



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234 516

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 06 83
(21) (PV 4655-83)

(51) Int. Cl.³ C 09 D 3/80

(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 01 11 87

(75)
Autor vynálezu ULIČNÝ JAN ing., HOLEŠOV,
ŠEVČÍK BOHUMIL ing.,
KARÁSEK OTAKAR ing., GOTTWALDOV,

LACINA JAROSLAV ing., CHROPYNĚ,
MRLÍKOVÁ EVA, GOTTWALDOV

(54) Vodně disperzní nátěrová hmota pro povrchovou úpravu ohebných syntetických pásových materiálů

Vynález se týká zlepšení zpracovatelských vlastností vodně disperzních nátěrových hmot pro povrchovou úpravu poromerů a jiných ohebných syntetických pásových materiálů. Nátěrová hmota podle vynálezu obsahuje 0,3 až 16 % hmot. polyakrylátového zahušťovadla, 0,05 až 0,3 % hmot. amoniaku, 0,7 až 1,3 % hmot kaseinu, 1,5 až 11 % hmot. pigmentu, 1 až 5 % hmot. neionogenní povrchově aktivní látky, dále dvě ze skupiny vzájemně nesnášenlivých polymerních pojiv, zahrnující kopolymer akrylát-butadien, termoreaktivní kopolymer akrylát-styren, kopolyakrylát a polyuretan, přičemž vybraná dvě polymerní pojiva jsou v hmotnostním poměru 1:4 až 4:1, dále případně melaminformaldehydový předkondenzát, vosky a vosk. Nátěrová hmota může obsahovat kasein a pigment s výhodou ve formě kaseinové pigmentové preparace, v níž je sušina složena z 9 až 30 % hmot. kaseinu a 91 až 70 % hmot. pigmentu, a která je připravena disperzací a homogenizací pigmentů a případně plniv v koloidním alkalickém vodném roztoku kaseinu s přísadami tak, že výsledný roztok má koncentraci 30 až 60 % hmot.

Vynález se týká vodně disperzní nátěrové hmoty pro povrchovou úpravu ohebných syntetických pásových materiálů, zejména poromerů na bázi polyuretanů.

Úpravářské systémy pro ohebné plošné materiály mohou být rozpouštědlové, ale i klasické - vodně disperzní. U poromeric-kých syntetických usní se velmi často používá kombinace obou typů. Barevná základní vrstva povrchové úpravy je v tomto případě vytvořena aplikací vodně disperzních nátěrových hmot v jednom nebo častěji ve více nánosech. Na ní se aplikuje rozpouštědlový systém nátěrové hmoty finišové.

V kontinuálním výrobním procesu jsou vedle konečných užit-ných vlastností neméně důležité i zpracovatelské vlastnosti úpravářských systémů pro jednotlivé vrstvy povrchové úpravy. Cílem výběru komponent a konečné formulace úpravářských systé-mů musí být bezriziková, reprodukovatelná výroba.

Vodně disperzní nátěrové hmoty formulované na bázi vodných disperzí vhodných polymerních poživ jsou komplikované koloidní systémy, jejichž stabilita je do značné míry citlivá na vnější podmínky, např. při přípravě a zpracování na nanášecích strojích. Nejčastěji jsou to:

- válcový nanášecí stroj pro aplikaci hlavního podílu hmotnosti nánosu barevné nátěrové hmoty;
- stříkací stroj, který se používá k překrytí častých defektů z válcového nanášení - rýhy, vzduchové bubliny a j. - a pro konečnou egalizaci barevného odstínu.

Pro vytvoření kvalitní barevné základní vrstvy povrchové úpravy je nutné, aby nátěrová hmota vykazovala optimální zpracovatelské vlastnosti. Mezi nejdůležitější zpracovatelské vlastnosti patří:

- dokonalá mechanická a elektrolytická stabilita
- stabilita proti rozdělování směsí pigmentů
- dobrá roztékavost
- nízká pěnivost
- možnost regulace hmotnosti nánosu na daném nanášecím zařízení.

Zpracovatelské vlastnosti ovlivňují kvalitu provedeného nánosu a tím mohou významně ovlivňovat i užité vlastnosti povrchové úpravy. S ohledem na konečnou kvalitu barevného nánosu a na ekonomiku výroby jsou základní zpracovatelské vlastnosti nátěrové hmoty pro uvedené typy nanášecích zařízení spojeny s problematikou roztékání, t.j. vytvoření souvislé hladké, egální vrstvy mokrého nánosu nátěrové hmoty.

Roztékavost nátěrové hmoty je důležitým požadavkem pro dosažení egálního vybavení a optimální hmotnosti nánosu zejména v podmínkách kontinuální výroby. Tento kvalitativní parametr zahrnuje dva základní aspekty:

- a - mezipovrchové vlastnosti, t.j. vzájemnou interakci mezi povrchem upravovaného substrátu a povrchem aplikované vrstvy nátěrové hmoty;
- b - tokové vlastnosti vyjádřené charakteristikami reologickými, které vyžadují podrobnější rozbor.

Systémy vodně disperzních nátěrových hmot mají charakter newtonských kapalin. Vyznačují se výraznou strukturní viskozitou, což znamená, že hodnoty viskozity jsou ve větší či menší míře závislé na stříhovém napětí či stříhové rychlosti.

Hodnota viskozity, naměřená při zvoleném stříhovém napětí nebo stříhové rychlosti, se označuje jako zdánlivá viskozita.

Významnou reologickou charakteristikou strukturně viskozních systémů je hodnota tak zvané klidové viskozity; míní se tím hodnota viskozity, které nátěrový systém dosahuje v okolí nulového

střihového napětí - tedy v okamžiku, kdy systém projde nanáše-
cím zařízením a je rozprostřen na substrát.

U mnohých systémů však lze pozorovat, že tečení nastává
teprve po překročení určité hodnoty střihového napětí τ_0 -
- tzv. mez toku; tato vlastnost kapalného systému se nazývá
plasticita.

K reologickým anomáliím, které mohou někdy významně ovliv-
ňovat průběh i kvalitu nanášení, zejména pak roztékavost (vrstvení)
nanášecí hmoty, patří tixotropie. V tomto případě je visko-
zita systému závislá nejen na střihové rychlosti, ale i na čase-
- s dobou působení konstantního střihového napětí viskozita
klesá.

Při hodnocení parametrů nátěrových systémů pro povrstvování
nutno vzít v úvahu také mechanické složky: elasticitu kapalného
systému, pevnost v tahu a tažnost vlákna taženého z kapalného
systému.

S hodnotou elasticity kapalného systému souvisí v hlavní
míře odolnost proti kapkování. Vysoká elasticita a tažnost vlák-
na způsobují, že se štěrbiný nanášecího válce se vytahují vlákna
nátěrové hmoty. V tomto směru jsou výhodnější nátěrové hmoty s
nízkými hodnotami klidové viskozity, protože nedovolují, aby
se vytvořená vlákna zafixovala na substrátu.

O relativní důležitosti tzv. mezipovrchových aspektů a
aspektů reologických existují určité rozpory. Obecně se však
konstatuje, že jsou to především reologické aspekty, které řídí
aplikační fázi při povrstvování substrátů. Např. tvorba mokrého
filmu je při kterémkoliv způsobu aplikace - nanášení válcové,
nožové, stříkáním, kartáčováním anebo kombinované - ovlivňována
hodnotou viskozity v oblasti poměrně nízkých střihových napětí.
Ukazatelem zde může být hodnota klidové viskozity. Tvorba mokré-
ho filmu, jehož dobrá kvalita je předpokladem pro realizaci jed-
novrstvých krycích nánosů, závisí současně na schopnosti roztékání
a vrstvení a na odolnosti proti tvorbě defektů v mokrém nánosu -
vzduchové bubliny, rýhování a jiná poškození.

Systémy s výraznou strukturální viskozitou, příp. s tixotropním charakterem nebo s vysokými hodnotami meze toku jsou výhodné pro aplikaci na vysoce savé materiály (např. textilní); po aplikaci vzroste jejich klidová viskozita na velmi vysoké hodnoty, systém ztrácí tekutost a tím se zamezí penetraci do hloubky nebo dekorový tisk si zachová dokonalou ostrot kontur. Na málo savé substráty a pro plnoplošné nánosy, tedy i pro povrchovou úpravu syntetických usní, jsou vhodnější systémy s opačnými reologickými charakteristikami - s málo výraznou strukturální viskozitou, s nízkou hodnotou klidové viskozity, bez tixotropního efektu a s nízkými hodnotami meze toku.

Vodně disperzní nátěrové hmoty pro základní barevné vrstvy obsahují velký počet komponent se specifickými účinky. Základní složkou jsou zde polymerní pojiva ve formě vodných disperzí, nejčastěji na bázi polyakrylátů, polyuretanů, kopolymerů akrylátů s jinými monomerními komponentami, např. s butadienem, akrylonitrilem, styrenem, vinylacetátem a j. Dále obsahují tyto nátěrové hmoty anorganické a/nebo organické pigmenty, barviva a speciální pomocné látky pro úpravu užitných a/nebo zpracovatelských vlastností; jsou to např. látky povrchově aktivní, síťovací, odpěňovací, regulátory viskozity, látky pro úpravu omáku a j.

Nátěrové hmoty pro základní barevnou vrstvu povrchové úpravy poromerů jsou tedy složitými a citlivými koloidními systémy, jejich stabilita se vzrůstem počtu složek klesá.

K dosažení optimálních užitných vlastností povrchové úpravy je často nutné použít směsi dvou i více polymerních pojiv. Barvicí složky vnášejí do systému určitý podíl povrchově aktivních látek a kromě toho mohou někdy i samy o sobě ovlivnit reologické charakteristiky nátěrové hmoty. Zahušřovačla se používají nejčastěji polyakrylátová vzhledem k jejich vysoké účinnosti - - nemusí se tedy používat v přebytku, takže nepůsobí negativně na hodnoty nasákavosti a nezvyšují tuhost polymerního filmu.

Reologicky se však většinou vyznačují extrémní strukturní viskozitou a nekonečně vysokou hodnotou klidové viskozity - plasticita. Složitost systému zvyšují další komponenty, jako jsou síťovadla, povrchově aktivní látky, stabilizátory, vosky, silikonové sloučeniny a jiné.

Účinkem interakce jednotlivých složek v takových komplikovaných systémech vznikají nadmolekulární struktury, které ovlivňují vlastnosti kontinuálního média: zvyšuje se kohezní síla systému, mění se reologická charakteristika. Vlastnosti těchto systémů nejsou aditivní a vzhledem k počtu komponent nelze je ani předvídat. Vzájemné chování složek může být dokonce anomální do té míry, že reálné vlastnosti a chování systému se podstatně liší od teoretických předpokladů.

Z hlediska reologických charakteristik jsou tyto nátěrové hmoty systémy, které mají:

- poměrně výrazný strukturně-viskozí charakter, t.j. rychlý spád viskozity se vzrůstem stříhového napětí, který je vyjádřen poměrně vysokými hodnotami tangenty úhlu a hodnotami indexu toku;
- velmi vysoké hodnoty klidové viskozity;
- viskoplastický charakter s omezenou tekutostí a mezí toku;
- u některých formulací, zejména v závislosti na typu polymerního pojiva a pigmentové preparace tixotropní chování, v některých případech náznak reopexie;
- poměrně vysoké hodnoty tažnosti a pevnosti v tahu.

Nepříznivé tokové vlastnosti těchto nátěrových hmot se dále zhoršují ve vztahu ke kvalitě povrstvovaného substrátu nebo při použití určitého způsobu nanášení. Téměř kompaktní, uzavřený povrch z polyuretanu u neupraveného poromerického materiálu se vyznačuje mimořádně nízkou hodnotou povrchové energie, někdy označované jako kritické povrchové napětí pevného povrchu γ_c , které leží okolo $27 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Pro srovnání, u polyetylénu, který je označován jako zvláště hydrofobní materiál, se pohybuje tato hodnota okolo $31 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. S ohledem na nedostupnost povrchové

aktivních látek pro docílení tak nízkých povrchových napětí u kapalného systému a vzhledem k tomu, že při reálné konzistenci používaných nátěrových hmot vliv mezipovrchových jevů je dosti potlačen, potom nároky na příznivé reologické charakteristiky nátěrových hmot jsou opodstatněné.

Důsledky nepříznivých tokových vlastností u současných vodně disperzních nátěrových hmot pro povrchovou úpravu syntetické poromerické usně jsou:

U válcového nanášení:

- Vysoká hodnota klidové viskozity nedovolí dostatečně rychlé zacelení defektů v mokřém nános, způsobených buď "psaním" pevných částic, nebo "rýhováním" raklí. Nedokonalá kvalita této vrstvy si vyžaduje další dodatečný egalizační nános, obvykle stříkáním.
- Poměrně nízký obsah sušiny neumožňuje za stávajících provozních podmínek dosáhnout takové hmotnosti barevné vrstvy, která by byla potřebná k vytvoření jednovrstvých kryvých nánosů.

U nanášení stříkáním:

- Nátěrové hmoty mají nižší obsah sušiny, mají však relativně vyšší obsah polyakrylátového zahušťovadla než u válcového nanášení. Při průchodu tryskou stříkací pistole je nátěrová hmota podrobena vysokému stříhovému napětí, takže v této fázi má poměrně nízkou zdánlivou viskozitu, což je předpokladem pro jemné rozptýlení částic. Během letu ztrácí atomizovaná částice odpařením část kapalnou fázi, tím vzroste v kapce obsah sušiny; v nátěrové hmotě se zvýší síly interakce a tím i její strukturně-viskozí charakter. Po dopadu na substrát zaniké vysoké stříhové napětí, hodnota viskozity značně vzroste, až na klidovou viskozitu, takže vznikají velmi nepříznivé podmínky pro roztékání kapek a jejich spojení v souvislý egální nános.

Bylo pozorováno zvláště nepříznivé, anomální chování nátěrových hmot obsahujících směsi určitých typů vodně disperzních polymerních pojiv. Např. použitím směsi z polydisperzního pojiva kopolymeru akrylát-butadien s monodisperzním kopolymerem

akrylát-styren se síťovatelnými skupinami byly ~~tokové vlastnosti~~ při stříkání tak nepříznivé, že nebylo možné vytvořit dokonale egální vstřiku. V tomto případě byly tokové charakteristiky nepříznivě ovlivněny nejpravděpodobněji rozdíly v geometrickém uspořádání pevné fáze obou vodných disperzí. I když užitečné vlastnosti povrchové úpravy u této směsi pojiv byly vyhovující a jejich využití by bylo ekonomicky výhodnější, nemohla být tato směs v nátěrové hmotě s ohledem na nezvládnuté zpracovatelské vlastnosti realizována.

Nyní bylo zjištěno, že existují látky, které mohou výhodně změnit zpracovatelské vlastnosti kapalného koloidního systému, aplikovaného jako nátěrová hmota.

Nepříznivé zpracovatelské vlastnosti dosud známých nátěrových hmot pro povrchovou úpravu ohebných syntetických pásových materiálů, zejména poromerů na bázi polyuretanů, jsou značně zlepšeny u vodně disperzní nátěrové hmoty podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že nátěrová hmota na bázi polyakrylátů a/nebo jejich kopolymerů či směsí s jinými akryláty, s butadienem a/nebo styrenem, obsahující pigmenty, barviva, zahušňovací, povrchově aktivní látky, odpěňovače a další přísady nátěrových hmot, obsahuje 0,3 až 16 % hmot. polyakrylátového zahušňovací, 0,05 až 0,3 % hmot. amoniaku, 0,7 až 1,3 % hmot. kaseinu, 1,5 až 11 % hmot. pigmentu, 1 až 5 % hmot. neionogenní povrchově aktivní látky, dále dvě ze skupiny vzájemně nesnášenlivých polymerních pojiv, zahrnující kopolymer akrylát-butadien v množství 2,3 až 13,8 % hmot., termoreaktivní kopolymer akrylát-styren v množství 4,6 až 14 % hmot., kopolyakrylát v množství 2 až 10 % hmot. a polyuretan v množství 2 až 3,2 % hmot., přičemž vybraná dvě polymerní pojiva jsou v hmotnostním poměru 1:4 až 4:1, dále případně 0,002 až 0,2 % hmot. odpěňovače, 0,4 až 0,9 % hmot. melaminformaldehydového předkondenzátu a 0,4 až 0,7 % hmot. vosků, přičemž zbývající podíl do 100 % hmot. nátěrové hmoty tvoří voda. Tato nátěrová hmota s výhodou obsahuje kasein a pigment ve formě kaseinové pigmentové preparace, v níž je sušina složena z 9 až 30 % hmot. kaseinu a 91-70 % hmot. pigmentu, a která je připravena dispergací a homogenzací pigmentů a případně plniv v koloidním alkalickém vodném roztoku kaseinu s přísadami tak, že výsledný roztok má koncentraci 30 až 60 % hmot.

Ke kvantitativnímu popisu zpracovateckých vlastností nátěrové hmoty podle vynálezu je použito následujících ukazatelů:

Přímka znázorňující závislost viskozity (nebo stříhové rychlosti) na stříhovém napětí v logaritmických souřadnicích svírá s osou hodnot stříhových napětí úhel α a tangenta tohoto úhlu udává rychlost poklesu viskozity (nebo stříhové rychlosti) se stříhovým napětím, tedy udává výraznost strukturně-viskozního charakteru nátěrové hmoty.

Hodnota klidové viskozity byla určena na uvedené logaritmické závislosti extrapolací na nulovou hodnotu stříhového napětí.

Mez toku - hodnota stříhového napětí, při němž dochází k tečení systému - byla určena z grafické závislosti stříhové rychlosti na stříhovém napětí jako průsečík vzestupné přímkové části této závislosti s osou stříhových napětí.

V praxi se strukturně viskozní charakter systému často vyjadřuje pomocí indexu toku - je to poměr hodnot zdánlivých viskozit naměřených při nižší a vyšší stříhové rychlosti, obvykle v poměru 1:10 nebo 1:20. K výpočtu indexu toku byly použity hodnoty zdánlivých viskozit naměřené viskozimetrem Brookfield RVT při rychlosti 1 a 10 ot. min.⁻¹ měřicího vřetena.

Výraznost tixotropního charakteru se posuzovala z plochy hysterezní smyčky, která vznikla při proměřování závislosti stříhové rychlosti na stříhovém napětí od nulové hodnoty do maxima a zpět za definovaného časového programu.

Z mechanických vlastností nátěrových systémů pro povrstvování plošných materiálů se stanovily hodnoty tažnosti a pevnosti v tahu. Pevnost v tahu kapalného sloupce se stanovila na přístroji du Nouy, používaném k měření povrchového napětí. Pro měření pevnosti v tahu se použila kruhová destička upevněná na torzním drátě. Síla potřebná k odtržení destičky z hladiny nátěrové hmoty se určila hmotností závaží, potřebného k vyvážení destičky zpět do výchozí polohy.

Pro stanovení tažnosti se použilo principu dle Janssona: kovová destička, která se položila přesně na povrch zkoušené

nátěrové hmoty, se pohybovala rovnoměrným silným tahem směrem vzhůru. Mezi destičkou a povrchem nátěrové hmoty se tvořilo vlákno a v okamžiku přetržení se stanovila jeho délka v mm.

Při zkoumání vlivu modifikačních složek na zpracovatelské vlastnosti nátěrových hmot byla nejdříve připravena nátěrová hmota bez modifikace. Kasein jako modifikační složka se pak přidával do nátěrové hmoty používané pro základní barevnou vrstvu povrchové úpravy poromerů a nanášené na válcovém stroji. Konzistence u všech nátěrových hmot (dle ČSN 673 013) byla nastavena pomocí polyakrylátového zahušťovadla a amoniakové vody na hodnotu cca 20 s. Byly stanoveny následující veličiny: úhel α , hodnota klidové viskozity η_0 , srovnávací zdánlivá viskozita η_1 , a hodnota indexu toku I_{10} a hodnota meze toku σ_0 .

V tabulce I je uveden účinek těchto látek na sledované reologické veličiny.

Tabulka I

obsah kaseinu (% hm.)	konzistence (s)	reologické veličiny				
		(deg) α	η_1 (mPaS)	η_0 (mPaS)	I_{10}	σ_0 (dyn.cm)
-	20,8	74	10880	$1,14 \cdot 10^9$	5,74	47,5
2,5	20,6	38	1860	$6,84 \cdot 10^3$	2,82	19,5
6,3	20,4	26	920	$1,62 \cdot 10^3$	1,92	13,5

Ze srovnání hodnot úhlu α , klidové viskozity η_0 a meze toku σ_0 vyplývá, že kasein vykazuje značný účinek na potlačení pseudoplastického charakteru toku a na snížení hodnot η_0 , a to i při poměrně nízké koncentraci v systému.

Kasein patří do skupiny vysokomolekulárních bílkovin - proteidů. Makromolekulární řetězec obsahuje peptidové skupiny, na nichž účinkem např. formaldehydu, nebo látek obsahujících metylolové nebo N-alkoxymetylolové skupiny nebo účinkem dalších látek se vytváří příčné metylénové $-CH_2-$ vazby; tím dochází k fixaci a potlačení rozpustnosti kaseinového filmu.

V alkalickém prostředí se kasein rozpustí a tvoří koloidní roztok. Rychle podléhá rozkladnému účinku bakterií, takže roztoky je nutno konzervovat. Nejčastěji se používají organické sloučeniny jako je parachlormetakrezol, nitrobenzen, fenol a.j.

Kasein vytváří poměrně tvrdé filmy; jeho použitelnost v nátěrových systémech určených pro povrstvování ohebných plošných materiálů jako jsou poromerické usně, je proto ohraničena. Při optimalizaci obsahu kaseinu ve směsích pojiv používaných v těchto nátěrových hmotách se sledovaly změny hodnot počátečního modulu pružnosti v tahu E_0 a hodnoty navlhavosti u polymerních filmů v závislosti na skladbě polymerních pojiv, na obsahu kaseinu a na stupni síťování - fixace.

Zjistilo se, že v nátěrových hmotách pro povrchové úpravy ohebných plošných materiálů je možné, podle skladby nátěrového systému, přidat až 15 % sušiny kaseinu, vztaženo na celkovou sušinu polymerních pojiv v nátěrové hmotě bez negativního ovlivnění kvality povrchové úpravy.

Dále se zjistilo, že kasein je možno přidávat v různých formách. Základem všech je vodný alkalický koloidní roztok kaseinu s konzervovadlem. Ten může obsahovat další pomocné prostředky, jako jsou vosky, změkčovadla, kožní kliš, povrchově aktivní látky a případně jiné. Zvláště výhodná je kaseinová pigmentová preparace připravená disperzací a homogenizací anorganických nebo organických pigmentů, příp. i s některými anorganickými plnivými, jako jsou např. síran barnatý nebo hydroxid hlinitý ve vodném alkalickém koloidním roztoku kaseinu s konzervovadly a obsahující další uvedené pomocné prostředky.

K optimalizaci obsahu kaseinu se použil kaseinový roztok s přísadami. Zjistilo se, že k potlačení nepříznivých interakcí a k dosažení významných změn mechanických vlastností a reologických charakteristik nátěrové hmoty je nutné, aby obsah byl vyšší než 5 hmotnostních % sušiny kaseinu, vztaženo na celkovou sušinu polymerních pojiv v nátěrové hmotě. Dále se zjistilo, že kasein působí jako modifikační složka v nátěrových hmotách, které obsahují směsi polymerních pojiv nejrůznějších vlastností a jsou použity v různých podílech (poměrech) tak významně, že zpracovatelské vlastnosti modifikovaných nátěrových hmot jsou si velmi blízké.

S ohledem na ekonomiku výroby je zvláště výhodné použití kaseinových pigmentových preparací, protože je možno spojit dvě technologické operace: kaseinová pigmentová preparace působí jako látka barvicí a současně jako účinný modifikátor.

Účinnost pigmentové preparace u nátěrových hmot se zvláště výraznými vnitřními interakcemi dokazují výsledky uvedené v tabulce II na následující straně.

Pro přípravu nátěrových hmot se zde použily dvě různé směsi polymerních pojiv:

Směs A - kopolymer butylakrylát-akrylonitril s kopolymerem akrylát-butadien v hmotnostním poměru 1:1

Směs B - termoreaktivní kopolymer akrylát-styren s kopolymerem akrylát-butadien v hmotnostním poměru 1:1.

Použité pigmenty:

P - pigment v odstínu okr - kysličníky železa

S - směs pigmentu v odstínu okr + hnědá - kysličníky železa.

Použité modifikační systémy:

KPP - kaseinová pigmentová preparace

K + P - kaseinový roztok + pigment

KP+ P - kaseinový roztok s přísadami + pigment

Modifikační systémy jsou blíže specifikovány v jednotlivých příkladech.

Tabulka II: Souhrnné hodnoty vlastností nemodifikovaných a kaseinem modifikovaných nátěrových hmot

č. směs polym. pojiv	pigment	modifi- kováno	konzis- tence (s)	α		η'_{10} (mPas.)	η'_{10} (mPa.s)	I ₁₀	σ_0 (dyn.cm)	τ (Pa.10 ⁻²)	L (mm)	
				deg	tg							
1	A	P	-	18,8	52	1,28	3 240	39 080	4,18	22,0	0,97	8,1
2	A	P	KPP	19,0	37	0,76	1 400	3 467	3,02	12,5	0,81	6,0
3	B	S	K+P	19,2	20,0	0,37	540	760	1,87	-	-	-
4	B	S	KP+P	20,2	27,5	0,52	900	1 750	2,12	-	-	-
5	B	P	KPP	19,2	23	0,42	640	860	1,90	7,0	0,79	6,0
5a	B	P	-	19,3	62	1,88	5 280	511 870	4,98	30,0	1,10	9,2

U směsi B polymerních pojiv lze potvrdit silnější interakce mezi komponentami, které jsou vyjádřeny velmi vysokou hodnotou klidové viskozity η_0 , jakož i dalšími mechanickými hodnotami a reologickými charakteristikami; ty jsou v tomto případě tak nepříznivé, že nátěrovou hmotu obsahující tuto směs pojiv není možno nanášet např. stříkáním. Poměrně malým přídatkem kaseinového modifikátoru se dosáhlo výrazného potlačení vnitřních struktur a tím i zvýšení pohyblivosti vrstev, zlepšení tokových vlastností a roztékavosti nátěrové hmoty po nanesení na upravovaný substrát. Jako modifikační přísada má kasein rovněž schopnost úplně odstranit tixotropní charakter a dále zlepšit tečení nátěrové hmoty v oblasti velmi nízkých stříhových napětí potlačením meze toku. Kasein dále snižuje mechanické hodnoty; kapalně vlákno ztrácí svoji elasticitu a zejména při válcovém nanášení nátěrová hmota se lépe odděluje od aplikačního válce a předává na povrstvovaný substrát.

Použití kaseinu v nátěrové hmotě má další příznivé důsledky. Vysušená vrstva nátěrové hmoty s kaseinem má hydrofilní charakter; tím se zřetelně zlepšuje smáčivost této vrstvy a roztékavost dalších aplikovaných nánosů. Na přístroji Contact Angle Analyzer se měřily dotykové úhly θ u kapek nátěrových hmot a zjistilo se, že hodnoty těchto úhlů při aplikaci na vrstvu nátěrové hmoty s kaseinem jsou zřetelně nižší než při aplikaci téže nátěrové hmoty na barevnou vrstvu bez kaseinu.

U vícevrstevným nánosů se tak zlepšují podmínky pro vytvoření kvalitní barevné vrstvy povrchové úpravy úpravou reologických charakteristik i zlepšením poměrů mezipovrchových.

Významný je rovněž příspěvek kaseinu ke zvýšení hodnot propustnosti vodních par přes polymerní film. Při hodnocení samostatných filmů z polymerních pojiv se zjistilo, že přídatek kaseinu zvyšuje hodnoty propustnosti pro vodní páry u pigmentovaných filmů o 20 - 30 %. Tím se vytváří předpoklady pro podstatné zlepšení významné užitné vlastnosti poromerik - komfortnosti při nošení obuvi vyrobené z tohoto materiálu.

Přídavek kaseinu v množství nad 11 hmotnostních % zřetelně zvyšuje hodnoty navlhavosti polymerního filmu a to se nepříznivě odráží v nízkých hodnotách odolnosti povrchové úpravy proti otěru za mokra.

Bylo zjištěno, že fixace kaseinu je možno provést současně se síťováním termoreaktivních polymerních pojiv přídavkem sloučenin např. s metylolovými nebo N-alkoximetylolovými skupinami, přičemž tyto sloučeniny mohou případně obsahovat volný, zbytkový formaldehyd. K tomu se použije např. vodorozpusťný melaminformaldehydový předkondenzát v množství do 10 hmotnostních %, vztaženo na celkovou hmotnost sušiny polymerních pojiv. Reakce síťování a fixace proběhnou při expozici materiálu při teplotách 130 až 140 °C po dobu 2 min.

Nátěrová hmota podle vynálezu se připraví tak, že se nejprve připraví zahušťovací sůl z vodě disperzních zahušťovadel na bázi polyakrylátů a z anorganické nebo organické zásady, nejlépe z amoniakové vody; po ustálení viskozity se do zahušťovací soli přidá buď pigmentová preparace a dále vodný alkalický koloidní roztok kaseinu s konzervovadlem a s dalšími pomocnými látkami, např. s vosky, změkčovadly, povrchově aktivními látkami a jinými, nebo se použije kaseinová pigmentová preparace (přičemž je možno případně přidat k této některou z dalších uvedených modifikačních kaseinových směsí), dále se vmíchají vodné disperze polymerních pojiv a potřebné pomocné prostředky, jako jsou povrchově aktivní látky, prostředek odpěňovací, síťovací, případně další. Optimální viskozita pro zvolený způsob nanášení se reguluje obsahem zahušťovací soli.

Při přípravě nátěrové hmoty se může postupovat i tím způsobem, že zahušťování se provádí jako poslední operace bez předchozí přípravy zahušťovací soli: anorganická nebo organická zásada, nejlépe amoniaková voda, se přidává do směsi ze všech výše uvedených komponent jako poslední složka v takovém množství, aby nátěrová hmota vykazovala hodnotu pH 7-10.

Použití modifikační přísady podle vynálezu do nátěrových hmot pro povrchovou úpravu ohebných plošných materiálů, jako jsou poromerické a jiné syntetické usně, v kontinuálním výrobním procesu přináší významné výhody v technologii i ekonomice výroby. Modifikace pomocí kaseinu má velmi příznivý vliv na zpracovatelské vlastnosti nátěrových hmot a umožňuje:

- realizovat formulace nátěrových hmot, které obsahují suroviny sice ekonomicky velmi výhodné, ale z hlediska zpracovatelských vlastností dosud reálně nepoužitelné. Tímto způsobem lze významně rozšířit oblast použitelných surovin, např. i na domácí zdroje;
- spojit při použití kaseinových pigmentových preparací dvě technologické operace a funkce - vybarvování a modifikaci;
- dobrou kvalitu nánosů z modifikované nátěrové hmoty vytvořit předpoklady pro zjednodušení technologického procesu povrchové úpravy případným odstraněním dodatečné egalizace barevného odstínu stříkáním.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu uvádíme několik příkladů modifikovaných nátěrových hmot.

Příklad 1 - srovnávací

Standardní formulace nátěrové hmoty bez kaseinu pro válcové nanášení; uvádí se pro ozřejmění účinnosti postupu modifikace. Úprava konzistence nátěrové hmoty je provedena pomocí předem připravené zahušťovací soli.

demineralizovaná voda		48,00	hmot.dílů
polyakrylátové zahušťovadlo (40 % hmot.)		3,26	" "
odpěňovač		0,002	" "
amoniaková voda (25 % hmot. NH_3)		0,80	" "
zahušťovací sůl se ponechá 1 hod			
v klidu, potom se přidají			
vytónovaná pigmentová preparace			
bez kaseinu (50 % hmot.)		15,60	" "
vodná disperze kopolymeru			
akrylát-butadien (46 % hmot.)		23,30	" "

vodná disperze butylakrylát-akrylonitril	(40 % hmot.)	7,80 hmot.dílů
neionogenní povrchově aktivní látka	(10 % hmot.)	1,30 " "

Připravená nátěrová hmota se nanáší na poromerický substrát na válcovém nanášecím zařízení, vybaveném "vzduchovou raklí" pro dodatečnou egalizaci hmotnosti nánosu.

Po vysušení vykazuje barevná vrstva defekty (rýhy, vzduchové bubliny a.j.) - nutno aplikovat dodatečný, korekční přestřik. Reologické charakteristiky nátěrové hmoty jsou uvedeny v tabulce II, řádek č. 1.

Příklad 2

Formulace modifikované nátěrové hmoty pro válcové nanášení; ve srovnání s příkladem 1 nahradí se ve formulaci nátěrové hmoty vytónovaná pigmentová preparace bez kaseinu kaseinovou pigmentovanou preparací v ekvivalentním množství. Ostatní komponenty zůstávají zachovány jako ve formulaci příkladu 1.

Modifikovaná nátěrová hmota se vyznačuje výrazně zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi. Příznivá změna reologických charakteristik vyvolaná přidávkou kaseinu je zřejmá z tabulky II - viz č. 2 ve srovnání s č. 1. Barevný nános je podstatně kvalitnější, defekty se vyskytují ojediněle. V případě dostatečné kryvosti barevné vrstvy není nutný dodatečný přestřik.

Příklad 3

demineralizovaná voda		50 hmot.dílů
polyakrylátové zahušťovadlo	(30 % hmot.)	2,50 " "
odpěňovač		0,20 " "
vytónovaná směs nekryvých, transparentních pigmentů	(20 % hmot.)	3,00 " "
roztok kaseinu	(18 % hmot.)	5,00 " "
vodná disperze kopolymeru butylakrylát-akrylonitril	(40 % hmot.)	23,00 " "
vodná disperze polyuretanu	(40 % hmot.)	7,00 " "
povrchově aktivní látka	(20 % hmot.)	5,00 " "
vosková disperze	(15 % hmot.)	3,00 " "

vodorozpustný melamin-		
formaldehydový předkondenzát	(60 % hmot.)	1,30 hmot.dílů
amoniaková voda	(25 % hmot.)	množství k nastavení na pH 7-8

Modifikace provedena dodatečným přídatkem kaseinu k preparaci nekryvých transparentních pigmentů. Nátěrová hmota se nanáší na válcovém nanášecím stroji; následná egalizace hmotnosti mokrého nánosu se provede pomocí vhodné spirálové rakle tak, aby konečná hmotnost nánosu se pohybovala v rozmezí 60 - 80 g.m⁻². Kvalitní transparentní barevný nános na vhodně podbarveném poromerickém substrátu vytváří brilantní povrchovou úpravu semianilinového typu. Reologické charakteristiky viz č. 3 v tabulce II.

Příklad 4

Formulace nátěrové hmoty pro jednovrstvý kryvý barevný

nános

demineralizovaná voda		30,64 hmot.dílů
polyakrylátové zahušťovadlo	(40 % hmot.)	2,09 hmot.dílů
odpěňovač		0,02 " "
vytónovaná pigmentová preparace bez kaseinu	(36 % hmot.)	17,70 " "
vodný alkalický koloidní roztok kaseinu, konzervovaný, s vosky, změkčovadly	(20 % hmot.)	6,76 " "
vodná disperze termoreaktivního kopolymeru akrylát-styren	(46 % hmot.)	17,90 " "
akrylát-butadien	(46 % hmot.)	17,90 " "
neionogenní povrchově aktivní látka	(10 % hmot.)	1,53 " "
vodorozpustný melamin-		
formaldehydový předkondenzát	(60 % hmot.)	0,75 " "
vosková disperze	(15 % hmot.)	4,51 " "
amoniaková voda	(25 % hmot.NH ₃)	množství k nastavení pH 8-10

Nátěrová hmota se nanáší na válcovém stroji, vybaveném "vzduchovou raklí" v množství 60 - 80 g.m⁻². Kvalitní nános nátěrové hmoty s vyšším obsahem sušiny (ve srovnání s nátěrovou hmotou v příkladu 2) nevyžaduje dodatečný korekční nános stříkáním. Reologické charakteristiky viz tab. II.

Příklad 5

Nátěrová hmota pro stříkání. Aplikuje se dodatečně na barevnou základní vrstvu vytvořenou na válcovém nanášecím zařízení (viz příklady 1, 2).

demineralizovaná voda		57,70	hmot. dílů
polyakrylátové zahušťovadlo	(40 % hmot.)	3,70	" "
amoniaková voda	(25 % hmot. NH ₃)	0,90	" "
zahušťovací sůl se ponechá 1 h			
v klidu, potom se přidají			
vytónovaná kaseinová			
pigmentová preparace	(44 % hmot.)	12,00	" "
termoreaktivní kopolymer			
akrylát - styren	(46 % hmot.)	18,00	" "
kopolymer			
akrylát-butadien	(46 % hmot.)	6,00	" "
neionogenní povrchově-			
aktivní látka	(10 % hmot.)	1,00	" "
vodorozpustný melamin-			
formaldehydový předkondenzát	(60 % hmot.)	0,70	" "

Po vysušení nánosu se provede účinkem tepelné expozice (130 ° - 140 °/2min.) současně síťování termoreaktivního polymerního pojiva a fixace kaseinu.

Modifikací nátěrové hmoty se dosáhne takového zlepšení v roztékavosti nánosu, že barevná vrstva je dokonale homogenní a barevně egální.

Při aplikaci nátěrové hmoty bez kaseinové modifikační složky jsou kohezivní síly u této kombinace polymerních pojiv tak vysoké, že jemné kapky se nespojují a výsledná vrstva je barevně výrazně neegální.

Rozdíly v hodnotách mechanických vlastností a reologických veličin jsou zřejmé z tabulky II - ř. 5, 5a; modifikační přísada vyvolává zvláště výrazné změny ve strukturně-viskozí charakteristice - hodnota úhlu α , případně I_{10} - a u hodnoty klidové viskozity.

Účinek vynálezu se zde projevuje nejvýrazněji - u této kombinace polymerních pojiv jsou původní reologické charakteristiky tak nepříznivé, že nátěrovou hmotu bez modifikace nelze pro aplikaci stříkáním použít.

Příklad 6

Formulace nátěrové hmoty pro jednovrstvý kryvý barevný nános

demineralizovaná voda	10,0	hmot.dílů
polyakrylátové zahušťovadlo (40 % hmot.)	0,9	" "
amoniaková voda	0,2	" "
vytónovaná pigmentová preparace s kaseinem (43 % hmot.)	28,1	" "
vodně disperzní kopolymer akrylát-butadien (46 % hmot.)	28,1	" "
vodně disperzní termoreaktivní kopolymer akrylát-styren (46 % hmot.)	30,1	" "
neionogenní povrchově aktivní látka	1,2	" "
vodný roztok melaminformaldehydového předkondenzátu (60 % hmot.)	1,4	" "

Aplikace se provede postupem popsáním v příkladě 4. Reologické charakteristiky nátěrové hmoty jsou uvedeny v tab. II, č. 5.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

234 516

1. Vodně disperzní nátěrová hmota pro povrchovou úpravu ohebných syntetických pásových materiálů, zejména polyuretanových poromerů, na bázi polyakrylátů a/nebo jejich kopolymerů či směsí s jinými akryláty, butadienem a/nebo styrenem a obsahující dále pigmenty, barviva, zahušťovadla, povrchově aktivní látky, odpěňovače a ostatní přísady nátěrových hmot, vyznačená tím, že obsahuje 0,3 až 16 % hmot. polyakrylátového zahušťovadla, 0,05 až 0,3 % hmot. amoniaku, 0,7 až 1,3 % hmot. kaseinu, 1,5 až 11 % hmot. pigmentu, 1 až 5 % hmot. neionogenní povrchově aktivní látky, dále dvě ze skupiny vzájemně nesnášenlivých polymerních pojiv, zahrnující kopolymer akrylát-butadien v množství 2,3 až 13,8 % hmot., termoreaktivní kopolymer akrylát-styren v množství 4,6 až 14 % hmot., kopolyakrylát v množství 2 až 10 % hmot. a polyuretan v množství 2 až 3,2 % hmot., přičemž vybraná dvě polymerní pojiva jsou v hmotnostním poměru 1:4 až 4:1, dále případně 0,002 až 0,2 % hmot. odpěňovače, 0,4 až 0,9 % hmot. melaminformaldehydového předkondenzátu a 0,4 až 0,7 % hmot. vosků, přičemž zbývající podíl do 100 % hmot. nátěrové hmoty tvoří voda.
2. Vodně disperzní nátěrová hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje kasein a pigment ve formě kaseinové pigmentové preparace, v níž je sušina složena z 9 až 30 % hmot. kaseinu a 91 až 70 % hmot. pigmentu, ~~získaná~~ připravena dispergací a homogenizací pigmentů a případně plniv v koloidním alkalickém vodném roztoku kaseinu s přísadami, ~~získaná~~ ^{přičemž} výsledný roztok má koncentraci 30 až 60 % hmot.