



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218499
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 3/68

(22) Přihlášeno 30 10 81
(21) (PV 7980-81)

(40) Zveřejněno 30 06 82

(45) Vydáno 15 03 85

(75)
Autor vynálezu

SVOBODA LOHUMIL ing. CSc., PARDUBICE, NOVÁK JIŘÍ ing. CHRUDIM,
LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., HÁJKOVÁ BOHUSLAVA RNDr.,
PARDUBICE

(54) **Nenasycené polyesterové nátěrové hmoty na dřevěné a celulózo-
podklady**

1

2

Vynález se týká nenasyčených polyesterových nátěrových hmot odolných proti nízkým teplotám a střídání teplot a určených k povrchové úpravě dřevěných a celulózo-
vých podkladů zejména při výrobě nábytku a hudebních nástrojů. Pojivovou složku nátěrových hmot tvoří nenasyčený polyester o specifikovaném čísle kyselosti, hydroxylovém čísle a molárním poměru nasycených a nenasyčených dikarboxylových kyselin či jejich anhydridů. 25 až 45 mol. % nasycených kyselých složek představuje kyselina adipová. Dalšími komponentami nátěrových hmot jsou síťující styren, parafin, příp. další specifikovaná aditiva, včetně pigmentů a plniv.

Vynález se týká nenasyčených polyesterových nátěrových hmot tvrditelných redukčně oxidačními systémy nebo zářením a poskytujících povlaky odolné nízkým teplotám do -70°C .

Nenasycené polyesterové laky a emaily se běžně používají pro povrchovou úpravu dřeva. Jedná se především o aplikace v nábytkářském průmyslu a při výrobě hudebních nástrojů.

Nanášejí se obvykle poléváním, stříkáním nebo válcem v závislosti na tvaru upravených podkladů. Vytvrzují se buď přidávkou redukční oxidačního systému tvořeného jednak iniciátorem typu organických peroxidů, a jednak urychlovačem na bázi organických sloučenin kobaltu či vanadu, anebo zářením s použitím fotoiniciátorů. Laky vytvrzované redukčně oxidačními systémy bývají převážně parafinického typu, laky vytvrzované zářením obvykle parafin neobsahují.

Parafinické laky se po vytvrzení nanesených nátěrů brousí a leští, a proto musí splňovat některé specifické požadavky. Musí na povrchu vytvářet hladkou a souvislou parafinickou vrstvu dobře brousitelnou a po vyleštění musí vykazovat vysoký lesk bez defektů v ploše, což vyžaduje dosažení vysoké tvrdosti nátěru při 20 i při 70°C .

Z aplikačních důvodů se dále požaduje vysoká povrchová tvrdost, adheze k podkladu vyšší než 2 MPa, odolnost proti nízkým teplotám (obvykle do -30°C) a proti střídání teplot od -30 do $+50^{\circ}\text{C}$. Těmto podmínkám vyhovují dvouvrstvé systémy připravené kombinací laků viskoelastických a vysoce reaktivních např. podle čs. AO č. 182 860.

Vysoce reaktivní nenasyčené polyester splňují všechny požadavky kladené na nátěry, s výjimkou odolnosti proti nízkým teplotám a proti střídání teplot. Zvýšení těchto odolností se zpravidla dosahuje použitím polyglykolů nebo jejich kombinací s alifatickými nasycenými dikarboxylovými kyselinami při syntéze polyesterů, což však snižuje tvrdost nátěrů při vyšších teplotách a nepříznivě ovlivňuje brousitelnost a někdy i leštitelnost jejich povrchu [Mleziwa J.: Polyester, jejich výroba a zpracování, SNTL, Praha 1978, str. 454–464]. Jiný způsob zvýšení odolnosti nátěrových filmů spočívá v přidávku plastifikujících nenasyčených polyesterových pryskyřic připravených za použití vyššího podílu kyseliny adipové (pat. NDR č. 129 091, 129 092). Nedostatkem těchto plastifikačních pryskyřic je jejich nepříznivý vliv na kvalitu parafinické vrstvy, brousitelnost povrchu vytvrzených nátěrů a adhezi k podkladu.

Jejich přítomnost často přispívá k odtržení vytvrzeného nátěrového filmu od podkladu při úderu. Proto se plastifikované nátěrové hmoty používají při vícevrstvěném nátěrovém systému pouze pro základní vrstvu a ještě s přidávkou látek zvyšujících adhe-

zi. V případě, že se vícevrstvé nátěrové systémy nanášejí tak, že následující vrstva se nanáší na ještě čerstvou vrstvu předcházející (tzv. způsob „mokrý do mokrého“), zvyšují tyto plastifikační pryskyřice nízkomolekulární podíl pryskyřic v systému a tím snižují maximálně jednorázově dosažitelnou tloušťku nanesené vrstvy z hlediska vzniku kvalitní parafinické vrstvy a její dobré mechanické opracovatelnosti. To je velkou nevýhodou při aplikačním nanášení laků, kde dobrá kvalita nátěrů je omezena maximálním naneseným množstvím 500 g/m^2 , přičemž pro úpravu povrchu nábytku a hudebních nástrojů se obvykle vyžadují nátěry v množství 550 až 600 g/m^2 .

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález, jehož předmětem jsou nenasyčené polyesterové nátěrové hmoty na dřevěné a celulózové podklady, tvrditelné redukčně oxidačními systémy a zářením a odolné proti nízkým teplotám do -70°C , na bázi nenasyčených polyesterů, síťujících monomerů, aditiv a případně pigmentů a plniv.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že tyto nátěrové hmoty obsahují 40 až 60 hmot. dílů nenasyčených polyesterů o číslu kyselosti a hydroxylovém číslu nejvýše 43 mg KOH/g, s výhodou do 28 mg KOH/g, na bázi nasycených a nenasyčených dikarboxylových kyselin a/nebo jejich anhydridu v mol. poměru 1 : 1,3 až 3, přičemž nasycenou složku tvoří směs kyseliny ftalové a/nebo ftalanhydridu obsahující 25 až 45 mol. %, s výhodou 37 až 39 mol. %, kyseliny adipové a nenasyčenou složkou je kyselina maleinová a/nebo její anhydrid, dále etylenglykolu a/nebo propylenglykolu v mol. poměru k dikarboxylovým kyselinám 0,9 až 1,1 : 1 a termínujících sloučenin ze skupiny alifatických jednomocných alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 3, cykloalifatických jednomocných alkoholů s počtem uhlíkovým atomů 6 až 8 a alifatických nebo aromatických monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 1 až 8.

Kromě uvedených nenasyčených polyesterů obsahují nátěrové hmoty ještě 35 až 55 hmot. dílů styrenu, 0,05 až 0,2 hmot. dílu parafinu o teplotě měknutí 48 až 60°C a popřípadě až 20 hmot. dílů aditiv ze skupiny zahrnující hydrochinon, trietylfosfát, diestery kyseliny maleinové a fumarové odvozené od alifatických nebo cykloalifatických jednomocných alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 8, fotoiniciátory, organická rozpouštědla typu propylalkoholů, metyletylketonu, etylacetátu, toluenu a extrakčního benzinu, pigmenty a plniva.

Předností nenasyčených polyesterových nátěrových hmot podle vynálezu je dosažení odolnosti vytvrzených nátěrových vrstev proti střídání teplot od 30 do 80 cyklů na dýchovaných podkladech a od 80 do 100 cyklů na masívních dřevinách.

Zlom brousitelnosti laků podle vynálezu

má hodnotu 20 až 30 minut, což znamená, že ve vyhřívaných vytvrzovacích tunelech je možno vystavit nanesený nátěr teplotě 50 stupňů Celsia bez následujícího zhoršení kvality parafinické vrstvy a tím i zhoršení její opracovatelnosti. Uvedená hodnota ukazatele zlomu brouditelnosti je předpokladem pro zkrácení doby průchodu nanesených vrstev vyhřívacím tunelem, takže umožňuje podstatné zkrácení doby vytvrzování nátěrů a jejich mechanické opracování ihned po vychladnutí povrchově upravených dílců. Kromě toho se při použití těchto laků technologií dvouvrstvého nanášení způsobem „mokrý do mokrého“ vytváří vyhovující kvalita parafinické vrstvy až do celkem naneseného množství 600 i více g/m². Vytvrzené nátěry si přitom zachovávají výbornou brouditelnost, čímž přispívají ke zvýšení produktivity práce při jejich konečné mechanické úpravě. Hotové nátěrové povlaky mají vysokou odolnost proti popraskání při případných deformacích podkladu způsobených zejména vlivem změny vlhkosti nebo teploty prostředí.

Nátěrové hmoty podle vynálezu patří do skupiny středně až vysoce reaktivních typů nenasyčených polyesterových nátěrových hmot, což je specifikováno poměrem mezi nasycenými a nenasyčenými dikarboxylovými kyselinami, event. jejich anhydridy, použitými při syntéze nenasyčených polyesterů. Typy nátěrových hmot uvedené reaktivitu bez obsahu kyseliny adipové jsou velmi citlivé na střídání teplot a na nízké teploty. Poměrně úzce vymezený obsah kyseliny adipové v nátěrových hmotách podle vynálezu zachovává všechny výhodné aplikační vlastnosti, jako je reaktivita, brouditelnost a leštitelnost, a zároveň podstatně zvyšuje odolnost proti nízkým teplotám a proti střídání teplot hodnocenému počtem cyklů změn teploty z +50 na -30 °C.

Vymezení čísla kyselosti a hydroxylového čísla výchozího nenasyčeného polyesteru umožňuje dosažení vysoké kvality parafinické vrstvy, a to i u nátěrů nanesených v množství nad 500 g/m². Hodnoty hydroxylového čísla a čísla kyselosti nenasyčených polyesterů se řídí již při jejich přípravě přidáváním monofunkčních modifikujících látek, tj. jednomocných alkoholů a monokarboxylových kyselin, čímž lze současně příznivě ovlivnit i tvorbu kvalitního povrchu nátěrového filmu z nátěrových hmot na bázi těchto polyesterů. Kvalita povrchu se může zlepšit také přidáváním nereaktivních rozpouštědel, která mimo to přispívají i k dosažení vyšší adheze nátěrových vrstev k podkladu. Tato nereaktivní rozpouštědla se používají hlavně za účelem rozpuštění některých dalších aditiv nezbytných pro tento typ nátěrových hmot (parafinu, případně hydrochinonu aj.) a také k potlačení negativních vlivů některých nežádoucích látek přítomných v iniciátorech vytvrzovacích

redukčně oxidačních systémů, především vody.

Příklad 1

Parafinický lak pro nanášení poléváním.

Nenasycený polyester o číse kyselosti 20 mg KOH/g a hydroxylovém číse 6,5 mg KOH/g		
60	hmot. dílů	
styren	40	hmot. dílů
parafin o teplotě měknutí 52/54 °C		
0,08	hmot. dílu	
hydrochinon	0,002	hmot. dílu
koloidní kysličník křemičitý	0,1	hmot. dílu
metyletylketon	0,5	hmot. dílu
isopropylalkohol	1,5	hmot. dílu
extrakční benzin	0,5	hmot. dílu
bis(2-etylhexyl)fumarát	0,3	hmot. dílu

Nenasycený polyester byl připraven reakcí maleinanhydridu, ftalanhydridu a kyseliny adipové s propylenglykolem a etylenglykolem v mol. poměru kyselých a hydroxylových složek 1,05 : 1. Nasycené a nenasyčené kyselé složky byly použity v mol. poměru 1 : 1,7, přičemž nasycené kyselé složky obsahovaly 37 mol. % kyseliny adipové. Mol. poměr propylenglykolu a etylenglykolu byl 4 : 1. Jako terminujících látek bylo použito 3 hmot. % cyklohexanolu a 0,3 hmot. % kyseliny benzoové (vztaheno na hmotnost polyesteru).

Lak má při 20 °C konzistenci 60 s (ČSN 67 3013), mísitelnost se styrenem 85 %, dobu želatinace nátěru při 23 °C 15 minut, dobu nemazatelnosti parafinové vrstvy při 23 stupních Celsia 65 minut. Povrchová tvrdost vytvrzeného nátěru měřená tužkami je po expozici 5 dnů při 50 °C více než 13, brouditelnost stupně 1. Odolnost vytvrzeného nátěru naneseného na mahagonové dýze v množství 550 g/m² je při -70 °C 1 h. Adheze k javorovému dřevu činí 4 MPa.

Příklad 2

Vysoce reaktivní polyesterový lak tvrditelný redukčně oxidačními systémy a zářením.

Nenasycený polyester o číse kyselosti 20 mg KOH/g a hydroxylovém číse 15 mg KOH/g		
40	hmot. dílů	
styren	38	hmot. dílů
parafin o teplotě měknutí 52/58 °C		
0,07	hmot. dílu	
2% roztok hydrochinonu v etylacetátu		
0,4	hmot. dílu	
isopropylalkohol	1,0	hmot. dílu
trietylfosfát	0,5	hmot. dílu

Nenasycený polyester byl připraven reakcí maleinanhydridu, ftalanhydridu a kyseliny adipové s propylenglykolem v mol. poměru 0,95 : 1, nasycené a nenasyčené kyselé složky použity v mol. poměru 1 : 2,45. Obsah

kyseliny adipové v nasycených kyselých složkách byl 42 mol. %. Jako terminujících látek bylo použito 1 hmot. % 2-ethylhexylalkoholu, 5 hmot. % cyklohexanolu, 0,1 hmot. proc. kyseliny octové a 0,3 hmot. % kyseliny salicylové (vztaheno na hmotnost polyesteru).

Lak má neomezenou mísitelnost se styrenem, konzistenci při 20 °C 55 s, dobu želatinace nátěru 9,5 minut při 23 °C. Kvalita parafinové vrstvy je stupně J 1–2, brousitelnost vytvrzeného nátěru stupně 1. Tvrdost kyvadlovým přístrojem (ČSN 67 3076) po 1 dnu po nanesení nátěru 36 % měřeno při 23 °C, 30 % při 70 °C, po 5 dnech po nanesení nátěru při uchovávání při teplotě 50 °C je tvrdost 58 % měřeno při 23 °C. Nátěr má po vyleštění při povrchové teplotě 55 °C vysoký lesk, nevykazuje propadání. Při narušení kruhovým úderem nepraská až do teploty –70 °C. V případě, že se lak použije pro podkladovou vrstvu a vy-

tvrdne se zářením, přidá se navíc 0,1 hmot. dílu fotoiniciátoru typu benzoinéterů.

Příklad 3

Bílý polyesterový email.

Složení nátěrové hmoty jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že množství parafinu je 0,12 hmot. dílu a navíc se přidá 0,8 hmot. dílu triethylfosfátu a 10 hmot. dílu titanové běloby.

Použitý nenasyčený polyester byl připraven z nasycených a nenasyčených dikarboxylových kyselin ve vzájemném mol. poměru 1 : 3, přičemž směs nasycených kyselin a derivátů kyselin (ftalanhydridu a kyseliny adipové) obsahovala 25 mol. % kyseliny adipové.

Vlastnosti nátěrů jsou shodné s vlastnostmi uvedenými v příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Nenasycené polyesterové nátěrové hmoty na dřevěné a celulózoové podklady, tvrditelné redukčně oxidačními systémy a zářením a odolné proti nízkým teplotám do –70 stupňů Celsia, na bázi nenasyčených polyesterů, síťujících monomerů, aditiv a případně pigmentů a plniv, vyznačující se tím, že obsahují 40 až 60 hmot. dílů nenasyčených polyesterů o číslu kyselosti a hydroxylovém čísle do 43 mg KOH/g, s výhodou do 28 mg KOH/g, na bázi nasycených a nenasyčených dikarboxylových kyselin a/nebo jejich anhydridů v mol. poměru 1 : 1,3 až 3, přičemž nasycenou složku tvoří směs kyseliny ftalové a/nebo ftalanhydridu obsahující 25 až 45 mol. %, s výhodou 37 až 39 mol. %, kyseliny adipové a nenasyčenou složkou je kyselina maleinová a/nebo její anhydrid, dále etylenglykolu a/nebo propylenglykolu v mol. poměru k dikarboxylo-

vým kyselinám 0,9 až 1,1 : 1 a terminujících sloučenin ze skupiny alifatických jednomocných alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 3, cykloalifatických jednomocných alkoholů s počtem uhlíkových atomů 6 až 8 a alifatických nebo aromatických monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 1 až 8, 35 až 55 hmot. dílů styrenu, 0,05 až 0,2 hmot. dílu parafinu o teplotě měknutí 48 až 60 °C a popřípadě až 20 hmot. dílů aditiv ze skupiny zahrnující hydrochinon, triethylfosfát, diestery kyseliny maleinové a fumarové odvozené od alifatických nebo cykloalifatických jednomocných alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 8, fotoiniciátory, organická rozpouštědla typu propylalkoholů, metyletylketonu, etylacetátu, toluenu a extrakčního benzinu, pigmenty a plniva.