

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21959

(13) С1

(46) 2018.06.30

(51) МПК

C 09D 163/00 (2006.01)

C 09D 5/08 (2006.01)

(54)

## ЭПОКСИДНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl

(21) Номер заявки: а 20140582

(22) 2014.11.04

(43) 2016.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Крутько Эльвира Тихоновна; Жарская Тамара Александровна; Вишневикий Константин Викторович; Журавлева Мария Викторовна; Аганская Мария Викторовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВУ 8794 С1, 2006.

ВУ 13122 С1, 2010.

ВУ 17350 С1, 2013.

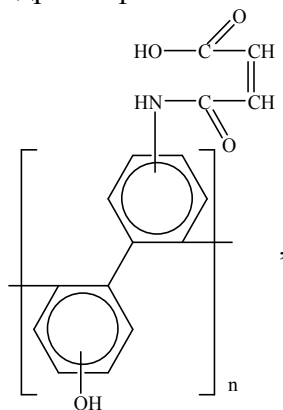
ЖУРАВЛЕВА М.В. и др. Труды БГТУ. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология, 2012. - С. 50-55.

RU 94036683 А1, 1996.

RU 2472829 С1, 2013.

(57)

Эпоксидное защитное покрытие с повышенной коррозионной стойкостью в водных растворах NaCl, включающее эпоксидную смолу и отвердитель № 4, отличающееся тем, что дополнительно содержит олигогидроксифениленмалеамидокислоту формулы



где n означает 3 или 4, в количестве 0,1-1,0 % от массы эпоксидной смолы.

Изобретение относится к области лакокрасочной промышленности, а именно может быть использовано для получения защитно-декоративных лаковых и эмалевых водостойких покрытий в системах антикоррозионной защиты инженерных и гидротехнических установок, портовых сооружений, морской техники, эксплуатируемых на открытом воздухе в условиях значительных перепадов температур и подвергающихся постоянному или периодическому воздействию влаги или солевых растворов.

ВУ 21959 С1 2018.06.30

Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных смол находят широкое практическое применение в судо- и машиностроении [1]. Обладая комплексом ценных свойств, они имеют некоторые недостатки: недостаточно высокая адгезионная прочность, стойкость к воздействию воды и избыточное водопоглощение, ограничивающее их более широкое использование при производстве технических деталей, постоянно или периодически контактирующих с водой.

Известно водостойкое эпоксидное покрытие, содержащее эпоксидный олигомер, отвердитель - полиэтиленполиамин, отличающееся тем, что в качестве отвердителя дополнительно содержит бензиловый спирт или сополимер А-15 [2].

Покрытия используются для защиты любых поверхностей от химических, атмосферных и биологических воздействий. Однако указанное защитное покрытие не обеспечивает достаточно высокой адгезионной прочности к металлическим подложкам.

Известно водостойкое эпоксидное покрытие, содержащее в качестве отвердителя полидиен общей формулы  $(ABA)_n Y_z (A_q B)_m$ , где Y - остаток агента сочетания, А - блок из звеньев сопряженного диолефина или его сополимер с винилароматическим мономером, В - блок из звеньев винилароматического мономера или его сополимера с сопряженным диолефином,  $n > 1$ ,  $z = 0$  или  $1$ ,  $m > 1$ ,  $n + m = 1 \div 100$ ,  $q = 0$  или  $1$  [3].

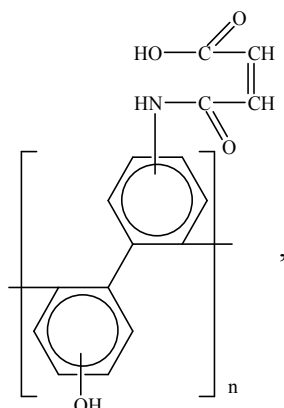
Однако недостатки данного покрытия связаны со сложностью его получения, непостоянным составом и, как следствие, невоспроизводимостью свойств, недостаточно высокой водостойкостью.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является эпоксидное покрытие, включающее эпоксидную смолу Э-41р, отвердитель № 4 [4], поли(4,4'-диаминодифенилоксид) пиромеллитамидокислоту и органический растворитель [5].

Покрытие обеспечивает хорошие защитные свойства металлических поверхностей, удовлетворительную долговечность, но обладает недостаточной коррозионной стойкостью по отношению к воде и солевым растворам, что сокращает срок службы защитного покрытия в агрессивных средах водных солевых растворов NaCl.

Задачей изобретения является повышение коррозионной стойкости лакокрасочного покрытия на основе эпоксидной пленкообразующей системы в 3 %-ом водном растворе NaCl.

Решение поставленной задачи достигается тем, что эпоксидное защитное покрытие с повышенной коррозионной стойкостью в водных растворах NaCl, включающее эпоксидную смолу и отвердитель № 4, отличается тем, что дополнительно содержит олигогидроксифениленмалеамидокислоту формулы:



где n означает 3 или 4, в количестве 0,1-1,0 % от массы эпоксидной смолы.

Предлагаемое эпоксидное защитное покрытие с повышенной коррозионной стойкостью в водных растворах NaCl, содержащее ОГФМАК, получали путем введения 10 %-го раствора ОГФМАК в диметилформамиде в промышленно производимую эпоксидную смолу Э-41р, содержащую в качестве отвердителя - отвердитель № 4. Такой лак при дополнительном добавлении ОГФМАК способен отверждаться при нагревании с образова-

нием трехмерных продуктов и формировать более густую сетчатую структуру полимерного покрытия за счет дополнительно вводимых в систему гидроксильных, амидных, карбоксильных групп модификатора (ОГФМАК).

Композиция, нанесенная на металлическую и стеклянную подложку, после отверждения образует прозрачную пленку, обладающую высокой твердостью, хорошей адгезией и обеспечивающую повышение коррозионной устойчивости металлических поверхностей к воздействию солевых сред за счет обеспечения компонентами барьерного и адгезионного механизмов защитного действия покрытия в присутствии модификатора - ОГФМАК, содержащегося в отвердителе, за счет наличия в каждом элементарном звене адгезионно-способных двойной связи, гидроксильной и карбоксильной групп, а также полисопряженных фениленовых фрагментов. За счет этого снижается дефектность в пленке защитного полимерного покрытия путем уплотнения структуры трехмерной сетки в системе полимерного слоя и обеспечивается увеличение взаимодействия его с металлической поверхностью.

Возможно получение пигментированных составов (эмалей) с добавлением соответствующих пигментов в композицию, например диоксида титана, свинцовых и цинковых хронов, органических пигментов и др.

Возможно также добавление в композицию различных целевых добавок, в частности поверхностно-активных веществ.

Для получения покрытия композицию наносят на поверхность пневматическим распылителем в электрическом поле высокого напряжения или ручным способом (поливом, кистью или валиком). Композицию отверждают при 100 °С в течение 2÷3 ч. При этом получают покрытие толщиной 28-30 мкм. Эффективность защитного действия формируемых из эпоксицированных композиций, содержащих ОГФМАК покрытий на субстратах из низкосортной стали, оценивали по скорости растворения металла без покрытия, с лаковым покрытием прототипа и с лаковым покрытием предлагаемой в изобретении композиции, из временной зависимости стандартного потенциала системы углеродистая сталь - покрытие и снятия поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы металл-покрытие в 3 %-ом водном растворе NaCl проводили при температуре 20 °С в шкале хлоридсеребряного электрода сравнения в течение 24 ч, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного потенциала [6].

В связи с этим получение лакокрасочной эпоксидной композиции для создания защитного покрытия с повышенной коррозионной стойкостью в водных растворах NaCl иллюстрируется следующими примерами.

**Пример 1** (таблица, исследуемый образец с индексом 2).

К эпоксидной смоле марки Э-41р (ТУ 6-10-1316-84) 90,0 мас. % добавляют 10 мас. % отвердителя № 4 - раствор полиамидной смолы в органическом растворителе [4], полученную смесь перемешивают в диссольвере Dispermat в течение 15 мин со скоростью вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин. Составленную лаковую композицию наносят на подложку методом полива. Отверждают композицию в термостате при повышенных температурах (100 °С). Толщина формируемого покрытия - 30 мкм.

**Пример 2** (таблица, исследуемый образец с индексом 4).

Приготавливают композицию, состоящую из 89,91 мас. % эпоксидной смолы марки Э-41р (ТУ 6-10-1316-84) и 0,1 мас. % 10 %-го раствора ОГФМАК в диметилформамиде. К приготовленной композиции добавляют 10 мас. % отвердителя № 4 - раствор полиамидной смолы в органическом растворителе [4], полученную смесь перемешивают в диссольвере Dispermat в течение 15 мин со скоростью вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин. Составленную лаковую композицию наносят на подложку методом полива. Отверждают композицию в термостате при повышенных температурах (100 °С). Толщина формируемого покрытия - 30 мкм.

**Примеры 3-6.**

Выполнены аналогично примерам 1-2, но отличаются разным соотношением компонентов смеси.

# BY 21959 C1 2018.06.30

Конкретное соотношение ингредиентов композиции для каждого из составов, а также результаты испытаний приведены в таблице.

## Скорость коррозии подложки в 3 % водном растворе NaCl

| Наименование параметра  | Исследуемые образцы                              |          |          |          |          |          |          |      |
|---|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------|
|   | 1  | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8    |
|   | Покрyтия, формируемые из предлагаемой композиции |          |          |          |          |          |          |      |
| без покрытия  | покрытие из немодифицированной эпоксидной смолы  | прототип | 99,9/0,1 | 99,7/0,3 | 99,5/0,5 | 99,3/0,7 | 99,0/1,0 |      |
| Скорость коррозии подложки в 3 % водном растворе NaCl, mA/cm <sup>2</sup> , определяемая графически [6] | 0,804  | 0,631    | 0,621    | 0,6      | 0,45     | 0,28     | 0,15     | 0,08 |

Примечание: в качестве подложки использовалась Сталь 08 кп

Таким образом, покрытия на основе предлагаемой композиции по сравнению с прототипом обладают большей коррозионной стойкостью при воздействии 3 %-го водного раствора NaCl в течение 24 ч при 20 °С примерно в 10 раз, что способствует значительному увеличению срока службы конструкций, выполненных из низкосортной стали, при воздействии на них агрессивных водносолевых сред.

Данное изобретение может быть внедрено на предприятиях Республики Беларусь, выпускающих лакокрасочные материалы, в частности на ОАО "Лакокраска" (г. Лида) и ОАО "Минский лакокрасочный завод" (г. Минск).

### Источники информации:

1. Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. - М.: Энергия, 1973. - 416 с.
2. Патент России 2180907, МПК<sup>7</sup>С 09D 163/02, 2007.
3. Патент США 5969043, МПК<sup>7</sup>С 08L 53/00, 1999.
4. Отвердитель № 4: ТУ 6-10-1429-79. Введ. 15.07.1979. - М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции: Издательство стандартов, 1979. - 19 с.
5. Патент РБ 8794, МПК<sup>7</sup>С 09 D 163/02, 2006 (прототип)
6. Крутько Э.Т. и др. Полифункциональный имидосодержащий олигомер - эффективный модификатор эпоксидиановых композиций // Прикладная химия. - 2014. - Т. 87. - № 6. - С. 814-820.