 11 диоксид кремния 35 начинает растворяться. Отрицательный поверхностный заряд частиц диоксида кремния нейтрализуется растворимыми солями (щелочных металлов), которые образуют электрический двойной слой вокруг частиц.

Золев диоксида кремния отличается от связующих типа силикатных солей щелочных 40 металлов, обсужденных ранее, тем, что последние не содержат дискретных коллоидных частиц аморфного диоксида натрия, нейтрализованных ионами щелочных металлов. Вместо этого силикаты щелочных металлов являются продуктами реакции щелочного металла и силиката и образуют чистые прозрачные 45 растворы.

Золев диоксида кремния отличается от гидрогеля диоксида кремния в том, что его частицы диоксида кремния являются дискретными, тогда как частицы диоксида кремния в гидрогеле образуют сетку.

Водные золи диоксида кремния, имеющие очень низкое содержание щелочного 50 металла, доступны в продаже, но покрытия на основе обычно используемых крупных зольей, которые, как правило, больше 25 нм, обычно имеют очень плохую (начальную) прочность пленки в показателях адгезии, когезии, твердости и сопротивления истиранию и водостойкости. Эти плохие физические свойства покрытий делают их

подверженными повреждению во время транспортировки или дальнейшей обработки. Это влечет за собой требование существенного восстановления покрытия с привлечением больших затрат.

Предлагаемыми усовершенствованиями покрытий с золей диоксида кремния являются добавление несмешивающегося с водой органического амина (US-A-3320082), добавление водорастворимого акриламидного полимера (GB-A-1541022), добавление силиката щелочного металла или четвертичного аммония (GB-A-1485169) и добавление глинистых материалов и/или оксидов металлов, таких как Al_2O_3 , и бифосфата алюминия и/или этилсиликата алюминия (JP-A-55-100921). Однако такие покрытия не достигают физических свойств, подобных свойствам покрытий на основе силикатов щелочных металлов. Покрытия на основе обычно используемых золь крупного диоксида кремния, который в общем случае превышает 25 нм, показывают низкий уровень пузырения при нанесении внешнего покрытия/погружении. Хотя содержание водорастворимой соли и осмотическое давление являются низкими, пузырение все-таки может возникать, так как вследствие своих плохих физических свойств покрытия проявляют низкую сопротивляемость возникновению/росту пузырей.

В WO 00/055260, WO 00/055261, WO 02/022745, WO 02/022746 и WO 03/022940 описаны заводские грунтовки, включающие водный золь диоксида кремния, имеющий соотношение SiO_2/M_2O по меньшей мере 6:1, где М представляет сумму ионов щелочного металла и аммония. Заводская грунтовка по WO 03/022940 может даже содержать агент сочетания силана.

Эти покрытия, будучи единожды нанесенными, показывают быстрое развитие свойств пленки, таких как твердость, и отвержденные покрытия имеют хорошие физические свойства (например, хорошую сопротивляемость возникновению/росту пузырей при нанесении внешнего покрытия/погружении). Однако для этих известных композиций для покрытия срок годности ограничен несколькими часами. Для определенных композиций срок годности может быть удлинен путем использования золь диоксида кремния, модифицированных оксидом алюминия, более высокий уровень алюмооксидной модификации приводит к более длительному сроку годности.

Дополнительной проблемой, связанной с вышеописанными известными заводскими грунтовками, является их низкая стойкость к образованию белой ржавчины. Белая ржавчина представляет собой накопление на поверхностях с цинксодержащими покрытиями существенных объемов мягких, белых и пушистых, не обладающих защитным действием продуктов коррозии цинка, например, гидроксида цинка, карбоната цинка и/или гидроксикарбоната цинка.

Теперь было найдено, что композиция для покрытия с относительно продолжительным сроком годности, хорошей стойкостью к белой ржавчине и хорошими свойствами пленки может быть получена при использовании золь диоксида кремния, модифицированного 6-40 мас.% одного или нескольких силановых соединений.

Далее было найдено, что требуемая модификация может быть получена только если силановое соединение (соединения) добавляют к золю диоксида кремния со скоростью не более 20 молекул силана на 1 nm^2 поверхности коллоидного диоксида кремния в час.

Таким образом, настоящее изобретение относится к композиции для покрытия, пригодной для покрытия металлической, предпочтительно стальной подложки, которая предназначена для монтажа и покрытия внешним покрытием, где указанная

композиция включает (i) порошок цинка и/или сплава цинка и (ii) золь модифицированного диоксида кремния, включающий коллоидные частицы диоксида кремния, модифицированные 6-40 мас.% одного или нескольких силановых соединений в расчете на объединенную сухую массу силанового соединения (соединений) и коллоидных частиц диоксида кремния, и может быть получена добавлением указанных силановых соединений к золю диоксида кремния со скоростью не более 20 молекул силана на 1 нм² поверхности коллоидных частиц диоксида кремния в час.

Было найдено, что в модифицированном силаном золе диоксида кремния силановые группы ковалентно связаны с поверхностью коллоидных частиц диоксида кремния.

Приготовление модифицированного силаном золя диоксида кремния может быть осуществлено без вреда для окружающей среды или проблем для здоровья операторов процесса, имеющих дело с дисперсией.

Испытания при различных уровнях модификации силаном показали, что модификация золя диоксида кремния менее чем 6 мас.% силана не улучшает стойкость к белой ржавчине, в то время как использование более 40 мас.% силана практически невозможно.

В предпочтительном осуществлении золь диоксида кремния модифицируют по меньшей мере 8 мас.% более предпочтительно по меньшей мере 14 мас.% силанового соединения (соединений). Предпочтительным максимальным количеством силанового соединения для использования составляет 18 мас.%, так как при более высоких уровнях модификации силаном наблюдается ухудшение свойств пленки.

Скорость добавления силана предпочтительно составляет по меньшей мере 0,01, более предпочтительно по меньшей мере 0,1, еще более предпочтительно по меньшей мере 0,5 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1 молекулу силана на 1 нм² поверхности коллоидного диоксида кремния в час. Скорость добавления силана не превышает 20, предпочтительно не превышает 15, более предпочтительно не превышает 10, еще более предпочтительно не превышает 5, еще более предпочтительно не превышает 3 и наиболее предпочтительно не превышает 2 молекулы силана на 1 нм² поверхности коллоидного диоксида кремния в час. Предпочтительная скорость зависит от температуры, приложенной к золю диоксида кремния во время добавления (более высокая температура обеспечивает более быстрое добавление), и типа силанового соединения (легко гидролизуемые силаны, подобные метоксисиланам, обеспечивают более быстрое добавление, чем менее легко гидролизуемые силаны, подобные этоксисиланам).

Площадь поверхности коллоидных частиц диоксида кремния определяли методом титрования, описанным в G.W.Sears, Analytical Chemistry, vol. 28 (12), pp. 1981-1983 (1956).

Не привязываясь к теории, положительное влияние этого медленного добавления силана на получаемые в результате свойства модифицированного золя диоксида кремния возможно обусловлено пониженной способностью силанового соединения к самоконденсации и продуцированию частиц псевдозоля или гелей диоксида кремния, и, следовательно, повышенной способностью реагировать с поверхностью частиц золя.

Следует отметить, что WO 03/022940 также описывает присутствие силанового соединения в заводской грунтовке. Однако согласно этому документу силановое соединение просто добавляют к композиции для покрытия. Это не является медленным добавлением к золю диоксида кремния, которое требуется настоящим

изобретением.

Добавление силанового соединения (соединений) к золю диоксида кремния обычно занимает по меньшей мере 20 минут, предпочтительно по меньшей мере 30 минут. Оно предпочтительно занимает до 5 часов, более предпочтительно до 3 часов, наиболее предпочтительно до 2 часов.

После добавления силанового соединения (соединений) к коллоидному золю перемешивание предпочтительно продолжается от примерно 1 секунды до примерно 30 минут, предпочтительно от примерно 1 минуты до примерно 10 минут.

Добавление предпочтительно проводят непрерывно и при любой подходящей температуре в интервале 20-100°C, хотя температура выше 30°C является предпочтительной. Более предпочтительно эта температура находится в интервале 35-95°C, еще более предпочтительно 50-75°C и наиболее предпочтительно 60-70°C.

Непрерывное добавление силанового соединения (соединений) к золю диоксида кремния может быть особенно важным, когда готовят высококонцентрированные модифицированные силаном золи диоксида кремния, имеющие содержание диоксида кремния до примерно 80 мас.% в расчете на общую массу золя. Однако содержание диоксида кремния уместно составляет от примерно 20 до примерно 80, предпочтительно от примерно 25 до примерно 70, и наиболее предпочтительно от примерно 30 до примерно 60 мас.%.

Предпочтительно по меньшей мере 60, более предпочтительно по меньшей мере примерно 75, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% силанового соединения (соединений), присутствующего в модифицированном силане золе диоксида кремния, связано или соединено с поверхностью коллоидных частиц диоксида кремния, например, посредством ковалентной или водородной связи. Эта величина может быть определена ^{29}Si -ЯМР.

Предпочтительно силановое соединение (соединения) разбавляют перед смешением с золем диоксида кремния, предпочтительно водой при температуре до 80°C, чтобы образовать премикс силанового соединения (силановых соединений) с водой. Этот премикс силанового соединения (соединений) и воды может также упоминаться как предварительно гидролизованный силан. Силановое соединение (силановые соединения) обычно разбавляют водой в массовом соотношении от примерно 1:8 до примерно 8:1, предпочтительно от примерно 3:1 до примерно 1:3, и наиболее предпочтительно от примерно 1,5:1 до примерно 1:1,5. Получаемый в результате раствор силан-вода является практически прозрачным и стабильным, и легко смешивается с коллоидными частицами диоксида кремния. Под "стабильными" подразумеваются стабильные соединения, смесь или дисперсия, которые практически не образуют гель или не дают осадка в течение периода предпочтительно, по меньшей мере, около 2 месяцев, более предпочтительно, по меньшей мере, около 4 месяцев и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, около 5 месяцев при нормальном хранении при комнатной температуре, т.е. при температуре от примерно 15 до примерно 35°C. Модифицированный силаном золь диоксида кремния и композиция для покрытия на основе такого золя также являются стабильными как таковые. Модифицированный силаном золь диоксида кремния предпочтительно имеет срок хранения, по меньшей мере, 6 месяцев, идеально, по меньшей мере, 12 месяцев.

Коллоидные частицы диоксида кремния, присутствующие в золе диоксида кремния, который используют для приготовления модифицированного силаном золя диоксида кремния, могут быть получены, например, из осажденного диоксида кремния,

микронизированного диоксида кремния (пыль диоксида кремния), пирогенного диоксида кремния (возогнаный диоксид кремния), или из гелей диоксида кремния достаточной чистоты, и их смесей. Модифицированный силаном золь диоксида кремния и золь диоксида кремния, использованный для приготовления модифицированного силаном золя диоксида кремния могут содержать другие элементы, такие как амины, алюминий и/или бор. Эти элементы могут присутствовать в или на коллоидных частицах диоксида кремния и/или в сплошной фазе, т.е. в дисперсионной жидкости. Модифицированные бором золи диоксида кремния описаны, например, в US 2630410. Модифицированные оксидом алюминия частицы диоксида кремния имеют приемлемо содержание Al_2O_3 от примерно 0,05 до примерно 3 мас.%, предпочтительно от примерно 0,1 до примерно 2 мас.%. В модифицированных оксидом алюминия золях поверхность коллоидных частиц диоксида кремния модифицирована алюминатом натрия, связанным с частицами. Процедура приготовления модифицированного оксидом алюминия золя диоксида кремния дополнительно описана, например, в K.Ralph Iler, *The Chemistry of Silica*, pp. 407-409, John Wiley & Sons (1979) и в US 5368833.

Коллоидные частицы диоксида кремния, присутствующие в золе диоксида кремния, который используют для приготовления модифицированного силаном золя диоксида кремния, имеют приемлемо средний диаметр частиц ниже 100 нм, в частности в интервале от примерно 3 до примерно 22 нм, предпочтительно от примерно 3 до примерно 15 нм, и наиболее предпочтительно от примерно 5 до примерно 12 нм, как определено из измерений удельной площади поверхности с использованием метода титрования, описанного Sears (ссылку см. выше), до модификации силаном. Коллоидные частицы диоксида кремния до модификации силаном приемлемо имеют площадь поверхности от примерно 20 до примерно 1500, предпочтительно от примерно 50 до примерно 900, более предпочтительно от примерно 70 до примерно 600 м²/г и наиболее предпочтительно от примерно 200 до примерно 500 м²/г. Коллоидные частицы диоксида кремния предпочтительно имеют узкое распределение размеров частиц, т.е. низкое относительное стандартное отклонение от среднего размера частицы. Это относительное стандартное отклонение представляет собой отношение стандартного отклонения к среднему размеру частиц в числах. Относительное стандартное отклонение имеет значение предпочтительно ниже чем примерно 60% в числах, более предпочтительно ниже чем примерно 30% в числах и наиболее предпочтительно ниже чем примерно 15% в числах.

Коллоидные частицы диоксида кремния, присутствующие в золе диоксида кремния, который используют для приготовления модифицированного силаном золя диоксида кремния, являются приемлемо диспергированными в водной жидкости предпочтительно в присутствии стабилизирующих катионов, происходящих, например, от гидроксидов натрия, калия или лития, гидроксида четвертичного аммония или водорастворимых органических аминов, таких как алканоламин, или их смесей, так, чтобы образовать водный золь диоксида кремния. Предпочтительно используют водные золи диоксида кремния без каких-либо дополнительных растворителей. Предпочтительно коллоидные частицы диоксида кремния являются заряженными отрицательно. Содержание диоксида кремния в золе приемлемо составляет от примерно 20 до примерно 80, предпочтительно от примерно 25 до примерно 70 и наиболее предпочтительно от примерно 30 до примерно 60 мас.%. Величина pH золя диоксида кремния до модификации силаном предпочтительно составляет, по меньшей мере, около 7, более предпочтительно по меньшей мере

около 7,5, и предпочтительно меньше 11, более предпочтительно меньше чем примерно 10,5. Однако для золь диоксида кремния, модифицированных оксидом алюминия, pH приемлемо составляет от примерно 1 до примерно 12, предпочтительно от примерно 3,5 до примерно 11.

Золь диоксида кремния имеет низкий уровень агломерации. Это может быть определено установлением S-показателя золя. S-показатель может быть измерен и рассчитан, как описано Iler and Dalton в J. Phys. Chem., vol. 60 (1956), 955-975. Содержание диоксида кремния, объем диспергированной фазы, плотность и вязкость золя диоксида кремния влияют на S-показатель. Низкий S-показатель может рассматриваться как указывающий на высокую степень агрегации частиц или межчастичного притяжения. Золь диоксида кремния, использованный для приготовления композиции для покрытия согласно настоящему изобретению, может иметь S-показатель 20-100%, предпочтительно 30-90%, еще более предпочтительно 50-85%.

Подходящие силановые соединения для приготовления модифицированного силаном золя диоксида кремния включают трис-(триметоксисилан), октилтриэтоксисилан, метилтриэтоксисилан, метилтриметоксисилан; изоцианатсиланы, такие как трис-[3-(метоксисилил)пропил]изоцианурат; гамма-меркапто-пропилтриметоксисилан, бис-[3-триэтоксисилил]пропил]полисульфид, бета-(3,4-эпоксициклогексил)этил-триметоксисилан; силаны, содержащие эпокси группу (эпоксисилан), глицидоксигруппу и/или глицидоксипропильную группу, такие как гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан, гамма-глицидоксипропилтриэтоксисилан, гамма-глицидоксипропилметилдиэтоксисилан, (3-глицидоксипропил)три-метоксисилан, (3-глицидоксипропил)гексилтриметоксисилан, бета-(3,4-эпоксициклогексил)этилтриэтоксисилан; силаны, содержащие винильную группу, такие как винилтриэтоксисилан, винилтриметоксисилан, винил-трис-(2-метокси-этокси)силан, винилметилдиметоксисилан, винилтриизопропоксисилан; гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, гамма-метакрилоксипропилтриизопропоксисилан, гамма-метакрилоксипропилтриэтоксисилан, октилтриметилоксисилан, этилтриметоксисилан, пропилтриэтоксисилан, фенилтриметоксисилан, 3-меркаптопроилтриметоксисилан, циклогексилтриметоксисилан, циклогексилтриэтоксисилан, диметилдиметилоксисилан, 3-трихлорпропилтриметоксисилан, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, 1-бутилтриэтоксисилан, триметилэтоксисилан, фенилдиметилэтоксисилан, гексаметилдисилоксан, триметилсилилхлорид, винилметоксисилан, гексаметилдисилизан и их смеси. US 4927749 описывает дополнительно пригодные силановые соединения, которые могут быть использованы в настоящем изобретении. Наиболее предпочтительными силановыми соединениями, однако, являются эпоксисиланы и силаны, содержащие глицидоксид или глицидоксипропильную группу, в частности гамма-глицидоксипропилтриэтоксисилан и/или гамма-глицидоксипропилметилдиэтоксисилан.

Модифицированный силаном золь диоксида кремния, присутствующий в композиции для покрытия согласно настоящему изобретению, имеет мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ по меньшей мере 6:1, более предпочтительно по меньшей мере 10:1, еще более предпочтительно по меньшей мере 25:1, наиболее предпочтительно по меньшей мере 40:1, и может иметь мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 200:1 или более, где M представляет сумму ионов щелочного металла и аммония. Далее, можно использовать смесь двух или более золь диоксида кремния,

имеющих разные молярные соотношения $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Смесь предпочтительно имеет молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ по меньшей мере 6:1, более предпочтительно по меньшей мере 10:1, еще более предпочтительно по меньшей мере 25:1, наиболее предпочтительно по меньшей мере 40:1. Золь может быть стабилизирован щелочными соединениями, такими как гидроксид натрия, калия или лития, гидроксидом четвертичного аммония или водорастворимыми органическими аминами, такими как алканоламин.

В дополнение к модифицированному силаном золью диоксида кремния композиция для покрытия согласно настоящему изобретению может содержать немодифицированный золь диоксида кремния или модифицированный оксидом алюминия золь диоксида кремния. Однако количество немодифицированного золя диоксида кремния должно быть достаточно низким для того, чтобы сохранить подходящий срок годности и низкое образование белой ржавчины. Дополнительно или альтернативно композиция для покрытия может содержать незначительное количество силиката щелочного металла, такого как силикат лития, силикат натрия/лития или силикат калия, силикат аммония или силикат четвертичного аммония. Другие примеры подходящих компаундов или смесей золь/силикат можно найти в US 4902442. Добавка силиката щелочного металла или аммония может улучшить начальные пленкообразующие свойства композиции для покрытия, но количество силиката щелочного металла должно быть достаточно низким для того, чтобы иметь $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ связующего золя по меньшей мере 6:1, предпочтительно по меньшей мере 8:1, более предпочтительно выше 15:1, еще более предпочтительно выше 25:1 и наиболее предпочтительно выше 40:1. Для целей настоящего применения незначительное количество силиката щелочного металла означает, что массовое отношение силиката щелочного металла к модифицированному силаном золью диоксида кремния в композиции составляет менее чем 0,5 предпочтительно меньше 0,25, более предпочтительно меньше 0,1.

Композиция для покрытия согласно настоящему изобретению может также содержать растворенную или диспергированную органическую смолу. Органической смолой предпочтительно является латекс, например, латекс стирол-бутадиенового сополимера, латекс стирол-акрилового сополимера, латекс сополимера винилацетат-этилен, поливинилбутиральная дисперсия, дисперсия силикон/силоксан или дисперсия латекса на акриловой основе. Примеры подходящих латексных дисперсий, которые могут быть использованы, включают XZ 94770 и XZ 94755 (оба от Dow Chemicals), Airflex® 500, Airflex® EP3333 DEV, Airflex® CEF 52 и Flexcyl® SAF34 (все от Air Products), Primal® E-330DF и Primal® MV23 LO (оба от Rohm and Haas), и Silres® MP42E, Silres® M50E и SML 43164 (все от Wacker Chemicals). Водорастворимые полимеры, такие как акриламидные полимеры, могут быть использованы, но являются менее предпочтительными. Органическая смола может присутствовать в композиции для покрытия в количестве, не большем чем 30 мас.%, более предпочтительно 2-15 мас.% в расчете на содержание твердых пленкообразующих компонентов. Содержание твердых пленкообразующих компонентов включает сухую органическую смолу и сухой золь диоксида кремния; оно не включает пигменты, такие как порошок Zn или сплава Zn. Более высокие количества органической смолы могут вызвать пористость сварки во время последующей сварки. Было найдено, что добавление органической смолы улучшает адгезию/когезию отвержденного покрытия по измерению испытанием методом решетчатого надреза.

Композиция для покрытия согласно настоящему изобретению дополнительно

включает порошок цинка и/или цинкового сплава.

Подходящий порошок цинка предпочтительно имеет объемный средний размер частиц от 2 до 12 микрон, и наиболее предпочтительно таким порошком цинка является продукт, доступный в продаже как цинковая пыль, имеющая средний размер частиц 2-8 микрон. Цинк защищает сталь по гальваническому механизму и может также образовать защитный слой продуктов коррозии цинка, улучшающий коррозионную защиту, обеспечиваемую покрытием. Весь цинк или часть цинка может быть заменена цинковым сплавом.

Количество порошка цинка и/или цинкового сплава в покрытии обычно составляет, по меньшей мере, 10% и может составлять до 90% от объема покрытия в расчете на сухую пленку. Порошок цинка и/или сплава может составлять практически все содержание пигмента в покрытии или может, например, включать до 70%, например, от 25 до 55% от объема покрытия в расчете на сухую пленку, с покрытием, содержащим также добавочный ингибитор коррозии, например, молибдат, фосфат, вольфрамат или ванадат, как описано в US 5.246.488, сверхмелкий диоксид титана, как подробно описано в KR 8101300, и/или наполнитель, такой как диоксид кремния, обожженная глина, силикат алюминия, тальк, бариты, слюдяной оксид железа, электропроводящие наполнители (например, феррофос) или слюда. Количество порошка цинка и/или сплава в покрытии предпочтительно находится между 35 и 80 мас.%, более предпочтительно составляет 40-50 мас.% в расчете на общую массу композиции для покрытия.

Содержание твердых в композиции для покрытия обычно составляет по меньшей мере 15 об.% и предпочтительно находится в интервале от 15 до 40%, более предпочтительно в интервале от 20 до 35 об.%. Объемное содержание твердых представляет собой теоретическую величину, рассчитанную по всем твердым компонентам, присутствующим в композиции для покрытия. Композиция для покрытия предпочтительно имеет такую вязкость, что она может быть легко нанесена обычными аппликаторами для нанесения покрытий, такими как распылительные аппликаторы, в особенности безвоздушные распылительные аппликаторы или распылительные аппликаторы большого объема и низкого давления, чтобы получить покрытие, имеющее толщину сухой пленки меньше чем 40 микрон, предпочтительно между 12 и 25-30 микрон.

Предпочтительно композиция для покрытия согласно изобретению имеет pH в интервале от 8 до 11,5, более предпочтительно в интервале от 9 до 11. Хотя мы не желаем быть связанными какой-либо теорией, объясняющей влияние pH на свойства пленки, по-видимому, повышенный pH приводит в результате к увеличенному количеству ионов диоксида кремния и/или ионов силиката в растворе. Это, как кажется, имеет возможность вызвать *in situ* упрочнение геля после нанесения композиции для покрытия. Дополнительно корректировка pH может иметь небольшой эффект удлинения срока годности. Когда используют имеющийся в продаже золь диоксида кремния, может быть выбран золь с высоким pH и/или pH золя может быть скорректирован. Значение pH может быть скорректировано, например, добавлением разбавленной серной кислоты или разбавленного гидроксида натрия, или добавлением влияющих на срок годности наполнителей, таких как диметиламиноэтанол (ДМАЭ). Например, имеющиеся в продаже 22 нм золи диоксида кремния обычно имеют pH примерно 8,5-9. Повышение pH этих золь до 10-11 заметно улучшает скорость развития свойств покрытия.

Необязательно, композиция для покрытия может включать дополнительные

добавки, хорошо известные специалистам, например, тиксотропы и/или регулирующие реологию агенты (органоглины, ксантановая смола, целлюлозные загустители, полиэфир мочевины, полиуретаны, (пирогенный) диоксид кремния, акриловые соединения, и т.д.), антивспениватели (в особенности, когда присутствуют латексные модификаторы) и, необязательно, дополнительные удлинители срока годности, такие как хроматы (например, дихромат натрия) или третичные амины (например, триэтиламин или диметиламиноэтанол). Предпочтительные тиксотропы и регулирующие реологию агенты включают Bentone® EW (от Elementis), который является силикатом натрий-магния (органоглина), Bentilite® WH (от Rockwood), который является водным силикатом алюминия, Laponite RD (от Rockwood), который является водным силикатом натрий-магний-лития, HDK® N20 (от Wacker Chemie), который является пирогенным диоксидом кремния, и Rheolate® 425 (от Elementis), который является патентованной акриловой дисперсией в воде. Предпочтительные антивспениватели включают Foamaster® NDW (от Cognis), Tego Foamex 88 (от Tego Chemie), и Dapro® 1760 (от Elementis). Было найдено, что другие соединения, которые могут быть представлены в композиции для покрытия по другим причинам, также могут действовать как вспомогательные удлинители срока годности. Например, добавление молибденовых белых антикоррозионных пигментов может привести к небольшому удлинению срока годности. Предпочтительными вспомогательными удлинителями срока годности являются третичные амины, которые предлагают альтернативу без использования хроматов для увеличения продолжительности срока годности.

Предпочтительно объемная концентрация пигмента (ОКП) в композиции для покрытия находится между 40 и 75%. Композиции для покрытия, включающие золь диоксида кремния с большим средним размером частиц, требуют более низкой ОКП, чем композиции для покрытия, включающие золь диоксида кремния с более низким средним размером частиц. При ОКП выше 75% свойства пленки ухудшаются, а ниже 40% имеется недостаток цинка для обеспечения долгосрочной (т.е. по меньшей мере 6 месяцев) защиты от коррозии. Объемная концентрация пигмента (ОКП) представляет собой объемное процентное содержание пигмента в сухой пленке краски. В контексте данного описания пигмент определен как любой твердый компонент, отличный от пленкообразующих компонентов. Золь диоксида кремния и органическая смола рассматриваются как пленкообразующие компоненты. Критическая объемная концентрация пигмента (КОКП) обычно определяется как объемная концентрация пигмента, при которой имеется точно достаточно связующего для того, чтобы обеспечить полностью адсорбированный слой связующего на поверхностях пигмента и заполнить все пустоты между частицами в плотно упакованной системе. Критическая объемная концентрация пигмента может быть определена путем смачивания сухого пигмента точно достаточным количеством льняного масла для образования слипшейся массы. Этот метод дает показатель, известный как "адсорбция масла", из которого может быть рассчитана критическая объемная концентрация пигмента. Метод определения адсорбции масла описан в британском стандарте 3483 (BS3483).

Композиция для покрытия согласно изобретению может быть поставлена в виде системы из двух (или более) упаковок, где содержимое двух (или более) упаковок тщательно перемешивают перед нанесением покрытия. Первая упаковка может содержать золь диоксида кремния и, необязательно, органическую смолу, а порошок цинка и/или сплава присутствует во второй упаковке в сухом виде. Это предотвращает

взаимодействие порошка цинка и/или сплава с водой во время хранения.

Возможно также готовить композицию для покрытия непосредственно перед ее нанесением, например, добавляя и тщательно перемешивая все ингредиенты композиции для покрытия незадолго до нанесения. Такой способ может также

называться онлайн-вым смешением компонентов композиции для покрытия. Развитие свойств пленки нанесенного слоя композиции для покрытия может быть ускорено процессом постобработки (обработки после нанесения покрытия), при котором подложка может быть обработана раствором, который повышает прочность пленки покрытия. В этом случае предпочтительным способом является следующий: металлическую подложку грунтуют композицией для покрытия согласно изобретению, и после того, как грунтовое покрытие высохнет до такой степени, что будет сухим наощупь, обрабатывают повышающим прочность пленки раствором. Таким раствором, который повышает прочность пленки грунтового покрытия, может в общем случае быть водный раствор неорганической соли или раствор вещества, имеющего реакционно-способные кремнийсодержащие группы.

Количество улучшающего прочность пленки раствора, необязательно наносимого на грунтовое покрытие, обычно находится в интервале 0,005-0,2, предпочтительно 0,01-0,08 литров на квадратный метр покрытой грунтовкой поверхности (л/м^2) для покрытий, нанесенных при стандартной толщине сухой пленки (15-20 мкм). Такое количество раствора может быть удобно нанесено распылением. Излишне говорить, что концентрация или объем раствора для постобработки должны быть увеличены, если нанесено слишком много покрытия, т.е. толщина пленки >20 мкм.

Когда необязательно наносимым улучшающим прочность пленки раствором является водный раствор неорганической соли, он обычно имеет концентрацию по меньшей мере 0,01М и предпочтительно по меньшей мере 0,03М. Концентрация раствора неорганической соли может достигать 0,5М или 1М, или даже более. Неорганической солью может быть соль одновалентного катиона, такого как щелочной металл или соль аммония, двухвалентного катиона, такого как цинк, магний, кальций, медь (II) или железо (II), трехвалентного катиона, такого как алюминий или церий (III), четырехвалентного катиона, такого как церий (IV), и одновалентного аниона, такого как галогенид, например, фторид, хлорид или бромид, или нитрат, или поливалентного аниона, такого как сульфат или фосфат. Могут быть использованы также смеси вышеупомянутых солей. Примерами растворов неорганической соли, которые были найдены эффективными, являются сульфат магния, сульфат цинка, сульфат калия, сульфат алюминия, сульфат железа, сульфат церия (IV), сульфат меди, хлорид натрия и хлорид калия, хотя хлориды могут не быть предпочтительными из-за их склонности промотировать коррозию стальной подложки. Предпочтительным является использование сульфата цинка или сульфата алюминия. Концентрация раствора неорганической соли в массовых величинах предпочтительно находится в интервале 0,5-20 мас. %.

Когда необязательно наносимым улучшающим прочность пленки раствором является водный раствор вещества, имеющего реакционноспособные кремнийсодержащие группы, он может быть кремнеземом, имеющим активные кремнийсодержащие группы. Повышающим прочность пленки раствором может быть раствор силиката щелочного металла, например, раствор силиката калия, или силиката лития, или силиката аммония, или им может быть силиконат щелочного металла, например, раствор алкилсиликоната. Предпочтительная концентрация

такого раствора находится в интервале 0,5-20 мас. %.

Развитие свойств пленки нанесенного слоя композиции для покрытия альтернативно может быть ускорено погружением необязательно постобработанной подложки с нанесенным покрытием в воду или кондиционированием необязательно

постобработанной подложки с нанесенным покрытием в атмосфере с относительной влажностью по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 80%. Предпочтительно металлическую подложку покрывают грунтовкой с композицией для покрытия согласно изобретению и после того, как покрытие высохло до такой степени, что оно является сухим наощупь, погружают в воду или, альтернативно, выдерживают в атмосфере с относительной влажностью по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 50%. Альтернативно металлическую подложку покрывают грунтовкой с композицией покрытия согласно изобретению и, после того, как грунтовочное покрытие высушено до такой степени, что является сухим наощупь, его вначале обрабатывают упрочняющим пленку раствором, а затем погружают в воду, или, альтернативно, выдерживают в атмосфере с относительной влажностью по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 50%.

Когда быстрое развитие свойств пленки не является поставленной задачей, можно позволить непрошедшему постобработке покрытию сохнуть при низкой относительной влажности, например, при относительной влажности между 25% и 50%. Развитие свойств покрытия будет протекать не так быстро, но в конце концов достигаются хорошие свойства покрытия.

Композиции для покрытия согласно настоящему изобретению имеют хорошие характеристики для нанесения поверхностных покрытий, включая случаи, когда они подвергались воздействию непогоды, в интервале свойств эпоксидных грунтовок.

Примеры

Композиции для покрытий согласно настоящему изобретению готовили следующим образом.

На первой стадии готовили предварительно гидролизованный силан путем добавления 1000 г Siluquest A-187 (глицидооксисодержащий эпоксисилан от GE Silicones) к примерно 50-70 г остатка предварительно гидролизованного силана в 3 л химическом стакане. Добавляли 1000 г деионизированной воды при умеренном перемешивании. Это перемешивание продолжали в течение примерно 1 часа. Получали прозрачную смесь предварительно гидролизованного силана. Во время гидролиза силана выделялось тепло, приводя к повышению температуры примерно на 5-10°C. Температуру премикса поддерживали ниже 35°C, чтобы предотвратить самоконденсацию силана. Эта самоконденсация может наблюдаться как увеличение мутности. Показатель pH премикса был нейтральным, т.е. около 7. Обычно премикс был стабилен в течение пары месяцев.

На следующей стадии готовили модифицированный золь диоксида кремния путем нагрева 5000 г Bundzil 30/360 (немодифицированный 7 нм золь диоксида кремния от Akzo Nobel (Ekka Chemicals)) до 60°C в 5 л стеклянном реакторе. Премикс добавляли к золю при хорошем перемешивании со скоростью 2,2 молекулы/нм²/ч, количество премикса - в зависимости от желаемой степени модификации силаном. После того, как добавление заканчивали, смесь выливали в 5 л пластиковый барабан и оставляли охлаждаться до комнатной температуры (около 30 минут).

Общее количество силана, добавленного к золю диоксида кремния, варьировали между 2 и 20 мас. % силана на золь диоксида кремния, в расчете на массу сухого вещества.

Во время реакции силана с золев рН возрастает примерно на 0,5 единицы. Могло наблюдаться быстрое снижение удельной площади поверхности золя (измеренной методом титрования, описанным в G.W.Sears, Analytical Chemistry, vol. 28 (12), pp. 1981-1983 (1956)), указывая на реакцию силана с силанольными поверхностными группами золя.

Полученный в результате модифицированный силаном золь диоксида кремния соединяли с другими ингредиентами покрытия, чтобы получить следующую композицию для покрытия:

Вещество	% масс.
Модифицированный силаном золь диоксида кремния (30 мас.% золь)	27,60
Bentonite ® EW (бентонитовая глина от Elementis)	0,35
Вода	14,60
Противовспениватель	0,10
XZ 94770® (стирол-бутадиеновый органический латекс с 50 об.% твердых веществ, от Dow Chemicals)	1,69
Molywhite® 212 (молибдат кальций-цинка, антикоррозионный пигмент с размером частиц 4,1 мкм, от Shenwin Williams)	6,12
Huber 20000C® (прокаленный алюмосиликат)	1,14
Цинковая пыль (порошок металла, средний размер частиц 7 мкм, от Trident Alloys)	28,35

Для того чтобы измерить срок годности композиций для покрытия с разным содержанием силанового модификатора, композиции для покрытий наносили на стальные подложки и хранили при 23°C и относительной влажности 80%. Были использованы различные промежутки времени между смешением ингредиентов и нанесением на подложку. Спустя 24 часа после нанесения покрытия испытывали на их абразивостойкость (тест West Double Rub, двойная протирка по West'y, WDR).

При испытании West Double Rub поверхность с нанесенным покрытием смачивали парой капель воды и затем терли ватным тампоном, используя легкое давление. Один проход взад и вперед является двойной протиркой. Результаты выражены как число двойных протирок до удаления покрытия. Если покрытие выдерживает 100 двойных протирок, конечную толщину сухой пленки (dft) сравнивают с начальной величиной. Если конечная толщина сухой пленки снизилась более чем на 25%, результат выражают как >100. Если конечная толщина сухой пленки снизилась менее чем на 25%, результат выражают как >>100.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Две композиции были использованы для контроля: (i) композиция, включающая такой же золь диоксида кремния, но без модификации силана, и (ii) композиция согласно WO 03/022940, в которой Siluquest A-187 (в количестве, эквивалентном 14% модификации силана) был просто добавлен за менее чем одну минуту (скорость добавления примерно 60-100 молекул силана/нм²/ч) к смеси немодифицированного золя диоксида кремния, Bentone® EW и латекса XZ94770 при использовании низкой скорости перемешивания, после чего смесь оставляли выстаиваться в течение 24 часов до смешения с другими соединениями. Последняя операция дает в результате золь с явным помутнением (вероятно объясняемым самоконденсацией силана или мостиковым образованием хлопьев частиц золя).

Таблица 1 WDR, 24 часа после нанесения						
% силана	Время между смешением и нанесением на подложку					
	свежий	1 ч	3 ч	4 ч	6 ч	24 ч
0 (сравнительный)	7	н.о.*	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
8	>100	>100	>100	>100	>100	>100

10	>100	>100	>100	>100	>100	>100
12	>100	>100	>100	>100	>100	>100
14	>100	>100	>100	>100	>100	>100
14 (добавлено без модификации, сравнительный)	>100	70	60	69	н.о.	н.о.
* н.о. - не определяли, так как композиция для покрытия загустела до такой степени, что сделала невозможные ее нанесение на поверхность						

Эти результаты показывают, что композиции для покрытий согласно изобретению имеют срок годности больше 24 часов и показывают хорошие свойства пленки.

Контрольная композиция без силана и контрольная композиция, в которой силан был добавлен очень быстро, имеют значительно более короткий срок годности.

Контрольная композиция, в которой 14% силана было добавлено быстро, была подвергнута таким же испытаниям спустя 2 и 4 недели после добавления силана для того, чтобы увидеть будут ли свойства улучшаться при хранении (вследствие медленной реакции силана с поверхностью золя). Результаты показывают, однако, что произошло обратное: золь становился менее стабильным во время хранения, как показано ниже в таблице 2.

Таблица 2 WDR, 24 часа после нанесения контрольной композиции, в которой 14% силана было быстро добавлено к золю диоксида кремния					
	Время между смешением и нанесением на подложку				
	свежий	1 ч	2 ч	4 ч	6 ч
Неделя 2	43	90	52	41	н.о.*
Неделя 4	6	8	5	4	н.о.*
* н.о. - не определяли, так как композиция для покрытия загустела до такой степени, что сделала невозможные ее нанесение на поверхность					

Стойкость к белой ржавчине определяли в экстремальных условиях, выдерживая подложки с нанесенным покрытием в течение 24 часов в конденсационной камере под углом 45° над водяной баней при 45°C. Во время этого испытания водяной пар конденсируется на подложке с покрытием, и сконденсировавшаяся вода соскальзывает по подложке обратно в водяную баню.

Спустя 24 часа подложки с покрытием обычно проверяют на образование белой ржавчины. Уровень белой ржавчины относится к проценту площади области, покрытой белой ржавчиной. Результаты представлены в таблице 3. Подложку, покрытую покрытием, содержащим немодифицированный золь диоксида кремния, использовали в качестве контроля.

Таблица 3 Стойкость к белой ржавчине	
Силан (мас.%)	Уровень белой ржавчины (%)
0	50-75
2*	50
8	10
10	10
12	5
14	1
20	<0,1
* - сравнительный	

Эта таблица показывает, что композиции согласно настоящему изобретению показывают улучшенную стойкость к белой ржавчине. Самые лучшие результаты были получены с золями диоксида кремния, модифицированными 14-20 мас.%

силанового соединения. Даже после выдержки вне помещения в течение 5 месяцев на этих покрытиях не наблюдали белую ржавчину.

Композиция для покрытия, содержащая золь диоксида кремния, модифицированный 20 мас.% силанового соединения, была, однако, подвержена образованию красной ржавчины, очевидно вследствие того, что покрывающая композиция отставала от подложки из-за ухудшенных свойств пленки.

Формула изобретения

1. Композиция для покрытия, пригодная для покрытия металлической, предпочтительно стальной подложки, которая предназначена для монтажа и покрытия внешним покрытием, где указанная композиция содержит (i) порошок цинка и/или сплава цинка и (ii) золь модифицированного диоксида кремния, содержащий коллоидные частицы диоксида кремния, модифицированные 6-40% масс. одного или нескольких силановых соединений в расчете на объединенную сухую массу силанового соединения (соединений) и коллоидных частиц диоксида кремния, и может быть получена добавлением указанных силановых соединений к золю диоксида кремния со скоростью не более 20 молекул силана на 1 nm^2 поверхности коллоидных частиц диоксида кремния в час.

2. Композиция для покрытия по п.1, в которой силановое соединение (соединения) добавляют к золю диоксида кремния со скоростью не более 5 молекул силана на 1 nm^2 поверхности коллоидных частиц диоксида кремния в час.

3. Композиция для покрытия по п.1 или 2, в которой силановое соединение (соединения) добавляют к золю диоксида кремния при температуре по меньшей мере 50°C .

4. Композиция для покрытия по п.1 или 2, в которой золь диоксида кремния модифицирован 8-18 мас.% одного или нескольких силановых соединений.

5. Композиция для покрытия по п.1, в которой по меньшей мере 60 мас.% силановых соединений, присутствующих в золе диоксида кремния, связано или соединено с поверхностью коллоидных частиц диоксида кремния.

6. Композиция для покрытия по п.4, в которой золь диоксида кремния дополнительно модифицирован оксидом алюминия.

7. Композиция для покрытия по п.4, в которой золь диоксида кремния, модифицированный одним или несколькими силановыми соединениями, имеет мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ по меньшей мере 25:1, где М представляет сумму ионов щелочного металла и аммония.

8. Композиция для покрытия по п.1, в которой коллоидные частицы диоксида кремния в золе диоксида кремния, модифицированном одним или несколькими силановыми соединениями, имеют средний диаметр частиц между 3 и 22 нм.

9. Композиция для покрытия по п.1, в которой силановым соединением является силановое соединение с функциональной эпокси-группой.

10. Композиция для покрытия по п.1, дополнительно включающая до 30 мас.% органической смолы в расчете на содержание твердых веществ пленкообразующих компонентов.

11. Композиция для покрытия по п.1, имеющая pH в интервале от 9 до 11.

12. Способ приготовления композиции для покрытия согласно любому одному из пп.1-8, включающий стадии:

(i) добавления по меньшей мере одного предварительно гидролизованного силанового соединения к золю диоксида кремния со скоростью не более чем 20

молекул силана на 1 нм^2 поверхности коллоидного диоксида кремния в час для образования модифицированного силаном золя диоксида кремния; и

(ii) добавления цинка или сплава цинка и, необязательно, других компонентов к модифицированному силаном золю диоксида кремния.

13. Металлическая подложка, покрытая композицией для покрытия по любому одному из пп.1-11.

10

15

20

25

30

35

40

45

50