



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 198 997

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 12 78
(21) PV 8100-78

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 09 D 3/58

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 01 8 82

(75)

Autor vynálezu SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., PARDUBICE
DVOŘÁK ADOLF ing., PARDUBICE

(54) Tvrditelné penetrační laky na bázi epoxidových a nenasycených polyesterových pryskyřic

1

Vynález se týká tvrditelných penetračních laků pro úpravu porézních, především alkalických povrchů, např. betonu, omítek apod., ale i dřeva a celulózových dekoračních fólií. Penetrační laky se běžně používají pro snížení nasákavosti podkladů a zvýšení jejich povrchové pevnosti. Na penetrované podklady se pak nanáší nátěrové hmoty, podlahoviny, popřípadě tmely nebo laky a emaly. Penetrací podkladů se dosahuje zvýšené adheze těchto hmot, neboť pojivo penetračního laku pronikne do povrchových vrstev nasákavého podkladu a zlepší jeho mechanické vlastnosti, např. pevnost v tlaku, adhezi a dále smočí a s podkladem spojí povrchovou vrstvičku, která obvykle není dostatečně smáčitelná kompozicemi o vyšší konzistenci, např. při aplikaci tmelů a lících podlahovin nebo nenasycených polyesterových laků. Penetrační laky lze rozdělit do dvou základních skupin, a to na typy rozpouštědlové, což jsou roztoky pojiv v organických rozpouštědlech, popřípadě s přídavkem síťujících činidel, a na typy disperzní, což jsou disperze pojiv ve vodě, popřípadě v organických rozpouštědlech.

Penetrační laky rozpouštědlové pronikají svým podkladem do větší hloubky nežli disperzní a tím lépe zpevňují jeho povrch. Průnik disperzních laků je omezen velikostí částic disperze ve vztahu k průměru kapilárního systému podkladu. Tyto typy však obvykle vytvářejí jen penetraci povrchovou, vyhovující např. pod nátěry, ne však pod mechanicky namáhané vrstvy, jako je tomu především u podlahovin. Při mechanickém namáhání podlahovin, např.

198 997

pojízdním vozíků, se nedostatečně penetrovaná vrstva pod podlahovinou rozdrtí a tato se pak odlupuje.

Penetrační laky mají široké uplatnění ve stavebnictví při aplikaci nátěrů, podlahovin, laminátů a tmelů na podkladové betony, popřípadě na cemento-vápenaté omítkoviny nebo azbesto-cementové hmoty. Tyto typy podkladů obsahují vždy volnou vápenatou alkalitu, jejíž množství zvolna klesá v závislosti na době stárnutí a na typu prostředí. Obvykle se požaduje minimálně 21 dnů stárnutí podkladu na vzduchu před jakoukoli další povrchovou úpravou. Pro nátěry lze tuto dobu značně zkrátit tím, že se provede penetrace vodou ředitelným penetračním lakem, který převádí volnou alkalitu do sloučenin ve vodě nerozpustných, např. obsaženou kyselinou šťavelovou nebo jejími ve vodě rozpustnými solemi (čs. autorské osvědčení č. 160844). Za těchto podmínek lze např. provést stabilní nátěr čerstvého betonu již po 3 hodinách od jeho přípravy. Pro neutralizaci volné alkality se používá oplachu povrchů solemi kyseliny šťavelové, borité, silikofluoridy apod. Nevýhodou těchto neutralizačních oplachů je nutnost omytí vodou po neutralizaci nebo opískování, aby přebytečné soli na povrchu nekrystalizovaly a tím nesnižily adhezi povrchových úprav. Jsou známy i oplachy vodnými roztoky kyseliny chlorovodíkové a fosforečné, kombinované s opískováním povrchů, které se používají především při laminaci nádrží nebo úpravě betonů pod podlahoviny. Nevýhodou tohoto postupu je značná pracnost a někdy i hloubkové narušení betonů.

Široké uplatnění a rozšíření mají penetrační laky na bázi pojiv s vysokou odolností proti alkali^{tě}/např. epoxidové penetrační laky na bázi středněmolekulárních epoxidových pryskyřic dianového typu. Při vhodné kombinaci rozpouštědel se dosahuje vyhovující hloubky penetrace (8 až 12 mm), vyhovujícího zpevnění povrchu a výborné adheze epoxidových a některých polyuretanových kompozic. Nevývohují však pro kompozice na bázi nenasyčených polyesterových pryskyřic, které se s povrchu snadno odlupují. Pro tento typ kompozic se provádí penetrace roztokem nenasyčených polyesterových pryskyřic s přídavkem urychlovačů a iniciátorů. Nevýhodou těchto penetrací je obvykle malá odolnost pojiva proti alkalitě podkladu, která může způsobit např. postupné změknutí až rozleptání laminované vrstvy v místě narušení betonu, kde proniká alkalická voda. Tato penetrace je zároveň citlivá na vlhkost podkladu, která může vytvrzení vážně narušit. Pro snížení citlivosti k vlhkosti lze použít vhodný iniciační systém nebo speciální pryskyřice se zvýšenou odolností proti vlhku a alkalitě.

Pod nenasyčené polyesterové penetrační laky lze povrch upravit předběžnou neutralizací volné alkality oplachem vodnými roztoky kyselin nebo solí. Při použití např. solí kyseliny šťavelové, která je velmi účinná, je však nutno provést mimořádně důkladně oplach vodou, neboť kyselina šťavelová i její soli již ve stopách inhibují vytvrzování nenasyčených polyesterů, což se snadno zjistí nanesením polyesterového laku na takto upravený povrch a sledováním průběhu jeho vytvrzení a přilnavosti vrstvy k podkladu.

Pro azbestocementové podklady se může použít např. penetrace roztokem kyselé fermeže, která s volnou alkalitou vytvoří hydrofobní, ve vodě nerozpustné vápenaté soli mastných kyselin. Uvedený způsob však nevyhovuje při povrchové úpravě nenasyčenými polyesterovými,

polyuretanovými a epoxidovými kompozicemi, které mají na takto upraveném povrchu nízkou adhezi.

Při výrobě nábytku se v široké míře používají nenasyčené polyesterové laky a emaily na různé typy porézních podkladů, jako jsou dýhy dřevěné, dýhy podélně slepované či fólie na bázi celulozových materiálů napojené zpevňující pryskyřicí, např. močovino-melaminovou, vytvrzovanou kyselinami nebo solemi, zejména chloridem amonným. Pronikající lepidla, popřípadě podíly lepidel na povrchu podkladů jsou příčinou řady defektů objevujících se především při použití nenasyčených polyesterových laků, např. stříbření v porech, vznik mikrobublinek, kráterků, nebo s tím spojené snížení adheze nátěru k podkladu. U světlých dřevin, jako je třeba topol, může dojít k nerovnoměrnému vybarvení plochy vlivem adsorpce složek urychlovače, obvykle Co^{2+} oktoátů nebo naftenátů. Někdy se podaří podmínky částečně upravit nařazením první vrstvy laku organickými rozpouštědly (belg. pat. č. 670 996), avšak u povrchu znečištěného lepidly tento postup nevyhovuje.

K uvedeným potížím prakticky nedochází při použití tvrditelných penetračních laků na bázi epoxidových a nenasyčených polyesterových pryskyřic, které jsou předmětem předloženého vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že tyto laky sestávají ze 17 až 50 hmot. dílů nenasyčené polyesterové pryskyřice, 40 až 70 hmot. dílů epoxidové pryskyřice, s výhodou dianového typu, o mol. hmotnosti 300 až 500, 7 až 55 hmot. dílů styrenu, případně s obsahem do 20 hmot. % alkylesterů kyseliny akrylové a metakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 8 a/nebo do 3 hmot. % kyseliny akrylové a metakrylové, 0,01 až 2 hmot. díly kyseliny fosforečné a/nebo jejích parciálních esterů s alifatickými polyoly, 0,01 až 7 hmot. dílů kyseliny šťavelové a/nebo jejích parciálních alkylesterů s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 6, 200 až 1000 hmot. dílů organických rozpouštědel ze skupiny zahrnující aceton, ^{etyl}metylketon, metylizobutylketon, alifatické alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 6 a alkylestery kyseliny octové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 5, 2 až 30 hmot. dílů katalyzátoru iontové polymerace na bázi rovnovážných směsí kyseliny fluorovodíkové a kyseliny borité, s výhodou ve formě aduktů s fenylglycidyléterem ve hmot. poměru 1 : 2 až 1 : 3 a 0,5 až 5 hmot. dílů organického peroxidu, s výhodou ketonperoxidu, s obsahem aktivního kyslíku 1 až 10 hmot. %. Kromě těchto složek mohou penetrační laky obsahovat případně ještě až 1,5 hmot. dílu urychlovače, s výhodou kobaltnaftenátu nebo kobaltoktoátu, až 0,01 hmot. dílu stabilizátoru typu chinonů a až 12 hmot. dílů pigmentů a/nebo barviv.

Použitá nenasyčená polyesterová pryskyřice může s výhodou obsahovat vázaný chlor. Jako parciální ester kyseliny fosforečné a polyolu je vhodný zejména reakční produkt této kyseliny s etylenglykolem a/nebo propylenglykolem v ekvimolárním poměru, jako organické rozpouštědlo především směs acetonu, etylacetátu a butyl- a/nebo propylalkoholu v objemovém poměru 3 : 1 až 2 : 0,2 až 1.

Pro přípravu penetračního laku podle vynálezu se používají nenasyčené polyesterové pryskyřice, připravené z dvojmocných alkoholů, především etylenglykolu, propylenglykolu, případně dianolu, nasycené dikarboxylové kyseliny, jako je kyselina ftalová a její izomery,

198 997

kyselina adipová, chlortetrahydroftalová, endometylentetrahydroftalová, dále z nenasycené dikarboxylové kyseliny, hlavně kyseliny maleinové, popřípadě fumarové. Při syntéze se obvykle vychází z příslušných anhydridů kyselin. Poměrem mezi nasycenými a nenasycenými dikarboxylovými kyselinami se řídí reaktivita polyesteru. Rozpustnost ve styrenu a reaktivních monomerech se zvyšuje použitím propylenglykolu jako polyolu, terminací alkoholy, např. cyklohexanolem, popřípadě alifatickými dikarboxylovými kyselinami, především kyselinou adipovou. Použitím chlorovaných složek při syntéze se zvyšuje výsledná reaktivita kompozice s epoxidovými pryskyřicemi, popřípadě snižuje vliv vzdušného kyslíku na lepivost povrchů nátěrů. Snižování inhibice vzdušným kyslíkem se může dosáhnout modifikací polyesterů allylétery, popřípadě přidávkou nízemolekulárních esterů obsahujících vázaný allyléter.

Nenasycené polyesterové pryskyřice se obvykle připravují jako roztoky v reaktivním monomeru, převážně styrenu, o sušině cca 60 až 70 %. Pro úpravu konzistence i pro zvýšení síťování kopolymerací v tenké vrstvě je nutno zvýšit obsah styrenu, neboť se po nanesení rychle odpařuje. Z hlediska snížení odpařování je výhodnější použít níže těkavé estery kyseliny akrylové nebo metakrylové, které mohou mít i příznivé plastifikační účinky, např. butyl- nebo 2-etylhexylakrylát. Přidávkou kyseliny akrylové do 2% na sušinu pojiva se zvýší adheze.

Z epoxidových pryskyřic se používají nízkomolekulární typy o mol. hmotnosti 300 až 500, které obsahují v molekule dvě epoxyskupiny, s výhodou pryskyřice dianového typu. Je však možno použít i jejich kombinací s glycidylétery, které mají plastifikační účinky a zlepšují snášitelnost složek pojiva penetračního laku. Tyto epoxidové pryskyřice se vytvrzují katalyzátory iontové polymerace na bázi rovnovážných směsí kyseliny fluorovodíkové a borité, s výhodou reakční směsí (aduktem) glycidyléterů s těmito katalyzátory. Za přítomnosti vázaného chloru, kyselých esterů kyseliny fosforečné nebo kyseliny šťavelové se vytvrzování urychluje, snižuje se citlivost k vlhkosti, alkalitě podkladu a dosahuje se nelepivosti velmi tenkých vrstev, což je významné především u penetračních laků kombinovaných s nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi.

Kyselé estery glykolů a polyolů se připravují s výhodou v mol. poměru obou složek 1 : 1. Jako polyoly lze použít etylen- a propylenglykol, případně jejich étery, jako diglykoléter. Z dalších polyolů vyhovuje glycerin a neopentylglykol.

Kyselina šťavelová se používá krystalická, a to čistá i technická, kyselina akrylová čistá nebo technická, s výhodou stabilizovaná chinony. Organické peroxidy, způsobující síťování, jsou běžné typy pro nenasycené polyesterové kompozice. Jsou to např. směsi cyklohexanon- a metylcyklohexanonperoxidů, metyletylketonperoxidů apod. Jedná se především o peroxidy, které za přítomnosti Co-solí jako urychlovačů jsou schopny síťovat nenasycené polyesterové kompozice při teplotách cca 15 až 30 °C.

Organická rozpouštědla, jako ketony, estery kyseliny octové a alkoholy, mohou být používána čistá až technická. Penetrační laky podle vynálezu lze připravit dvojím způsobem. Podle prvního se připraví samostatně roztok epoxidové pryskyřice a nenasycené polyesterové pryskyřice s přidávkou reaktivního monomeru, případně Co-urychlovače a stabilizátoru,

např. hydrochinonu. Jako druhá složka roztok kyseliny šťavelové, případně kyseliny akrylové, v organických rozpouštědlech, přičemž se s výhodou kyselina šťavelová, případně její parciální ester, rozpustí nejprve v alkoholu a pak doředí ketonem a acetátem. Třetí složkou je roztok katalyzátoru iontové polymerace v organickém peroxidu, který je omezeně stabilní při skladování, nebo adukt katalyzátoru iontové polymerace s organickým peroxidem, který je stabilnější. Před aplikací se nejprve smísí první dvě složky /bezprostředně před aplikací se přidává složka třetí.

Druhý způsob přípravy spočívá v tom, že se v organických rozpouštědlech rozpustí všechny složky navzájem s výjimkou organického peroxidu a katalyzátoru iontové polymerace, které se opět přidají až těsně před aplikací.

Pojivo penetračního laku síťuje, přičemž kyselina šťavelová a její parciální estery mají funkci jednak katalytickou a jednak neutralizují volnou alkalitu podkladu. Na vytvrzeném penetračním laku na betonu má nenasyčený polyesterový lak normální průběh vytvrzování i v tenké vrstvě, to znamená, že kyselina šťavelová nátěr neinhibuje. Epoxidové kompozice, vytvrzené polyaminy, i nenasyčené polyesterové tmely a podlahoviny mají na penetrovaném betonu vyhovující adhezi i po několikadenním působení vodného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kterým je betonová podložka provlhčována od podkladu. Za uvedených podmínek zůstává penetrovaná vrstva suchá, bez výkvětů.

Hloubka penetrace lakem podle vynálezu je na betonových podkladech, azbestocementových deskách i celulozových podkladech vyhovující, což je při zvýšené vlhkosti závislé především na vhodném složení organických rozpouštědel a volbě alifatického alkoholu. Z chování penetrovaných povrchů vůči vodě lze předpokládat, že více utěsňují kapilární systém betonového podkladu a tím snižují vztlínavost vody než modelové penetrační laky ze samotných epoxidů nebo ze samotných nenasyčených polyesterů.

Doba dosažení nelepivosti penetračního lakového nátěru se zkracuje zvýšením podílu epoxidové složky v pojivu, snížením obsahu vody v katalyzátoru iontové polymerace nebo přidávkou nenasyčených polyesterových laků neinhibovaných vzduchem.

Příklad 1

Složka A - roztok pojiv:

Epoxidová pryskyřice dianového typu

o mol. hmotnosti 370

500 hmot. dílů

Nenasycená polyesterová pryskyřice na bázi kyseliny

chlortetrahydroftalové, ftalanhydridu, maleinanhydridu a etylenglykolu ve formě 70%ního roztoku

ve styrenu

500 hmot. dílů

Styren

23 hmot. dílů

Butylakrylát

2 hmot. díly

Co-naftenát ve formě roztoku v toluenu s obsahem

2% hmot. Co

2,5 hmot. dílu

198 997

1%ní roztok hydrochinonu v etylacetátu 4 hmot. díly

Složka B - roztok aktivních komponent v organických
rozpuštědlech:

Aceton 3 100 hmot. dílů

Etylacetát 1 550 hmot. dílů

Parciální ester kyseliny fosforečné a etylenglykolu

v mol. poměru 1 : 1 3 hmot. díly

6,25%ní roztok kyseliny šťavelové v butylalkoholu 374 hmot. díly

Složka C - tvrdidlo:

Adukt iontového katalyzátoru s fenylglycidyléterem

ve hmot. poměru 1 : 3 125 hmot. dílů

Methylcyklohexanonperoxid ve formě roztoku v cyklohexanolu

s obsahem 8 hmot. % aktivního O₂ 11 hmot. dílů

Postup přípravy:

Složka A se připraví smísením jednotlivých komponent při teplotě 20 až 40 °C. Složka B se připraví tak, že se kyselina šťavelová a parciální ester kyseliny fosforečné nejprve rozpustí v butylalkoholu a roztok se přidá do směsi ostatních komponent. Složka C se připraví prostým smísením uvedených látek. Všechny operace se provádějí při běžných teplotách, tj. od 15 do 30 °C.

Před aplikací se smísí složky A a B a k nim se pak přidá složka C. Penetrační lak se nanese na beton a rozetře se. Po 24 hodinách je možno na takto upravený povrch betonu nanášet polyesterové nebo epoxidové lící podlahoviny.

Příklad 2

Penetrační lak na světlé dřeviny:

Složení laku je obdobné jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo 374 hmot. dílů roztoku kyseliny šťavelové přidá pouze 100 hmot. dílů. Tento lak se nanáší na podklad (dřevo) stříkáním nebo clonovacím nanášecím zařízením v množství 30 až 60 g/m². Po jeho vytvrzení se na něj nanáší lak z nenasyčených polyesterových pryskyřic.

Příklad 3

Penetrační lak barevný:

Epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 450 600 hmot. dílů

Nenasycená polyesterová pryskyřice na bázi kyseliny ftalové

a maleinové v mol. poměru 1 : 2,5 a propylenglykolu ve
formě 65%ního roztoku ve styrenu 400 hmot. dílů

Styren 10 " "

Aceton 3 000 " "

Etylacetát 1 000 " "

Butylacetát	500 hmot. dílů
Metyletylketon	100 hmot. dílů
Parciální ester připravený z neopentylglykolu a kys. fosforečné v mol. poměru 1 : 1,1	4 hmot. díly
12%ní roztok kys. šťavelové ve směsi n-propylalkoholu a n-butylalkoholu ve hmot. poměru 1 : 1	390 hmot. dílů
Co-oktoát ve formě roztoku ve směsi toluenu a styrenu s obsahem 2,2 hmot. % Co	2 hmot. díly
Pigmentová pasta na bázi směsi červeného Fe_2O_3 a dibutylftalátu (hmot. poměr 1 : 1)	20 hmot. dílů
Uvedené složky se navzájem smísí, rozpustí a přidá se 14 hmot. dílů ketonperoxidu s obsahem 6,5 hmot. % aktivního O_2 a 40 hmot. dílů iontového katalyzátoru. Po zhomogenizování je lak připraven k použití.	

Příklad 4

Penetrační lak na dřevěné dýhované podklady:

Složka A:

Epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti

370 až 400

50 hmot. dílů

Aceton

100 " "

Etylacetát

300 " "

Metilcyklohexanonperoxid s obsahem 10 hmot. %

aktivního O_2

5 hmot. dílů

Po rozpuštění epoxidové pryskyřice v acetonu se přidá roztok peroxidu v etylacetátu.

Složka B

Nenasycená polyesterová pryskyřice ve formě 70%ního roztoku

ve styrenu

50 hmot. dílů

Co-oktoát ve formě roztoku v toluenu s obsahem

2 hmot. % Co

0,5 hmot. dílů

Katalyzátor iontové polymerace (bezvodý)

5 hmot. dílů

Před použitím laku se obě složky smísí, zhomogenizují a ihned nanesou na podklad. Po 10 min. vytvrzování při 50°C a po vychladnutí se na upravený podklad nanáší polyesterový lak, který vytváří povlak bez defektů. Doba želatínace penetračního laku (na skle) činí 2 min. při 22°C , nelepivosti povrchu se dosáhne za 4 min. rovněž při 22°C .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Tvrditelné penetrační laky na bázi epoxidových a nenasyčených polyesterových pryskyřic, vhodné zejména pro porézní alkalické podklady, ale i dřevo a celulózové dekorační fólie, vyznačené tím, že sestávají ze 17 až 50 hmot. dílů nenasyčené polyesterové pryskyřice, 40 až 70 hmot. dílů epoxidové pryskyřice, s výhodou dianového typu, o mol.

198 997

hmotnosti 300 až 500, 7 až 55 hmot. dílů styrenu, případně s obsahem do 20 hmot. % alkyl-esterů kyseliny akrylové a metakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 8 a/nebo do 3 hmot. % kyseliny akrylové a metakrylové, 0,01 až 2 hmot. díly kyseliny fosforečné a/nebo jejích parciálních esterů s alifatickými polyoly, 0,01 až 7 hmot. dílů kyseliny šťavelové a/nebo jejích parciálních alkylesterů s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 6, 200 až 1000 hmot. dílů organických rozpouštědel ze skupiny zahrnující aceton, ^{etyl}metylketon, metylizobutylketon, alifatické alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 6 a alkylestery kyseliny octové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 5, 2 až 30 hmot. dílů katalyzátoru iontové polymerace na bázi rovnovážných směsí kyseliny fluorovodíkové a kyseliny borité, s výhodou ve formě aduktů s fenylglycidyléterem ve hmot. poměru 1 : 2 až 1 : 3, 0,5 až 5 hmot. dílů organického peroxidu, s výhodou ketonperoxidu, s obsahem aktivního kyslíku 1 až 10 hmot. % a popřípadě ještě až 1,5 hmot. dílu urychlovače, s výhodou kobaltnaftenátu nebo kobaltoktoátu, až 0,01 hmot. dílu stabilizátoru typu chinonů a až 12 hmot. dílů pigmentů a/nebo barviv.

2. Tvrditelné penetrační laky podle bodu 1, vyznačené tím, že obsahují nenasycené polyesterové pryskyřice s vázaným chlórem.
3. Tvrditelné penetrační laky podle bodu 1, vyznačené tím, že jako parciální ester kyseliny fosforečné a polyolu obsahují reakční produkt uvedené kyseliny s etylenglykolem a/nebo propylenglykolem v ekvimolárním poměru.
4. Tvrditelné penetrační laky podle bodu 1, vyznačené tím, že jako organické rozpouštědlo obsahují směs acetonu, etylacetátu a butyl- a/nebo propylalkoholu v objemovém poměru 3 : 1 až 2 : 0,2 až 1.