



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

264 110

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 09 D 3/36

(21) PV 8239-84
(22) Přihlášeno 30 10 84
(30) Právo přednosti od 02 11 83 GB (83 29299)
10 11 83 GB (83 29955)

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 11 11 91

(72) Autor vynálezu HARTRIDGE LEONARD SIDNEY GEORGE, WINDSOR,
TAYLOR DAVID WILLIAM,
WATERS ROGER LLOYD, SLOUGH (GB)
(73) Majitel patentu IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC,
LONDÝN (GB)

(54) Vodný tuhý nátěrový prostředek v úpravě
pro přímé nanášení válečkem

(57) Vodný tuhý nátěrový prostředek v úpravě pro přímé nanášení válečkem, na bázi latexového polymeru, zahušťovadla a strukturálního prostředku, vyznačující se tím, že obsahuje 5 až 60 % hmot. latexového polymeru ve formě vodné disperze, 0,1 až 6,0 % hmot. zahušťovadla a 0,1 až 10 % hmot. strukturálního prostředku vybraného ze skupiny zahrnující přírodní a syntetické hlínky, cheláty titanu, cheláty zirkonu a jejich směsi, přičemž pevnost výsledného gelu se pohybuje mezi 100 g.cm při výrobě a 400 g.cm za 1 rok od výroby a viskozita mezi 0,15 a 1,3 Pa.s v době od 4 do 24 týdnů od výroby, a je opatřen obalem tvořeným miskou upravenou pro nanášecí váleček a uzavíratelnou víčkem. Popisovaný prostředek se snadno dopravuje, skladuje a aplikuje a je velmi trvanlivý.

Vynález se týká tuhého nátěrového prostředku v úpravě pro přímé nanášení válečkem, který je obsažen v obalu tvořeném miskou upravenou pro nanášecí váleček.

Strukturální vodné nátěrové hmoty, to znamená nátěrové hmoty s gelovou konzistencí, vykazující thixotropii, se používají v široké míře. Jejich výhodou je, že odkapávají v minimální míře z nanášecího zařízení, a že vytvářejí povlaky, které nestékají a nevytvářejí záclony a jsou tlustší než povlaky vytvořené nestrukturálními nátěrovými hmotami. Strukturální nátěrové hmoty se nanášejí často na substráty, jako jsou stropy a zdi, válečkem. V takovém případě se strukturální nátěrová hmota zpravidla vnáší do misky z běžného válcového obalu, ve kterém se kupuje. Miska je vhodně upravena pro váleček, i když se z ní může nátěrová hmota nanášet také jiným nanášecím zařízením, například štětcem.

Byly již popsány určité tuhé nátěrové hmoty, například v amerických patentových spisech číslo 3 994 848 a 4 148 776, které jsou založeny na iontové vazbě a jsou určeny pro nanášení z obalů - nanášecích zařízení držných v ruce, jak se popisuje v americkém patentovém spise číslo 4 279 526. Rovněž je známo z amerického patentového spisu číslo 4 196 107, že je možno vyrábět jiné pevné nátěrové hmoty převáděním na gel vodné disperze filmotvorného polymeru v přítomnosti elektrolytu a koloidního gelotvorného prostředku. Koloidním gelotvorným prostředkem může být například koloidní oxid křemičitý. Takto vyrobené pevné nátěrové hmoty, které jsou určeny především pro nanášení polštářkem, mají gelovou strukturu v důsledku svého gelotvorného systému, který se rozruší působením stříhových sil, přičemž nedochází v podstatě k obnově gelové struktury tohoto systému. Uvádí se, že se tyto nátěrové hmoty chovají na substrátu jako běžné nátěrové hmoty, zvláště se zřetelem na tečení a rozliv. Nátěrové hmoty, popsané v americkém patentovém spisu číslo 4 196 107, mají však určité nevýhody, které jsou ve velké míře způsobeny přítomností koloidního gelotvorného prostředku. Například materiál jako koloidní oxid křemičitý, je dobře známým matovacím prostředkem, a proto znemožňuje přípravu nátěrových hmot, které vytvářejí povlaky s hedvábným leskem nebo pololesklé povlaky. Dalším nedostatkem, který může způsobovat přítomnosti koloidního oxidu křemičitého v těchto nátěrových hmotách, je míra, v jaké se z povlakové hmoty uvolňuje voda, označovaná někdy jako "synerese"; při nanášení válečkem dochází často k nerovnoměrnostem lesku.

Nyní bylo zjištěno, že určité vodné tuhé nátěrové hmoty, mající specifikované reologické charakteristiky, které se působením stříhových sil nerozrušují nevratně, a které se nejvýhodněji nanášejí válečkem, se mohou vyrábět a dodávat v obalech vhodných pro přímé použití, tvořených miskou upravenou pro nanášecí váleček. Tyto nátěrové hmoty mohou být zhruba dvou typů: nátěrové hmoty pro vytváření povlaků s poměrně hladkým, netvarovaným povrchem a nátěrové hmoty pro vytváření tvarovaného, vzorovaného nebo reliéfního povlaku, označované jako nátěrové hmoty pro tvarované povlaky.

Po vytvarování, například smícháním složek a jejich přenesením do obalu s pevnými stěnami, ve kterém se tuhá nátěrová hmota vytvoří, si tato nátěrová hmota poté, kdy se za 4 týdny od přípravy jí část z nádoby vyjme a nanese na vodorovný povrch, zachovává svůj tvar ještě značně dlouhou dobu (například nejméně 2 dny). Popisovaná nátěrová hmota může dosáhnout tohoto charakteru dříve než za čtyři týdny po své přípravě, v každém případě však tohoto charakteru dosahuje a podržuje si ho za čtyři týdny po své přípravě. Proto se tyto nátěrové hmoty mohou označovat jako nátěrové hmoty podržující si tvar a se zřetelem na svůj vzhled a na svoji tuhost a pevnost se liší od běžných strukturálních nátěrových hmot, které nemají tuto schopnost podržovat tvar a jsou označovány jako "tuhé" nátěrové hmoty.

Předmětem vynálezu je vodný tuhý nátěrový prostředek podržující si svůj tvar, opatřený obalem tvořeným miskou upravenou pro nanášecí váleček a uzavíratelnou víčkem, který obsahuje jako hlavní složku disperzi polymerního latexu, zahušťovadlo a strukturizující

prostředek volený ze souboru zahrnujícího přírodní a syntetické hlinky, cheláty titanu, cheláty zirkonu a jejich směsi. Nátěrový prostředek podle vynálezu

- 1) pokud je určen pro vytváření povlaků s poměrně hladkým netvarovaným povrchem je charakterizován
 - a) pevností gelu alespoň 100 g.cm, měřeno čtyři týdny po výrobě a nejvýše 400 g.cm, měřeno jeden rok po výrobě
 - b) viskozitou, měřenou níže popsáním způsobem, 0,15 až 1,30 Pa.s, měřeno čtyři týdny po výrobě, přičemž se tato viskozita nemění v průběhu 24 týdnů po výrobě, nebo
- 2) pokud je určen pro vytváření povlaků se strukturálním, vzorovaným nebo reliéfním povrchem je charakterizován
 - a) pevností gelu alespoň 100 g.cm, měřeno čtyři týdny po výrobě a nejvýše 400 g.cm, měřeno jeden rok po výrobě a
 - b) viskozitou, měřenou níže popsáním způsobem, 0,15 až 5,00 Pa.s, měřeno čtyři týdny po výrobě, přičemž se tato viskozita nemění v průběhu 24 týdnů po výrobě.

Výhodně mají nátěrové hmoty podle vynálezu, určené pro vytváření povlaku s poměrně hladkým povrchem, pevnost gelu alespoň 120 g.cm za čtyři týdny po výrobě a s výhodou mají viskozitu 0,2 až 1,0 Pa.s a především 0,2 až 0,9 Pa.s, měřeno 24 týdnů po výrobě. S výhodou nemají tyto hmoty pevnost gelu vyšší než 300 g.cm za jeden rok po své výrobě. Nátěrové hmoty, určené pro vytváření povlaků se strukturálním, tvarovaným nebo vzorovaným reliéfním povrchem, mají za 4 týdny po výrobě s výhodou viskozitu 0,2 až 2,0 Pa.s.

V souladu s jedním konkrétním provedením popisuje vynález vodný tuhý nátěrový prostředek opatřený obalem tvořeným miskou upravenou pro nanášecí váleček a uzavíratelnou víčkem, přičemž vlastní nátěrová hmota, schopná podržet si svůj tvar, obsahuje emulzní polymer, zahušťovadlo a strukturizující prostředek, má pevnost gelu alespoň 100 g.cm za čtyři týdny po výrobě a nejvýše 300 g.cm jeden rok po výrobě, a viskozitu 0,2 až 0,9 Pa.s za 24 týdnů po výrobě.

S výhodou má nátěrová hmota určená pro vytváření povlaků s poměrně hladkým povrchem viskozitu 0,05 až 0,20 Pa.s za čtyři týdny po výrobě. Výše zmíněné viskozity se měří viskozimetrem s paralelními deskami.

Zjistilo se, že nátěrová hmota uvedeného složení bude mít "tuhost" a reologické charakteristiky definované výše v poměrně krátké době po výrobě a po prakticky neomezenou dobu užitečné aplikační vlastnosti, které mají běžné strukturální vodné nátěrové hmoty, zvláště při nanášení válečkem o sobě známým způsobem. Kromě toho nátěrová hmota podle vynálezu se vyjímá z misky nanášecím válečkem vždy v žádoucím množství. Kromě toho "tuhost" nátěrové hmoty umožňuje, že snáší podmínky přepravy, skladování a používání ve stavu, kdy je v misce.

Vhodný, víčkem uzavřený obal může být zhotoven z plastického materiálu, například z polyethylenu nebo z polypropylenu. Miskovitá část obalu může mít tvar, který je v principu ve velké míře podobný miskám, které jsou k dispozici pro použití u běžných strukturálních nátěrových hmot spolu s válečkovým nanášecím zařízením, avšak s výhodou má boční stěny, k nimž může být připevněno těsně přiléhající víčko, například zaklapovací víčko, které může být zhotoveno z téhož nebo z podobného materiálu, z něhož je miska, k ochraně nátěrové hmoty, pokud není používána. Vhodný obal pro nátěrové hmoty podle vynálezu je popsán v evropské patentové přihlášce vynálezu číslo 0124305 a obsahuje misku z plastického materiálu, k jejíž boční stěně je připevněno ohebné držadlo, přičemž se držadlo dá sklopit do polohy těsně přiléhající ke stěně, v kteréžto poloze se dají prázdné misky stavět vedle sebe a opět vyklopit do polohy pro přenášení, kdy se držadlo vyhne od stěny misky. Jsou-li stěny, dno i víčko vhodného obalu vyrobeny z plas-

tické hmoty, jsou s výhodou vyztužené, například zvlněním nebo výztužnými žebry, aby bránily deformacím obalu například během dopravy. U podobného vhodného obalu z plastického materiálu je ohebné držadlo připevněno k boční stěně tak, že umožňuje stohování prázdných misek i snadné nošení, avšak kde držadla nastohovaných misek vyčnívají nad držadlo a stěnu, k níž je připevněno držadlo sousední misky.

Latexní polymerní disperzi se vždy míní polymerní disperze o sobě známého typu, vhodná pro přípravu strukturálních latexových nátěrových hmot a připravená za podmínek, například emulzní polymerací, které umožňují jakékoliv následné vzájemné působení se strukturalizujícím činidlem, například polymerací v přítomnosti ochranného koloidu. Vhodné latexové polymery podle vynálezu zahrnují široký obor homopolymerů a kopolymerů dvou nebo několika ethylenicky nenasycených monomerů, jako jsou například polymery obsahující vinylacetátové jednotky, alkylakryláty v 1 až 8 atomy uhlíku v alkylovém podílu a metakryláty, jako jsou například metakrylát, ethylakrylát a 2-ethylhexylakrylát, styren, butadien, ethylen, vinylchlorid, vinylidenchlorid a vinylalkoholový ester "versatové" kyseliny (chemikálie společnosti Shell, obchodně dostupná). Obzvláště vhodnými jsou latexové polymery, které obsahují vysoký podíl alkylakrylátových nebo metakrylátových jednotek.

Vhodná zahušťovadla jsou především na bázi celulózy a zahrnují například karboxymethylcelulózu, hydroxyethylcelulózu, hydroxypropylmethylcelulózu, hydroxybutylmethylcelulózu a hydroxyethylmethylcelulózu. Jakožto jiná vhodná zahušťovadla se uvádějí akrylové kopolymery obsahující jako komonomer methakrylovou nebo akrylovou kyselinu. Může se používat směs celulózových a akrylových zahušťovadel.

Používané strukturalizující činidlo se volí ze souboru, který zahrnuje přírodní hlinky, zvláště přírodní hlinky modifikované aminy, které jsou obchodně dostupné pod obchodním označením "Bentonit"; cheláty titanu, například společnosti Titanium Intermediates Ltd, obchodně dostupné pod obchodním názvem "Tilcom"; cheláty zirkonu společnosti Magnesium Electron a obchodně dostupné pod obchodním označením "Zirgel"; a syntetické hlinky obchodně dostupné pod obchodním názvem "Laponit". Může se používat směs těchto činidel, například směs přírodní hlinky s chelátem zirkonu. Konstituce chelátů zirkonu a titanu a volba vhodné latexové polymerní disperze jsou diskutovány v technické literatuře vydávané shora uvedenými výrobci.

Formulace nátěrové hmoty může obsahovat další běžné složky, jako jsou například pigment, nastavovač, koalescenční rozpouštědlo, povrchově aktivní látka nebo koloid. "Texturní" nátěrová hmota může obsahovat další složky k dosahování tohoto jevu. Jakkoliv povaha latexového polymeru, zahušťovadlo a strukturalizující činidlo především určují charakteristiky nátěrové hmoty, a jejich vzájemný poměr musí být výrobcem volen k dosažení specifikované tuhosti, pevnosti gelu a hodnot viskozity, jakož také užitečných charakteristik pro uspokojující běžné strukturální emulzní nátěrové hmoty, jako jsou například opacity, dobré aplikační vlastnosti jako dobrý rozliv a čistitelnost, může být významný vliv jiných možných složek na reologické vlastnosti nátěrové hmoty a musí na ně být brán zřetel.

Obecně je výhodné používat hmotnostně 0,1 až 10 %, s výhodou 0,4 až 2,0 % strukturalizujícího činidla se zřetelem na celkovou hmotnost nátěrové hmoty, v případě, kdy jde o chelát. Zpravidla je nutné spíše větší množství hlinky, například hmotnostně až 20 %, se zřetelem na hmotnost nátěrové hmoty jako celku. S výhodou se používá hmotnostně 0,1 až 6,0 % zahušťovadla, například hmotnostně 0,1 až 1,0 % celulózového zahušťovadla, vztaženo na hmotnost nátěrové hmoty jako celku. Podíl latexového polymeru může kolísat v širokých mezích, například může být obsažen ve hmotnostním množství 5 až 60 %, vztaženo na hmotnost nátěrové hmoty jako celku.

Zjistilo se, že zvláštním požadavkem na tuhé vodné nátěrové hmoty popsaného typu, dodávané v misce je, že musí mít nízké "vylučování vody" označované někdy jako synerese. Při skladování četné strukturální emulzní nátěrové hmoty vylučují vodu, která zůstává na povrchu nátěrové hmoty například obsažené v běžných nádobách. Zatímco toto není žádným vážným nedostatkem u strukturálních nátěrových hmot v běžných nádobách, není to přijatelné u tuhých nátěrových hmot podle vynálezu, které nesmí mít větší uvolňování vody než 1 ml na 30 cm² povrchu nátěrové hmoty v misce.

Gelová pevnost nátěrové hmoty podle vynálezu je definována jako gelová pevnost, jak se stanoví zkušebním zařízením gelové pevnosti ICI/Sheen za použití čepele 3 x 1 cm. Toto zkušební zařízení je obchodně dostupné u společnosti Sheen Instruments (Sales) Ltd, 9 Sheendale Road, Richmond, Surrey, avšak při modifikaci způsobu předběžným stříhem vzorku například vysokou rychlostí po dobu 4 minut.

Měření viskozity nátěrové hmoty podle vynálezu se provádí za použití paralelního deskového viskozimetru s vysokým stříhem. Jestliže je nátěrová hmota určena pro hladké povlaky, má být viskozita 0,05 až 0,2 Pa.s.

Všechna měření pevnosti gelu a viskozity, uváděná zde, se provádějí při teplotě 25 °C.

Vynález objasňují následující příklady, ve kterých jsou díly a procenta míněny vždy hmotnostně.

Příklad 1

V tomto příkladu se popisuje způsob přípravy pigmentované tuhé nátěrové hmoty, která poskytuje povlaky matného vzhledu při nanesení válečkem na substrát.

Disperguje se 20,00 dílů rutilového oxidu titaničitého ve vysokorychlostním mixéru s 25,00 díly vody, 0,13 díly 20% vodného roztoku fungicidního prostředku, 1,00 dílem ethylenglykolu jakožto přísady proti mrznutí, se 2,00 díly lakového benzínu jako koalescenčního rozpouštědla, s 1,60 díly iontového dispergačního činidla, s 0,15 díly protipěnicí přísady, s 0,40 díly natriumkarboxymethylcelulózy jakožto zahušťovadla a s 8,34 díly kaolinu, 8,67 díly křídla a s 2,50 díly křemeliny.

Tato disperze se pak dobře promísí s 20,17 díly methylakrylát/2-ethylhexylakrylátového akrylového kopolymerního latexu s 52 % sušiny, připraveného emulzní polymerací, s 0,15 díly amoniaku a s 9,14 díly vody. Se vzniklým pigmentovaným latexem se smísí 0,75 dílů chelátu zirkonu jakožto strukturalizujícího činidla, obchodně dostupného jakožto Zirgel K, (Zirgel je obchodní značka výrobku společnosti Magnesium Electron) a konečný produkt se ihned vnese do misek z plastické hmoty, takže každá miska je v podstatě naplněna po okraj svých postranních stěn. Nahoru se položí list plastické hmoty a připevní se těsně přiléhající víčko.

Po skladování po čtyři týdny od výroby je pevnost gelu produktu 150 g.cm a viskozita produktu je 0,2 až 1,0 Pa.s. Po skladování po dobu 24 týdnů od výroby je viskozita stále ještě v rámci 0,2 až 1,0 Pa.s a za jeden rok od výroby pevnost gelu ještě nepřekročí 300 g.cm.

K nanášení na strop produktu, který se skladoval čtyři týdny se použije válečku. Má mnohem menší rozstřík než běžné nátěrové hmoty a nátěrová hmota vykazuje dobré tokové vlastnosti a dobrý rozliv.

Příklad 2

V tomto příkladu se popisuje způsob přípravy pigmentované tuhé nátěrové hmoty, která poskytuje povlaky hedvábného vzhledu při nanášení válečkem na substrát.

Disperguje se 20,00 dílů rutilového oxidu titaničitého ve vysokorychlostním mísiči se 12,495 díly vody, s 0,5 díly fungicidního prostředku, se 2,00 díly ethylenglykolu jakožto prostředku proti zmrznutí, s 1,70 díly aniontového povrchově aktivního činidla, s 0,625 díly neiontového povrchově aktivního činidla, se 7,0 díly křídly, s 0,15 díly protipěnicího činidla, s 0,15 díly natriumkarboxymethylcelulózy jakožto zahušťovadla a s 1,25 díly benzylalkoholu jakožto koalescenčního činidla. Tato disperze se pak dobře promísí s 44,2 díly kopolymerního latexu na bázi vinylacetát/vinylesteru "versatové" kyseliny obsahujícího 50 % pevných látek, s 0,03 díly 0,880 amoniaku, se 7,85 díly vody, s 0,15 díly protipěnicího činidla a s 1,50 díly kopolymeru akrylové kyseliny.

Se vzniklým pigmentovaným latexem se smísí 0,40 dílů chelátu titanu obchodně dostupného produktu "Tilcom" AT 33 společnosti Tioxide Intermediate Ltd. a konečný produkt se bezprostředně vnese do misek, jak je popsáno v příkladu 1.

Za čtyři týdny po výrobě má pevnost gelu 110 g.cm a viskozita produktu je 0,2 až 0,9 Pa.s. Po skladování 24 týdnů od výroby je viskozita stále v oboru 0,2 až 0,9 Pa.s a po jednom roce po výrobě pevnost gelu nepřekračuje 300 g.cm.

Aplikační vlastnosti produktu, který vytváří povlak s hedvábným leskem, jsou podobné jako u produktu připraveného způsobem podle příkladu 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1.

Vodný tuhý nátěrový prostředek v úpravě pro přímé nanášení válečkem, na bázi latexového polymeru, zahušťovadla a strukturálního prostředku, vyznačující se tím, že obsahuje 5 až 60 % hmot. latexového polymeru ve formě vodné disperze, 0,1 až 6,0 % hmot. zahušťovadla a 0,1 až 10 % hmot. strukturálního prostředku vybraného ze skupiny zahrnující přírodní a syntetické hlinky, cheláty titanu, cheláty zirkonu a jejich směsi, přičemž pevnost výsledného gelu se pohybuje mezi 100 g.cm při výrobě a 400 g.cm za 1 rok od výroby a viskozita mezi 0,15 a 1,3 Pa.s v době od 4 do 24 týdnů od výroby, a je opatřen obalem tvořeným miskou upravenou pro nanášecí váleček a uzavíratelnou víčkem.

2.

Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje zahušťovadlo na bázi celulózy a jako strukturální prostředek přírodní či syntetickou hlinku nebo chelát titanu, přičemž pevnost výsledného gelu se pohybuje mezi 100 g.cm při výrobě a 300 g.cm za 1 rok od výroby a viskozita mezi 0,2 a 0,9 Pa.s za 24 týdnů od výroby.

3.

Prostředek podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že jako strukturální prostředek obsahuje chelát titanu, přičemž pevnost výsledného gelu za 4 týdny po výrobě je alespoň 120 g.cm.