(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 014610 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента: **2010.12.30**

(21) Номер заявки: **200701162**

(22) Дата подачи: **2005.12.09**

(51) Int. Cl. ***C23C 22/68*** (2006.01)
C23C 22/50 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)

(54) ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ КАК КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЛИ КАК ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ДОБАВКА ДЛЯ КРАСОК

(31) **60/634,793**
(32) **2004.12.09**
(33) **US**
(43) **2007.12.28**
(86) **PCT/EP2005/013191**
(87) **WO 2006/061230 2006.06.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЛОНЦА ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Бедард Томас, Бурлей Томас, Холл Ларри К., Кимлер Джозеф (US)

(74) Представитель:
Веселицкая И.А., Пивницкая Н.Н., Кузенкова Н.В., Веселицкий М.Б., Каксис Р.А., Комарова О.М., Белоусов Ю.В. (RU)

(56) WO-A-2004106589
US-A1-2005003978
US-A1-2005012077
US-A-3121091
WO-A-9912889
US-A-4859418
EP-A-0227179
EP-B-0946788
US-A-5409528
US-A-3365313
WO-A-02092880
WO-A-9511324
US-A-4505748
US-A-4226624
US-A-2759975
EP-A-0284000

(57) В изобретении описаны четвертичные аммониевые соли, содержащие негалогенидные анионы, такие как карбонаты, бикарбонаты, фосфаты, гликоляты и их смеси, в качестве конверсионных покрытий или добавок, придающих противокоррозионные характеристики краскам. Описан способ ингибирования коррозии металлических поверхностей путем нанесения композиции, содержащей один или большее количество четвертичных аммониевых карбонатов или бикарбонатов. Также описаны противокоррозионные покрытия для металлических поверхностей, содержащие эти соединения, и металлические подложки, на которые нанесены эти противокоррозионные покрытия.

014610 B1

014610 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к применению четвертичных аммониевых солей, содержащих негалогенидные анионы, такие как карбонат, бикарбонат, фосфат и гликолят, в качестве ингредиентов конверсионных покрытий и в качестве добавок для красок и покрытий.

Уровень техники

В случаях, когда поверхности металлов соприкасаются с водой, несущественно - с жидкой водой или влажным воздухом, всегда существует опасность коррозии. Это особенно опасно, когда сам металл подвержен коррозии и на него не нанесено покрытие.

Примерами металлов, подверженных коррозии, являются металлы, содержащиеся в штампованных деталях автомобилей, изготовленных из сплавов на основе железа, на изношенных поверхностях, таких как обработанные на станке стальные детали, и узлах машин, изготовленных из чугуна.

Конверсионные покрытия используют для ингибирования коррозии и обеспечения хорошей адгезии к поверхности металла, в особенности стали. Оголенная сталь не образует хорошей связи с органическими покрытиями. Для улучшения связи металл/органическое покрытие проводят реакции хроматного или фосфатного конверсионного покрытия со сталью для образования шероховатой структуры поверхности с наличием чешуек металл-фосфат, которые обеспечивают механическое и химическое связывание (адгезию) органического полимера с поверхностью металла. См., например, Watson J. "A refresher: Understanding pretreatment", Powder Coating, 1996, 7(3) и Ferguson D., Monzyk B. "Nonpolluting replacement for chromate conversion coating and zinc phosphate in powder coating applications", Powder Coating, 2001, 72(7). Здесь и ниже в настоящем изобретении конверсионное покрытие означает защитную барьерную пленку или слой на поверхности металлической подложки, способный одновременно обеспечивать ингибирование коррозии и адгезию краски и включающий (i) органическую пленку, или (ii) неорганический оксид, образовавшийся вследствие травления металла и повторного осаждения, или (iii) неорганический оксид, образовавшийся вследствие истинного осаждения, или (iv) любую смесь неорганических и органических веществ (i), (ii) и (iii). Наиболее широко использующиеся конверсионные покрытия образуются при хроматировании, фосфохроматировании и фосфатировании цинка. Предполагается, что хроматирование обеспечивает лучшее ингибирование коррозии, а фосфохроматирование приводит к лучшей адгезии краски. До нанесения конверсионного покрытия на поверхность металла поверхность металла необходимо очистить для удаления смазки, находящейся на поверхности металла. Затем конверсионное покрытие можно нанести путем погружения или напыления. Хроматные и фосфохроматные конверсионные покрытия представляют собой самые распространенные химические конверсионные покрытия, но по соображениям техники безопасности, охраны труда и охраны окружающей среды необходимы другие типы конверсионных покрытий.

Краткое изложение сущности изобретения

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие негалогенидные анионы, такие как карбонат, бикарбонат, фосфат и гликолят, более предпочтительно диалкилдиметиламмониевые соли, содержащие бикарбонат, карбонат, фосфат или гликолят в качестве аниона, и различные их комбинации, применимы в качестве конверсионного покрытия для поверхностей металлов и, в частности, стали. Также установлено, что указанные четвертичные соединения способны осуществлять необходимое превращение поверхности, такое как рост необходимых поверхностных оксидов (т.е. магнетита, Fe_3O_4) на стальных подложках. Образование этого оксида приводит к четким кристаллическим доменам, которые связываются с металлической подложкой и которые предположительно обеспечивают улучшенную адгезию покрытий, таких как краски. Кроме того, указанные четвертичные аммониевые соли можно прибавить непосредственно в краски для обеспечения лучшей адгезии краски к поверхности металла и тем самым улучшить коррозионную стойкость.

Способность четвертичных аммониевых карбонатов и бикарбонатов ингибировать коррозию раскрыта в находящейся одновременно на рассмотрении заявке на патент US № 10/810279 (US 2005/0003978 A1). Кроме того, установлено, что под пленкой ингибитора растет желательный слой оксидов, защищающих поверхность металла (т.е. магнетит, Fe_3O_4). Образование этого оксида приводит к доменам, к которым предположительно обладают улучшенной адгезией органические покрытия, такие как краски.

Подробное описание изобретения

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что некоторые четвертичные аммониевые соли, содержащие негалогенидные анионы, такие как ди-н-децилдиметиламмонийкарбонат, при нанесении на поверхность железа и сплавов железа, таких как сталь, обладают склонностью осуществлять известное желательное превращение на поверхности железа и сплавов железа, таких как сталь, при известных мягких условиях - при невысокой температуре. Хотя в данной области техники известны термически индуцируемые превращения поверхностей стали при температуре >110°C, то, что для таких превращений необходима высокая температура, ограничивает промышленное применение.

Однако указанные выше четвертичные аммониевые соли, видимо, способны приводить к аналогичным превращениям поверхностей стали при таких низких температурах, как комнатная температура.

Кроме того, специфический характер указанных выше четвертичных аммониевых солей (в чистом виде или в композициях) позволяет провести одностадийную подготовку поверхности до нанесения ко-

нечного покрытия. Установлено, что при подготовке для нанесения конечного покрытия обработка металла их растворами одновременно приводит к очистке, ингибированию коррозии и покрытию поверхностей металла грунтом. Это является значительным улучшением по сравнению с применяющимися в настоящее время способами, в которых последовательно и при значительно большем объеме промышленных стоков, которые необходимо удалять, проводятся следующие независимые операции:

a) необработанный металл пассивируют маслом для предотвращения быстрой коррозии,

b) пассивирующее масло удаляют и выбрасывают,

c) поверхность металла обрабатывают растворами конверсионного покрытия (кислые, содержащие тяжелый металл химикаты) и отверждают до нанесения конечного покрытия.

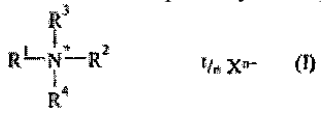
Также установлено, что поверхности стали, обработанные в соответствии с настоящим изобретением, стойки к быстрой коррозии. Быстрая коррозия протекает, когда на вновь образовавшуюся оголенную поверхность стали воздействует вода и вступает в реакции с образованием слоя ржавчины, состоящего из красного гидроксида железа.

Рулонная листовая сталь, обработанная в соответствии с настоящим изобретением, является стойкой к коррозии кромок, которая происходит при конденсации воды на кромках рулонов. В настоящее время листовую сталь перед хранением и транспортировкой опрыскивают легким маслом. Это масло необходимо удалять перед дополнительной обработкой поверхности или нанесением покрытий.

Оксидная пленка, образовавшаяся в соответствии с настоящим изобретением, обладает способностью выступать в качестве нижнего слоя краски для конверсионного покрытия или грунтовки для стали. Оголенная сталь не образует прочной связи с органическими покрытиями. Для улучшения связывания металл/органическое покрытие хроматные или фосфатные конверсионные покрытия вводят в химическую реакцию со сталью с образованием шероховатой поверхностной структуры с чешуйками металлфосфат, которые обеспечивают механическое и химическое связывание (адгезию) органического полимера с поверхностью металла.

Также установлено, что конверсионные покрытия и противокоррозионные краски, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают определенной способностью самозалечивать царапины, что означает, что даже оголенная поверхность металла царапины подвергается определенной пассивации, что может быть обусловлено миграцией четвертичной аммониевой соли из окружающего покрытия. При длительной пассивации участка с царапинами в некоторых случаях также происходит стойкое превращение в оксид. Этот эффект сходен с самозалечиванием, наблюдающимся на покрытых хромом поверхностях металлов.

В частности, настоящее изобретение относится к способу нанесения противокоррозионного покрытия на поверхность металлической подложки, где указанный способ включает стадии (i) обработки подложки композицией, включающей (a) по меньшей мере одну четвертичную аммониевую соль формулы



(I)

в которой R^1 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу и R^2 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу, R^3 и R^4 независимо друг от друга обозначают C_1-C_4-алкильные группы, X обозначает анион, выбранный из группы, включающей гидроксид, карбонат, бикарбонат, фосфаты, фосфиты, гипофосфит, нитрат, сульфаты, бораты, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_1-C_{20}-монокарбоновых кислот, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_2-C_{20}-дикарбоновых кислот и анионы гидроксизамещенных карбоновых кислот, и n обозначает соответствующее количество отрицательных зарядов указанного аниона, и

(b) необязательно растворитель,

с образованием нижнего слоя краски для конверсионного покрытия на указанной поверхности, и

(ii) нанесения финального покрытия.

Здесь и ниже в настоящем изобретении C_1-C_{20}-алкильные группы являются линейными или разветвленными алкильными группами, содержащими от 1 до 20 атомов углерода, включая, но не ограничиваясь только ими, метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, пентил, изопентил, гексил, гептил, октил, нонил, изононил, децил, додецил, тетрадецил, гексадецил, октадецил и эйкозил. Арилзамещенные C_1-C_{20}-алкильные группы представляют собой любую из указанных выше групп, содержащую в качестве заместителя арильную группу, в частности фенильную. Предпочтительными примерами арилзамещенных C_1-C_{20}-алкильных групп являются бензил, фенилэтил и фенилпропил.

Термин "фосфаты" означает и кислые, и нейтральные соли фосфорной кислоты, а именно дигидрофосфаты ($H_2PO_4^-$), моногидрофосфаты (HPO_4^{2-}) и фосфаты (PO_4^{3-}), а также соли олиго- и полифосфорных кислот, такие как дифосфаты (пирофосфаты) и трифосфаты.

Фосфиты являются солями фосфористой кислоты, содержащими анионы $H_2PO_3^-$ и/или HPO_3^{2-}.

Сульфатами являются гидросульфат (HSO_4^-) и сульфат (SO_4^{2-}), а также дисульфат ($S_2O_7^{2-}$) и родственные анионы.

Бораты представляют собой любые анионы, образованные из борной кислоты (H_3BO_3) и различных

полиборных кислот.

Насыщенные и ненасыщенные ациклические C_1-C_{20}-монокарбоновые кислоты, в частности, представляют собой алкановые кислоты, такие как муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную, пентановую, гексановую, октановую, декановую, додекановую, тетрадекановую, гексадекановую, октадекановую и эйкозановую кислоту, или алкеновые кислоты, такие как акриловую, метакриловую, олеиновую и линолевую кислоту.

Насыщенные и ненасыщенные ациклические C_2-C_{20}-дикарбоновые кислоты, в частности, представляют собой алкандикарбоновые кислоты, такие как щавелевую, малоновую, янтарную, глутаровую и адипиновую кислоту.

Гидроксизамещенные карбоновые кислоты представляют собой карбоновые кислоты, в дополнение к карбоксигруппе (группам) содержащие по меньшей мере одну гидроксигруппу, такие как гликолевую, яблочную, лимонную или салициловую кислоты.

Более предпочтительные четвертичные аммониевые соли, приводящие к описанному выше эффекту, представляют собой четвертичные аммониевые карбонаты, четвертичные аммониевые бикарбонаты, четвертичные аммониевые фосфаты и четвертичные аммониевые гликоляты.

Еще более предпочтительно, если R^3 и R^4 в четвертичной аммониевой соли формулы (I) обозначают метильные группы.

В предпочтительном варианте осуществления R^1 обозначает метил. В более предпочтительном варианте осуществления R^2 обозначает бензил или фенилэтил.

В другом предпочтительном варианте осуществления R^1 и R^2 обозначают одинаковые C_1-C_{20}-алкильные группы.

В более предпочтительном варианте осуществления R^1 и R^2 обозначают C_{10}-алкильные группы.

В еще более предпочтительном варианте осуществления R^1 и R^2 обозначают н-C_{10}-алкильные группы.

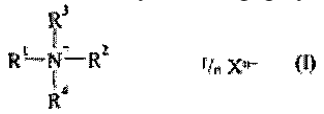
В особенно предпочтительном варианте осуществления четвертичная аммониевая соль представляет собой ди-н-децилдиметиламмонийкарбонат и/или ди-н-децилдиметиламмонийбикарбонат.

Предпочтительно, если металлической подложкой является сталь.

Более предпочтительно, если металлической подложкой является рулонная листовая сталь.

Другим объектом настоящего изобретения является готовое изделие, включающее металлическую подложку, обработанную описанным выше способом или в соответствии с одним из его предпочтительных вариантов осуществления. И в этом случае предпочтительной металлической подложкой является сталь.

Еще одним объектом настоящего изобретения является противокоррозионная краска, включающая (a) по меньшей мере одну четвертичную аммониевую соль формулы



(I)

в которой R^1 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу и R^2 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу, R^3 и R^4 независимо друг от друга обозначают C_1-C_4-алкильные группы, X^{n-} обозначает анион, выбранный из группы, включающей гидроксид, карбонат, бикарбонат, фосфаты, фосфиты, гипофосфит, нитрат, сульфаты, бораты, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_1-C_{20}-монокарбоновых кислот, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_2-C_{20}-дикарбоновых кислот и анионы гидроксизамещенных карбоновых кислот, и n обозначает соответствующее количество отрицательных зарядов указанного аниона,

(b) связующее, выбранное из группы, включающей акриловые смолы, казеин (молочный белок), латексы смол, ацетатные смолы и их смеси,

(c) необязательно растворитель и

(d) необязательно пигмент.

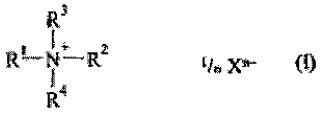
Другие предпочтительные варианты осуществления четвертичной аммониевой соли в описанном выше способе аналогичным образом применимы и для противокоррозионной краски.

Предпочтительно, если связующее выбрано из группы, включающей акриловые смолы, казеин (молочный белок), виниловые смолы, латексы смол, ацетатные смолы, эпоксидные смолы и их смеси. В предпочтительном варианте осуществления противокоррозионная краска представляет собой латексную краску. В другом предпочтительном варианте осуществления противокоррозионная краска представляет собой напыленную эмалевую краску. В еще одном предпочтительном варианте осуществления противокоррозионная краска представляет собой краску E-покрытия.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления противокоррозионная краска представляет собой акриловую краску. Еще одним объектом настоящего изобретения является готовое изделие, включающее металлическую подложку, окрашенную описанной выше противокоррозионной краской. Во всех предпочтительных вариантах осуществления, относящихся к составу противокоррозионной краски, аммониевая соль включена в указанную краску и металлическая подложка также включена в указанное

готовое изделие.

Еще одним объектом настоящего изобретения является применение четвертичной аммониевой соли формулы



(I)

в которой R^1 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу и R^2 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу, R^3 и R^4 независимо друг от друга обозначают C_1-C_4-алкильные группы, X^{n-} обозначает анион, выбранный из группы, включающей гидроксид, фосфаты, фосфиты, гипофосфит, нитрат, сульфаты, бораты, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_1-C_{20}-монокарбоновых кислот, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_2-C_{20}-дикарбоновых кислот и анионы гидроксизамещенных карбоновых кислот, и n обозначает соответствующее количество отрицательных зарядов указанного аниона, в качестве противокоррозионной добавки для красок или покрытий.

Другие предпочтительные варианты осуществления четвертичной аммониевой соли в описанном выше способе аналогичным образом применимы и для ее применения в качестве противокоррозионной добавки.

Описание чертежей

На фиг. 1 приведена полученная с помощью СЭМ (сканирующий электронный микроскоп) микрофотография стальной поверхности после погружения на 2 недели в 3,5% водный раствор NaCl, содержащий 0,1% ди-н-децилдиметиламмонийкарбоната. Отметим, что на поверхности образуются гексагональные пластинки.

На фиг. 2 приведена полученная с помощью СЭМ микрофотография стальной поверхности после погружения на 2 месяца в 3,5% водный раствор NaCl, содержащий 0,1% ди-н-децилдиметиламмонийкарбоната. Поверхность покрыта пластинками и сферическими частицами. Одна из этих фаз является ферромагнитной (магнетит, Fe_3O_4).

На фиг. 3 приведена полученная с помощью СЭМ микрофотография стальной поверхности после погружения на 48 ч при 70°C в 0,1% раствор ди-н-децилдиметиламмонийгликолята в водопроводной воде.

На фиг. 4 приведена полученная с помощью СЭМ микрофотография стальной поверхности после погружения на 1 ч при 70°C в водопроводную воду (контрольный эксперимент).

На фиг. 5 представлены результаты испытания на отслаивание краски для нескольких образцов стали с E-покрытием после обработки путем опрыскивания солевым раствором.

На фиг. 6 представлены результаты испытания на отслаивание краски для образцов стали, окрашенных латексной краской, которая сделана противокоррозионной путем прибавления четвертичных аммониевых солей.

На фиг. 7 представлены результаты испытания на отслаивание краски для образцов стали, окрашенных блестящей защитной напыленной эмалевой краской с использованием разных количеств четвертичных аммониевых солей.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют настоящее изобретение, но не ограничивают его. Все выраженные в частях и процентах содержания являются массовыми, если не указано иное.

Пример 1.

Исследование конверсионного покрытия (Reference: NB5751-001 through 018) путем обработки стальных пластин (S-46, приобретены у фирмы Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio) различными водными растворами CarboShield® 1000 (ди-н-децилдиметиламмонийбикарбонат/карбонат), "Phosphoquat" (ди-н-децилдиметиламмонийфосфаты) и с использованием соответствующих контрольных образцов. Для обработки исследуемых пластин использовали пластмассовый бачок диаметром 27,9 см (11 дюймов) и высотой 27,9 см (11 дюймов). В пластмассовый бачок помещали 9600 г исследуемого раствора. Пластины размером 10,16 см×15,24 см×1,59 мм (4×6×1/16 дюймов) из стали (S-46) с отверстием диаметром 6,35 мм (1/4 дюйма), расположенным на расстоянии 6,35 мм (1/4 дюйма) от верхнего края, обрабатывали с помощью пластмассовой пипетки, вставленной в отверстие в пластине. С помощью одной и той же пипетки обрабатывали до трех сдвинутых пластин. Это позволяло размещать пластины вертикально, так что дна бачка касалась только нижняя часть пластины. Затем бачок на 1 ч помещали в печь при температуре 70°C. Через 1 ч пластины извлекали из бачка, сушили бумажным полотенцем, затем заворачивали в пластмассовую обертку и маркировали. Использованные исследуемые растворы описаны ниже. Все концентрации приведены в мас.%. Концентрации CarboShield® и Phosphoquat являются истинными концентрациями активного соединения (соединений).

Исследуемые растворы

Деионизированная вода

Водопроводная вода (Allendale, NJ)

5% раствор соли (NaCl)*) в деионизированной воде

0,1% CarboShield® 1000 в водопроводной воде (Allendale, N.J.) 0,1%
CarboShield® 1000 в 5% растворе соли (NaCl) в воде
0,1% Phosphoquat[**)] (pH 2,5) в деионизированной воде
0,1% Phosphoquat (pH 4,0) в деионизированной воде
0,1% Phosphoquat (pH 7,5) в деионизированной воде
0,1% Glycoquat[***)] (pH 7,5) в деионизированной воде

[*)]CarboShield® 1000 представляет собой 50% водный раствор ди-н-децилдиметиламмоний(би)карбоната (90 мол.% бикарбоната, 10 мол.% карбоната).

[**)]Phosphoquat представляет собой раствор ди-н-децилдиметиламмоний(гидро)фосфата (фосфатов), полученный прибавлением количества 85% водного раствора фосфорной кислоты, необходимого для придания необходимого значения pH раствору CarboShield® 1000.

[***)]Glycoquat представляет собой раствор ди-н-децилдиметиламмонийгликолята (гликолятов), полученный прибавлением количества гликолевой кислоты, необходимого для придания необходимого значения pH раствору CarboShield® 1000.

После обработки пластин исследуемыми растворами их окрашивали с использованием трех методик окрашивания. По каждой методике окрашивали по 2 пластины. В одной из методик окрашивания стальные пластины окрашивали распылением с помощью краски для распыления Rust-Oleum 's Professional High Performance Enamel (Hunter Green). Четыре стальные пластины укладывали на горизонтальной поверхности торец к торцу и окрашивали распылением с использованием примерно 18 г краски, наносимой на верхнюю поверхность стальных пластин, и им давали сохнуть в течение ночи. На следующий день таким же образом обрабатывали нижние поверхности пластин. Второй набор пластин окрашивали с помощью латексной краски Rust-Oleum®'s Painters Touch® (Hunter Green). Краску наносили на стальные пластины поролоновым валиком. На каждую сторону стальных пластин наносили всего 2 слоя краски. Третий набор пластин окрашивали с помощью промышленной технологии, известной как нанесение E-покрытия (покрытие на полимерной основе). Эти образцы окрашивали на фирме Royal E-Coat (Costa Mesa, California) с помощью запатентованной методики. Четвертый набор стальных пластин (необработанные) также окрашивали с помощью латексной краски Rust-Oleum®'s Painters Touch® (Hunter Green), к которой прибавляли 0,1, 0,5 или 1,0% CarboShield® 1000. Пятый набор стальных пластин (необработанные) также окрашивали с помощью краски Rust-Oleum®'s Gloss Protective Spray Enamel (Hunter Green), к которой прибавляли CarboShield® 1000, Phosphoquat или Glycoquat в указанных количествах.

Все окрашенные образцы направляли фирме Assured Testing Services (224 River Rd., Ridge-way, PA 15853) для исследования с помощью солевого тумана (ASTM B117). На одном наборе пластин в центре процарапывали крест. Длину отслоившейся краски (мм) на процарапанных пластинах измеряли в пяти разных положениях, тем лучше был результат обработки. Во время исследования измерения для образцов проводили через разные промежутки времени. На края пластин второго набора наносили воск для устранения краевых эффектов. На неповрежденных поверхностях изучали полную видимую коррозию и ее оценивали в диапазоне 0-100%.

Результаты исследования конверсионного покрытия/краски с помощью солевого тумана

Для пластин, которые окрашены напылением (эмалью), обнаружено наибольшее улучшение адгезии краски по сравнению с контрольными образцами. Для большинства исследованных образцов при нанесении латексной краски не обнаружены различия между исследуемым и соответствующим контрольным образцом. Для образцов с E-покрытием через 144 ч обнаружено наибольшее отслоение краски. Соответствующие результаты для случаев, когда наблюдаются различия между исследуемым и контрольным образцами, приведены ниже в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Тип использующейся воды	Дополнительная обработка	Тип краски	Показатель *) (через 144 ч) (длина отслоившейся краски)
5% Водный раствор соли	CarboShield® 1000	Эмалевая краска для распыления	7,36
5% Водный раствор соли	Отсутствует	Эмалевая краска для распыления	12,36 (контроль)
Отсутствует	Отсутствует	Эмалевая краска для распыления	13,89 (контроль)
Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 7,5)	Эмалевая краска для распыления	5,71
Деионизированная вода	CarboShield® 1000	Эмалевая краска для распыления	7,63
Деионизированная вода	Фосфорная кислота (pH = 4,0)	Эмалевая краска для распыления	8,86
Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 2,5)	Эмалевая краска для распыления	9,87
Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 4,0)	Эмалевая краска для распыления	9,98
Отсутствует	Отсутствует	Эмалевая краска для распыления	13,89 (контроль)
Деионизированная вода	Отсутствует	Эмалевая краска для распыления	15,20 (контроль)
Водопроводная вода	CarboShield® 1000	Эмалевая краска для распыления	10,04
Водопроводная вода	Отсутствует	Эмалевая краска для распыления	11,86 (контроль)
Отсутствует	Отсутствует	Эмалевая краска для распыления	13,89 (контроль)
Водопроводная вода	CarboShield® 1000	Латексная краска	7,65
Водопроводная вода	Отсутствует	Латексная краска	9,10 (контроль)
Водопроводная вода	Отсутствует	Латексная краска	
Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 2,5)	Латексная краска	5,95
Деионизированная вода	Отсутствует	Латексная краска	6,87 (контроль)

*) Среднее отслоение краски, мм.

Эти данные четко демонстрируют резкое уменьшение отслоения краски в случае имеющейся в продаже напыленной эмалевой краски, когда исследуемую пластину предварительно обрабатывали с помощью CarboShield® 1000 и Phosphoquat.

Таблица 2

Сводка данных по среднему отслоению краски для образцов с Е-покрытием.

		Обработка солевым туманом, ч			
Образец №	Описание	48	144	384	552
B10	Е-покрытие контроль, солевой туман	0,97	3,31	6,22	7,32
A10	Е-покрытие контроль, без обработки	1,15	2,42	4,61	7,24
E32	Фосфорная кислота контроль	0,79	2,49	5,57	6,22
B16	CS1000, Е-покрытие	1,65	2,71	5,74	7,11
F8	Е-покрытие MP10	1,12	2,43	3,85	5,76
D16	Е-покрытие CS1000	1,07	3,04	5.53	5,59
E14	PQ2,5 Е-покрытие	1,10	2,36	4.40	5,46
E16	PQ4,0 Е-покрытие	1,53	3,07	4.15	4,93
E18	PQ7,5 Е-покрытие	1,12	2,00	2.76	3,09

PQ = Phosphoquat; CS = CarboShield®; ДВ = деионизированная вода.

Результаты, приведенные в табл. 2, также представлены на фиг. 5.

Готовили 2 набора непоцарапанных пластин и их исследовали с помощью солевого тумана. В приведенной ниже табл. 3 представлены основные данные для случаев, когда наблюдаются различия между исследуемым и контрольным образцами.

Таблица 3

Сводка данных исследований неповрежденных поверхностей пластин с помощью солевого тумана.

Использующаяся вода	Дополнительная обработка	Тип краски	Видимая коррозия, %	Время (ч)
Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 2,5)	Латекс	20%	288
Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 4,0)	Латекс	20%	288
Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 7,5)	Латекс	40%	288
Деионизированная вода	Фосфорная кислота (pH = 4,0)	Латекс	10% (контроль)	288
Деионизированная вода	Отсутствует	Латекс	75% (контроль)	288
5% Водный раствор соли	CarboShield® 1000	Эмалевая краска для распыления	20%	288
5% Водный раствор соли	Отсутствует	Эмалевая краска для распыления	75% (контроль)	288
Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 2,5)	Эмалевая краска для распыления	10	456
Деионизированная вода	CS MP10	Эмалевая краска для распыления	15	456
Деионизированная вода	CarboShield® 1000	Эмалевая краска для распыления	15	456
Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 4,0)	Эмалевая краска для распыления	40	456
Деионизированная вода	Фосфорная кислота (pH = 4,0)	Эмалевая краска для распыления	40% (контроль)	456
Деионизированная вода	Отсутствует	Эмалевая краска для распыления	40	456

Деионизированная вода	Phosphoquat (pH = 7,5)	Эмалевая краска для распыления	50	456
Водопроводная вода	CarboShield® 1000	Эмалевая краска для распыления	5	624
Водопроводная вода	Отсутствует	Эмалевая краска для распыления	15	624

В целом эти данные четко демонстрируют превосходную способность "конверсионного покрытия" с использованием и CarboShield® 1000, и Phosphoquat значительно уменьшать общую коррозию при нанесении имеющихся в продаже латексной и напыляемой эмалевых красок, определяемую путем исследования с помощью солевого тумана.

Таблица 4

Данные по отслаиванию в случае прибавления CarboShield® 1000 к латексной краске, наносимой кистью.

Добавка при обработке	Показатель отслоения (144 ч)
1,0% CarboShield® 1000 в латексной краске	3,79
0,1% CarboShield® 1000 в латексной краске	5,97
0,5% CarboShield® 1000 в латексной краске	6,98
0,0% CarboShield® 1000 в латексной краске	9,12

Эти данные четко демонстрируют резкое уменьшение отслоения краски при добавлении CarboShield® 1000 непосредственно в имеющуюся в продаже композицию краски. В другом исследовании степень видимой коррозии (%) определяли для неповрежденных поверхностей исследуемой пластины, окрашенных латексной краской с прибавлением различных количеств CarboShield® 1000 (CS), по данным исследования путем обработки с помощью солевого тумана в течение 24-456 ч. Данные приведены ниже в табл. 5 и представлены на фиг. 6.

Таблица 5

Данные для неповрежденных поверхностей исследуемой пластины, окрашенных латексной краской с прибавлением CarboShield® 1000.

Время (ч)	Образец G1 добавка 0,1% CS, нанесение кистью	Образец G3 добавка 0,5% CS	Образец G5 добавка 1% CS	Образец A5, нанесение кистью, без обработки
24	1	1	1	1
48	1	1	1	1
120				20
144	15		20	30
192			25	
216	25			45
288	35	3		80
312		5	35	
336		10		
360	45			85
	75	15	40	95

Образцы окрашивали кистью.

В другом исследовании степень видимой коррозии (%) определяли для неповрежденных поверхностей исследуемой пластины, окрашенных блестящей защитной напыляемой эмалевой краской с прибавлением различных количеств CarboShield® 1000 (CS), Phosphoquat или Glycoquat после обработки солевым туманом в течение 24-168 ч. Данные приведены ниже в табл. 6 и представлены на фиг. 7.

Таблица 6

Данные для неповрежденных поверхностей исследуемой пластины, окрашенных блестящей защитной напыляемой эмалевой краской (GPE) с прибавлением CarboShield® 1000 (CS), Phosphoquat (PQ) или Glycoquat (GQ).

	Время (ч)				
Описание образца	24	48	72	96	168
Напыляемая эмалевая краска GPE (контроль)	0,5	15	45	80	87,5
0,25 % GQ (добавка)	0	0	0	0	12,5
0,50 % GQ (добавка)	0	0	0	0	2,5
0,25 % CS (добавка)	0	0	0	0,5	12,5
0,50 % CS (добавка)	0	0	0	0	1,5
0,25 % PQ0,4 (добавка)	0	0	0,5	0	3
0,50 % PQ0,4 (добавка)	12,5	12,5	0	35	77,5

Все образцы окрашивали кистью, чтобы в необходимых случаях можно было вносить добавку.

Данные, приведенные в табл. 5 и 6, демонстрируют резкое улучшение коррозионной стойкости, когда CarboShield® или аналогичные материалы Phosphoquat или Glycoquat прибавляли непосредственно в имеющиеся в продаже композиции красок.

Пример 2 и сравнительный пример 1.

Две латексные краски готовили при составе и порядке прибавления компонентов и использовании стадий методики, указанных в табл. 7. Одна композиция (пример 2) содержала CarboShield® 1000, а другая (сравнительный пример 1) содержала комбинацию неионогенного поверхностно-активного вещества (Triton X-100) и обычного ингибитора коррозии (Canguard® 327).

Таблица 7

Свод данных о компонентах.

Материал/*стадия способа*	Сравнительный пример 1	Пример 2
Вода	57,34 л	57,34 л
Пропиленгликоль	15,42 кг	15,42 кг
Natrosol® 250 HBR	816,5 г	816,5 г
Перемешивать 30 мин		
Tamol® 850	4,536 кг	4,536 кг
Triton® X-100	1,043 кг	
CarboShield® 1000	-	**1,043 кг**
Drewplus® L-493	861,8 г	861,8 г
Canguard® 327	1,021 кг	-
AMP-95™	453,6 г	453,6 г
Перемешивать		
Ti-Pure® R-931	87,32 кг	87,32 кг
Imsil® A-15	87,32 кг	87,32 кг
Перемешивать при высокой скорости, равной 4000 оборотов/мин, в течение 30 мин, затем снизить скорость до 1000 оборотов/мин		
UCAR® 123	154,0 кг	154,0 кг
Texanol®	3,080 кг	3,080 кг
Drewplus® L-493	997,9 г	997,9 г
Aerosol® RM-825	907,2 г	907,2 г
Вода	81,29 л	81,29 л
Перемешивать в течение 48 ч для проверки стабильности и дисперсности до исследования материала		

Natrosol® 250 HBR представляет собой растворимую в воде гидроксиэтилцеллюлозу, выпускающуюся фирмой Hercules Inc., Wilmington, Delaware.

Tamol® 850 представляет собой полиакрилат натрия, выпускающийся фирмой Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pennsylvania.

Triton® X-100 представляет собой октилфенолэтоксилат, выпускающийся фирмой The Dow Chemical Company.

Drewplus® L-493 представляет собой обеспениватель, выпускающийся фирмой Ashland Specialty Chemical Co., Boonton, New Jersey.

Canguard® 327 представляет собой ингибитор коррозии на основе оксазолидина, выпускающийся фирмой ANGUS Chemical Company, филиалом фирмы The Dow Chemical Company.

AMP-95™ представляет собой 2-амино-2-метил-1-пропанол, содержащий 5% воды, выпускающийся

фирмой ANGUS Chemical Company.

Ti-Pure® R-931 представляет собой пигмент - диоксид титана в форме рутила, выпускающийся фирмой DuPont Titanium Technologies, Wilmington, Delaware.

Imsil® A-15 представляет собой микрокристаллический диоксид кремния, выпускающийся фирмой Unimin Specialty Minerals Inc., Tamms, Illinois.

UCAR® 123 представляет собой обладающее большим содержанием твердых веществ стиролакриловое связующее, выпускающееся фирмой UCAR Emulsion Systems, Cary, North Carolina.

Texanol® представляет собой 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолмоноизобутират, выпускающийся фирмой Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee.

Aerosol® RM-825 представляет собой модификатор реологических характеристик на основе акрилатного сополимера, выпускающийся фирмой BASF AG, Ludwigshafen, Germany.

Для композиций, описанных в табл. 7, исследованы стабильность при хранении и вязкость, а также стойкость к царапанию и укрывистость пленок краски на металлических поверхностях.

Композиция примера 2 являлась стабильной в течение нескольких дней и была более стабильной, чем композиция сравнительного примера 1 при меньшем расслоении. Эта композиция также была более кремообразной (что более желательно), чем композиция сравнительного примера. Полученные данные подтверждают, что CarboShield® 1000 совместим с латексными системами.

Укрывистость, являющаяся способностью закрывать черные метки, составляла 96,8% в сравнительном примере и 97,2% в примере, соответствующем настоящему изобретению. Это показывает, что CarboShield® 1000 обладает лучшими характеристиками, чем поверхностно-активное вещество Triton® X-100. Укрывистость определяли по коэффициенту контрастности с использованием аппликатора Bird bar (76,2 мкм = 3 мил) на стандартной карте Leneta (тип 2C) и выражали в виде отношения значений L для черного и белого (цветовая система LAB).

Стойкость к царапанию пленки краски, полученной из композиции примера 2, до разрушения, составляла 480 циклов, а пленки, полученной из композиции сравнительного примера 1, составляла лишь 370 циклов. Улучшение составляет примерно 30%. Стойкость к царапанию определяли по методике стандарта ASTM D2486.

Определение блеска не обнаружило значительных различий между покрытиями, полученными из обеих композиций.

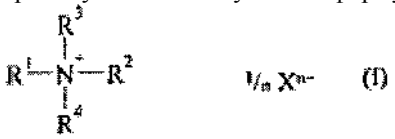
Вязкость по Штермеру композиции примера 2 была намного больше, чем у композиции сравнительного примера 1, 83 и 73 Ед. Креббса. Это позволяет уменьшить количество соответствующего загустителя, прибавляемого в композицию.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ нанесения противокоррозионного покрытия на поверхность металлической подложки, где указанный способ включает стадии:

(i) обработки подложки композицией, включающей:

(a) по меньшей мере одну четвертичную аммониевую соль формулы



(I)

в которой R^1 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу и R^2 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу, R^3 и R^4 независимо друг от друга обозначают C_1-C_4-алкильные группы, X^{n-} обозначает анион, выбранный из группы, включающей гидроксид, карбонат, бикарбонат, фосфаты, фосфиты, гипофосфит, нитрат, сульфаты, бораты, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_1-C_{20}-монокарбоновых кислот, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_2-C_{20}-дикарбоновых кислот и анионы гидроксизамещенных карбоновых кислот, и n обозначает соответствующее количество отрицательных зарядов указанного аниона, и

(b) необязательно растворитель,

с образованием нижнего слоя краски для конверсионного покрытия на указанной поверхности, и

(ii) нанесения финального покрытия.

2. Способ по п.1, в котором X^{n-} выбран из группы, включающей карбонат, бикарбонат, фосфаты и гликолят.

3. Способ по п.1 или 2, в котором R^3 и R^4 обозначают метильные группы.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором R^1 обозначает метил.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором R^2 обозначает бензил или фенилэтил.

6. Способ по любому из пп.1-3, в котором R^1 и R^2 обозначают одинаковые C_1-C_{20}-алкильные группы.

7. Способ по п.6, в котором R^1 и R^2 обозначают C_{10}-алкильные группы.

8. Способ по п.7, в котором R^1 и R^2 обозначают н-C_{10}-алкильные группы.

9. Способ по п.8, в котором четвертичная аммониевая соль представляет собой ди-н-децилдиметиламмонийкарбонат и/или ди-н-децилдиметиламмонийбикарбонат.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором металлическая подложка представляет собой сталь.

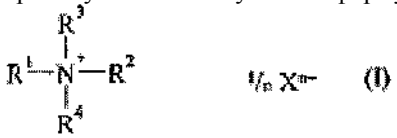
11. Способ по п.10, в котором сталь представляет собой рулонную листовую сталь.

12. Готовое изделие, включающее металлическую подложку, обработанную способом по любому из пп.1-11.

13. Готовое изделие по п.12, в котором металлическая подложка представляет собой сталь.

14. Противокоррозионная краска, включающая:

(a) по меньшей мере одну четвертичную аммониевую соль формулы



(I)

в которой R^1 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу и R^2 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу, R^3 и R^4 независимо друг от друга обозначают C_1-C_4-алкильные группы, X^{n-} обозначает анион, выбранный из группы, включающей гидроксид, карбонат, бикарбонат, фосфаты, фосфиты, гипофосфит, нитрат, сульфаты, бораты, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_1-C_{20}-монокарбоновых кислот, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_2-C_{20}-дикарбоновых кислот и анионы гидроксизамещенных карбоновых кислот, и n обозначает соответствующее количество отрицательных зарядов указанного аниона,

(b) связующее, выбранное из группы, включающей акриловые смолы, казеин (молочный белок), латексы смол, ацетатные смолы и их смеси,

(c) необязательно растворитель и

(d) необязательно пигмент.

15. Противокоррозионная краска по п.14, которая представляет собой латексную краску.

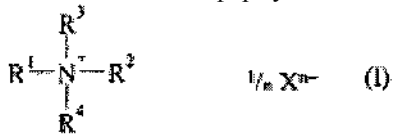
16. Противокоррозионная краска по п.14, которая представляет собой напыленную эмалевую краску.

17. Противокоррозионная краска по п.14, которая представляет собой краску е-покрытия.

18. Противокоррозионная краска по п.14, которая представляет собой акриловую краску.

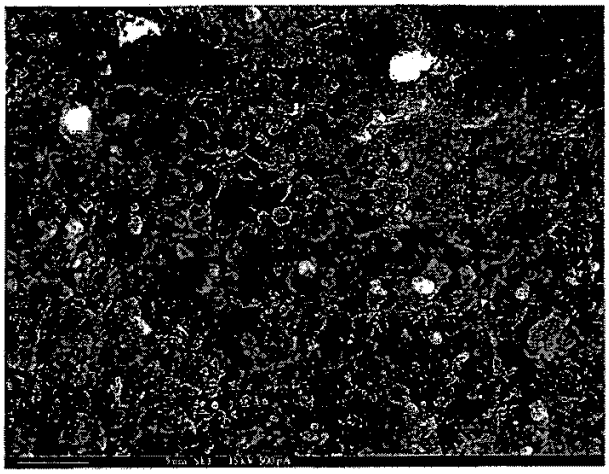
19. Готовое изделие, включающее металлическую подложку, окрашенную противокоррозионной краской по любому из пп.14-18.

20. Применение четвертичной аммониевой соли формулы

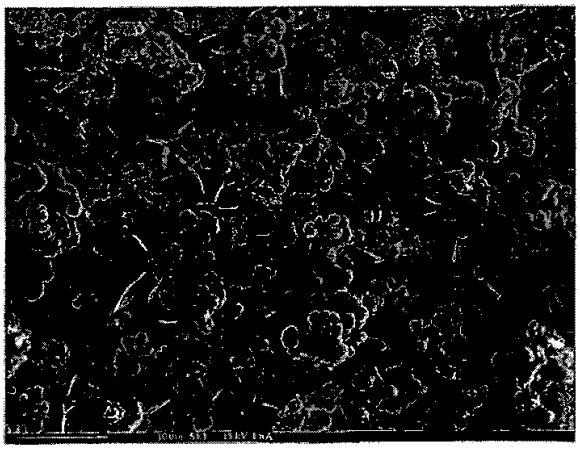


(I)

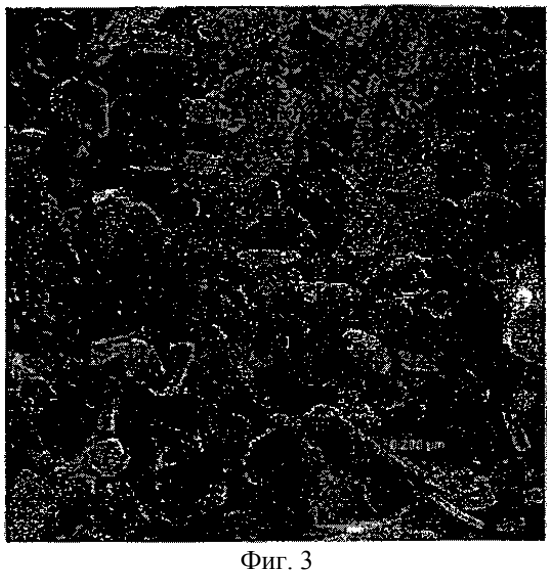
в которой R^1 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу и R^2 обозначает необязательно арилзамещенную C_1-C_{20}-алкильную группу, R^3 и R^4 независимо друг от друга обозначают C_1-C_4-алкильные группы, X^{n-} обозначает анион, выбранный из группы, включающей гидроксид, фосфаты, фосфиты, гипофосфит, нитрат, сульфаты, бораты, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_1-C_{20}-монокарбоновых кислот, анионы насыщенных и ненасыщенных ациклических C_2-C_{20}-дикарбоновых кислот и анионы гидроксизамещенных карбоновых кислот, и n обозначает соответствующее количество отрицательных зарядов указанного аниона, в качестве противокоррозионной добавки для красок или покрытий.



Фиг. 1



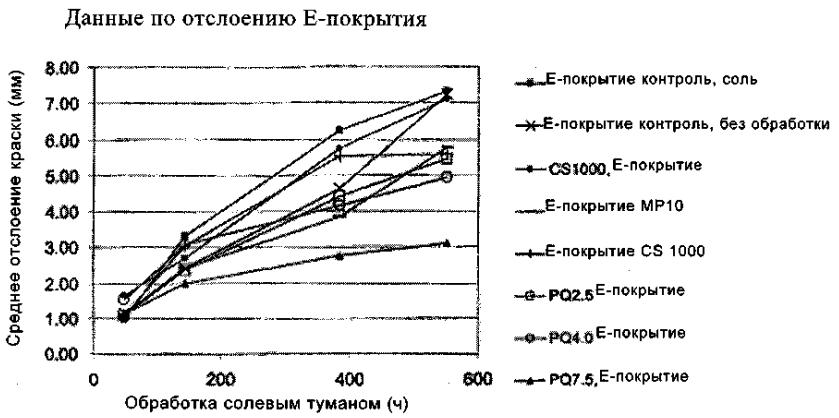
Фиг. 2



Фиг. 3

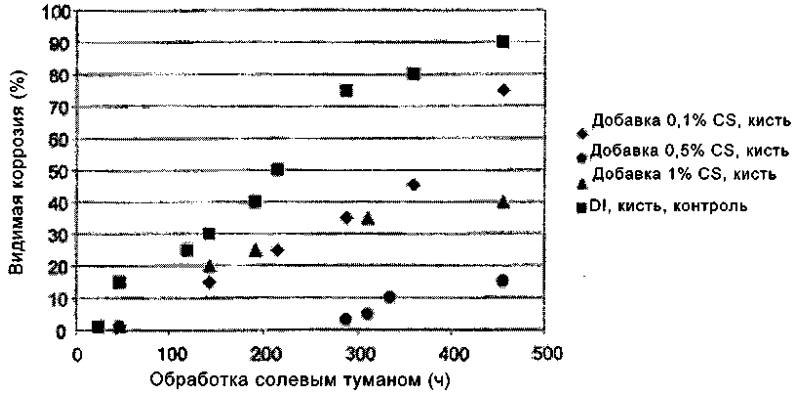


Фиг. 4



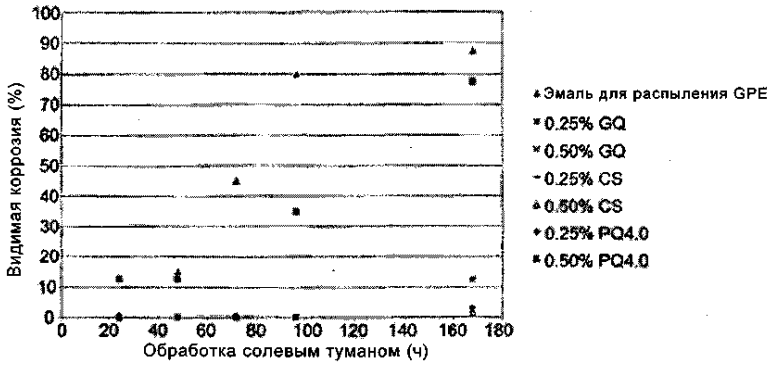
Фиг. 5

Повреждение образцов, окрашенных латексом с добавками, при воздействии солевого тумана



Фиг. 6

Повреждение образцов, окрашенных блестящей защитной напыляемой эмалевой краской с добавками, при воздействии солевого тумана



Фиг. 7