



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225030

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 04 01 82
(21) (PV 42-82)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 3/58
C 09 D 5/40

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

KINCL JAROMÍR ing., MRÁZEK JAROSLAV ing., PARDUBICE,
POKORNÝ STANISLAV ing., GRIMMER JIŘÍ ing., PRAHA

(54) Vodou ředitelné epoxidové nátěrové hmoty pro elektrochemické nanášení

1

Vynález se týká vodou ředitelných epoxidových nátěrových hmot pro elektrochemické nanášení připravených ze základní epoxidové pryskyřice na bázi dianu. Významnou vlastností těchto pryskyřic jsou jejich odlišné distribuce molekulových hmotností ve srovnání s pryskyřicemi připravenými jinou technologií nebo z jiné základní epoxidové pryskyřice.

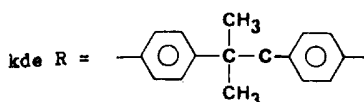
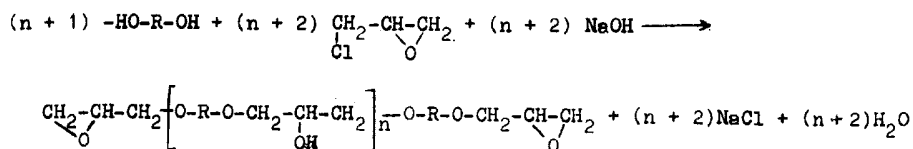
Pro výrobu nátěrových hmot, určených k elektrochemickému anodickému nanášení na kovové povrchy, se často používá jako pojiv alkalických solí kyselých polymerních látek ve formě vodné emulze. Je známo např. použití solí kyselých epoxysterů, u kterých volné karboxylové skupiny v postranních řetězcích se neutralizují vodnými louhy za vzniku emulze polymerní soli. Jako výchozí suroviny se používá epoxidových pryskyřic na bázi dianu a epichlorhydrinu s molekulovou hmotností kolem 1 700, které jsou běžně charakterizovány obvyklými komerčně-technickými parametry, jako jsou např. teplota měknutí, obsah epoxidových skupin, viskozita specifikovaných roztoků apod. Tyto parametry ovšem necharakterizují žádným způsobem distribuci molekulových hmotností, tj. relativní obsah molekul o různé délce řetězce v polymerní látce.

Je při tom známo, že pryskyřice o průměrné molekulové hmotnosti podstatně nižší nebo vyšší než je shora udaná optimální střední hodnota poskytují epoxysterové emulze nevhodné pro přípravu nátěrových hmot. Je tedy zřejmé, že i relativní podíl molekul o nevhodné hmotnosti v celkové vyhovující pryskyřici může do jisté míry negativně ovlivnit vlastnosti finálního výrobku.

Epoxidové pryskyřice na bázi dianu a epichlorhydrinu lze v podstatě vyrábět dvojí různou technologií. První z nich spočívá v přímé kondenzaci výchozích surovin dianu a epichlorhydrinu ve zvoleném molárním poměru v prostředí vodného hydroxidu sodného, případně v přítomnos-

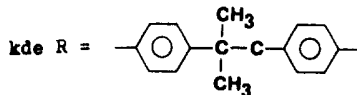
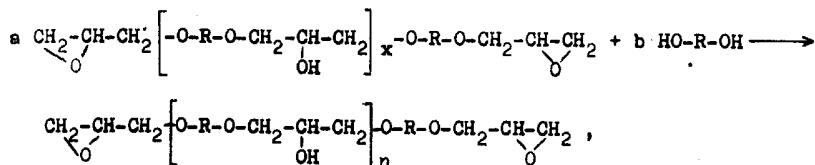
ti inertních organických rozpouštědel, rozpouštějících vznikající epoxidovou pryskyřici. Druhou technologií je reakce nížemolekulárních epoxidových pryskyřic s dianem v tavenině nebo v roztoku, za případné přítomnosti vhodných katalyzátorů. Tato druhá technologie, u níž hlavní probíhající reakcí je polyadice, je označována jako "redukce". Obě technologie lze schematicky znázornit následujícími rovnicemi:

Přímá kondenzace:



Podle molárního poměru výchozích surovin lze připravit pryskyřice o různé molekulové hmotnosti. Distribuční křivka molekulových hmotností při GPC stanovení ukazuje, že v produktu jsou zastoupeny rovnoměrně všechny jednotlivé oligomery, tj. oligomery, kde $n = 0, 1, 2, 3$ (Batzner H., Zahir S. A., J. Appl. Polym. Sci., 19, 1975, 585).

Redukce:



$x = 0, 1, 2, 3 \dots$

Podle molárního poměru složek a a b je možno připravit epoxidové pryskyřice o požadované molekulové hmotnosti. Distribuční křivka molekulových hmotností při GPC stanovení ukazuje, že v pryskyřici jsou zastoupeny pouze sudé oligomery, tj. oligomery, kde $n = 0, 2, 4$, kdežto liché oligomery chybí (viz Batzner H., ...).

Vedle molárního poměru složek a a b ovlivňuje vlastnosti pryskyřice připravených polyadici, včetně distribuční křivky molekulových hmotností, také molekulová hmotnost výchozí základní nížemolekulární epoxidové pryskyřice. Reaguje-li polyadičně s bisfenolem základní člen řady dianepichlorhydrinových epoxidových pryskyřic, tj. dianbisglycidyléter (jehož $x = 0$), pak platí předchozí tvrzení, že v produktech reakce chybí liché oligomery. Použije-li se naproti tomu k polyadiční reakci epoxidové pryskyřice a větší molekulové hmotnosti než má dianbisglycidyléter, tj. pryskyřice o mol. hmotnosti 500 až 800 (u níž platí $2 > x > 0$), pak produkty mají zcela odlišnou distribuční křivku molekulových hmotností než pryskyřice kondenzační nebo připravené polyadici nížemolekulární epoxidové pryskyřice. Jsou zde zastoupeny liché oligomery, kdežto sudé oligomery včetně dianbisglycidyléteru chybí.

Použije-li se pro přípravu náterových hmot vodou ředitelných, určených k elektrochemic-

kému nanášení epoxidových pryskyřic, obsahujících sudé oligomery a oligomer o $n = 0$, mají tyto nátěrové hmoty některé nevhodné vlastnosti. Především je to horší stabilita lázně, menší coulombický výtěžek při nanášení a citlivost k dodržování vytvrzovacích podmínek.

Uvedené nevýhody odstraňuje vynález, jehož předmětem jsou vodou ředitelné epoxidové nátěrové hmoty pro elektrochemické nanášení na bázi 5 až 35% vodných roztoků alkalických, amonných nebo aminových solí kyselých esterů od dianepichlorhydrinových epoxidových pryskyřic a alifatických karboxylových kyselin rostlinných olejů s počtem uhlíkových atomů 12 až 18, případně maleinizovaných. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že hmoty sestávají ze 2 až 35 % hmot. solí kyselých esterů uvedených kyselin a epoxidových pryskyřic, připravených reakcí dianepichlorhydrinové epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 500 až 800 s dianem v hmotnostním poměru 100:5 až 30 a až 20 % hmot. pigmentů a/nebo plniv.

Nátěry připravené z nátěrových hmot podle uvedeného vynálezu mají podstatně lepší vlastnosti ve srovnání se známými typy obdobných nátěrových hmot. Tyto nátěry mají podstatně zvýšenou odolnost proti přetrvání při vypalování a dovolují překročení předepsaných vypalovacích teplot více než o 20 %, resp. vypalovacích časů až o 150 %. Nátěrová hmota sama má pak značně zvýšenou odolnost proti oxidaci vzdušným kyslíkem v lázni, což zajišťuje lepší dlouhodobou stabilitu lázně a to i při sníženém vytížení lázně, tj. snížené obměně nátěrové hmoty přidávkou čerstvého pojiva. Tím je lépe umožněna aplikace elektrochemického nanášení i v podmínkách malých lázní a lázní s nepravidelným cyklem výroby např. při časté obměně typu upravovaných výrobků nebo při práci v jiném než nepřetržitém cyklu.

Nátěrové hmoty, připravené z popsaného typu epoxidových pryskyřic poskytují při nanášení vyšší coulombický výtěžek, a to až o 20 % proti známým typům nátěrových hmot, což zajišťuje příznivější energetický režim vylučování, zejména při dlouhodobém provozu lázně.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

Příklad 1

Do kondenzační banky o obsahu 6 l se vnese 4 000 g epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,4/100 g (molekulová hmotnost této pryskyřice je cca 500) a přidá se 1 000 g dianu. Reakční směs se v inertní atmosféře dusíku vyhřeje na 190 °C a při této teplotě se udržuje po dobu 4 hodin. Připravená pryskyřice má teplotu měknutí 95 °C (ČSN 65 7060), viskozity 0,50 Pa.s/25 °C (měřeno u 40 % hmot. roztoků v butylkarbitolu) a epoxidový ekvivalent 910. Reakcí této epoxidové pryskyřice s mastnými kyselinami lněného oleje a anhydridem kyseliny maleinové byl připraven kyselý epoxyster a z něho pak emulze jeho alkalické soli ve vodě a z té pak byla formulována nátěrová hmota, jejíž hmot. poměr pojiva k pigmentům byl 1:0,4.

Směs pigmentů obsahuje 43 hmot. dílů titanové běloby, 43 hmot. dílů chromanu křemičitočlovnatého a 14 hmot. dílů mikronizovaného oxidu železnatého. Tato nátěrová hmota je vhodná pro elektrochemické anodické nanášení a pro vypalování 30 min. při 170 °C. Nátěry po nanášení byly vypalovány v rozmezí teplot 160 až 220 °C a v rozmezí doby vypalování od 20 do 95 min. Nátěry, vypalované 30 min. při teplotách 160 až 220 °C měly ve všech případech parametry, odpovídající plně požadavkům pro nátěrový systém a pokles jednotlivých zkoušených hodnot nepřekročil 10 % proti dosahovaným maximálním hodnotám.

Stejně výsledky byly získány při vypalování nátěrů při 170 až 180 °C po dobu 20 až 95 minut. Tato nátěrová hmota byla ověřována v diskontinuálně pracující lázni tak, že byl z 250 l nátěrové hmoty o sušině 12 % hmot vyloučen nátěr o ploše 1 m² jedenkrát za měsíc. Nátěrová hmota neprojevila žádné závady ani po 18 měsících, kdy jiné obdobné hmoty již nebylo možno použít. Po této době pak byla lázeň bez obtíží převedena na kontinuální provoz při turn-over 7 dnů.

P ř í k l a d 2

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se do baňky naváží 4 000 g epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,25/100 g (mol. hmotnost je cca 800) a 410 g dianu. Reakce se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1. Vyrobený produkt má teplotu měknutí 87 °C, viskozitu 0,35 Pa.s/25 °C (40 % hmot. roztoku v butylkarbitolu) a epoxidový ekvivalent 700. Z této pryskyřice byl připraven epoxyster stejným způsobem jako v příkladě 1. Po jeho neutralizaci 10 % hmot. vodným roztokem hydroxidu draselného na pH 8,5 byl doředen demineralizovanou vodou na emulzi o sušině 10 % hmot. Elektrochemicky nanesený film byl vytvrzen. Stejným způsobem uvedeným v příkladě 1 a zároveň i se stejnými vlastnostmi.

P ř í k l a d 3

Stejným postupem jako v příkladech 1 a 2 se naváží 4 000 g epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,3/100 g (mol. hmotnost je cca 670) a 722 g dianu. Reakční produkt má teplotu měknutí 92 °C, viskozitu 0,43 Pa.s/25 °C a epoxidový ekvivalent 780. Stejně jako v příkladě 1 byla z vodné emulze alkalické soli kyselého epoxysteru formulována nátěrová hmota s tím rozdílem, že hmot. poměr pojiva k pigmentům a plnivám ve hmotě je 1:0,3. Směs pigmentů a plniv obsahuje 40 hmot. dílů červeného oxidu železnatého, 36 hmot. dílů kaolinu, 14 hmot. dílů křemelinu a 10 hmot. dílů mikromleté slídy. Tato nátěrová hmota elektrochemicky nanesená a vytvrzená za podmínek uvedených v příkladu 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Vodou ředitelné epoxidové nátěrové hmoty pro elektrochemické nanášení na bázi 5 až 35% vodných roztoků alkalických, amonných nebo aminových solí kyselých esterů od dianepichlorhydrinových epoxidových pryskyřic a alifatických karboxylových kyselin rostlinných olejů s počtem uhlíkových atomů 12 až 18, případně maleinizovaných a popřípadě obsahující pigmenty a/nebo plniva, vyznačující se tím, že sestávají ze 2 až 35 % hmot. solí kyselých esterů uvedených kyselin a epoxidových pryskyřic, připravených reakcí dianepichlorhydrinové epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 500 až 800 s dianem ve hmotnostním poměru 100:5 až 30 a až 20 % hmot. pigmentů a/nebo plniv.