



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

201 996

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 06 79
(21) PV 4174-79

(51) Int. Cl.³ C 09 D 5/23

(40) Zveřejněno 31 03 80
(45) Vydáno 31 01 83

(75)
Autor vynálezu
RŮŽIČKOVÁ JIŘINA ing., PARDUBICE
SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., PARDUBICE
KLEJCH JIŘÍ, PARDUBICE
POSPÍŠIL JAN ing., OPAVA

(54) Práškové nátěrové hmoty se zvýšenou kryvostí hran zejména magnetizovatelných podkladů

1

Vynález se týká práškových nátěrových hmot, které na hranách upravovaných podkladů z magnetizovatelných materiálů vytvářejí vrstvy až trojnásobné tloušťky ve srovnání s dosud známými typy práškových nátěrových hmot.

Mezi základní složky práškových nátěrových hmot patří organické pojivo na bázi syntetických makromolekulárních látek a plniva nebo pigmenty. K nim se potom podle potřeby přidávají ještě některé další komponenty, které buď umožňují aplikovat pojiva určitého typu nebo ovlivňují zpracovatelské vlastnosti nanášeného prášku nebo konečné vlastnosti vytvořených povlaků požadovaným způsobem. Jsou to zejména tvrdidla, iniciátory, urychlovače, retardéry, rozlivová činidla, povrchově aktivní látky a barviva, popřípadě ještě další aditiva se speciálními účinky. Pojiva, která prakticky tvoří nejdůležitější složku práškových hmot pro povrchovou úpravu, se dělí v podstatě na dva základní typy, a to pojiva termoplastická a pojiva tvrditelná. Obojí typy lze nanášet různými technologickými způsoby (např. fluidně, elektrostaticky, žárovým postřikem), popřípadě navzájem kombinovanými, hlavně na kovové, tj. vodivé podklady, ale i na dřevo nebo sklo po vhodné úpravě jejich povrchu. Nanesené povlaky se potom většinou ještě dotvrzují nebo dotavují ve vyhřívaných komorách při teplotách 150 až 300 °C.

Pojiva, a to především pojiva tvrditelná, však mívají v roztaveném stavu relativně vysoké povrchové napětí, které způsobuje stahování taveniny nanášeného prášku s okrajů

a hran upravovaných podkladů, což se u finálních povlaků projevuje podstatně rozdílnou tloušťkou vrstev na plochách a na hranách (tzv. obnažení hran). Tento jev je závažným defektem zejména u jednovrstvých nátěrů, kde kryvost na hranách bývá 3 až 10 násobně menší než na přilehlých plochách. Působením korozivního prostředí potom dochází na místech s nedostatečně tlustým povlakem velmi brzy k místní korozi, která snadno přechází v korozi plošnou. Tím se zkracuje ochranná účinnost i těch povlaků, které mají tloušťku vyhovující.

Zatím se snížení kryvosti práškových nátěrových hmot na hranách předcházelo obecně dvojím způsobem, a to zaoblením hran nebo zvýšením obsahu plniv a pigmentů ve hmotě. Pro tento účel se používají především plniva anebo pigmenty s částicemi jehličkového nebo destičkového tvaru, které si v tavenině zachovávají chaotické uložení a tím zvyšují její tixotropní chování. Jejich nevýhodou je, že nepříznivě ovlivňují povrch nátěrů, které jsou obvykle potom "strukturní" a mívají značně snížený lesk. Kromě toho lístková plniva na bázi kovových prášků při elektrostatickém nanášení práškových nátěrových hmot vždy zhoršují pracovní podmínky s hlediska bezpečnosti práce a proto mohou být používána jen v minimálních množstvích. Při aplikacích tvrditelných, tj. reaktivních pojiv lze kryvost hran do určité míry zvýšit také zkrácením doby želatínace nanesené vrstvy vlivem vhodné kombinace středně a vysoce reaktivních typů pryskyřic, popřípadě s postupným zvyšováním teploty vytvrzování (čs. patent 142 221, 142 830, A0 č. 154 877, 162 587, 166 330, 170 863, 173 102, 173 876 a 177 642). Ani tento způsob však nedává zatím uspokojující výsledky.

K vyřešení zmíněného problému ve značném měřítku přispívá následující vynález, jehož předmětem jsou práškové nátěrové hmoty se zvýšenou kryvostí hran, zejména magnetizovatelných podkladů, obsahující pojiva na bázi syntetických makromolekulárních látek, plniva a/nebo pigmenty a popřípadě tvrdidla, iniciátory, urychlovače, rozlivová činidla, retardéry, hoření, povrchově aktivní látky, barviva nebo jiná aditiva. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tyto práškové nátěrové hmoty obsahují 1 až 60 hmot. % práškových feromagnetických plniv a/nebo pigmentů o velikosti částic 0,01 až 40 μm , nejlépe 0,1 až 5 μm . Zvláště výhodné je, mají-li částice těchto plniv nebo pigmentů destičkový nebo jehličkový tvar. Tato feromagnetická plniva nebo pigmenty tvoří s výhodou ferity obecného vzorce $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$, kde M je železo, měď, hořčík, mangan, nikl nebo obecného vzorce $\text{MO.6Fe}_2\text{O}_3$, kde M je baryum, olovo nebo stroncium.

Termoplastickým pojivem popsaných práškových nátěrových hmot může být například polyvinylchlorid, polyamid, polyetylen, polypropylen, ale ještě také celá řada dalších polymerů a kopolymerů. Obvykle se od nich vyžaduje vysoká slévateľnost při teplotách tavení, takže obsah plniv a pigmentů nemůže být vysoký a pohybuje se zpravidla jen do 10 hmot. %.

Jako reaktivní pojiva se pro přípravu práškových nátěrových hmot podle vynálezu používají hlavně typy chemicky tvrditelné, které k vlastní pryskyřičné složce vyžadují ještě přídavek určitého množství příslušného tvrdidla, popřípadě iniciátoru. Jsou to

nejčastěji epoxidové pryskyřice dianového typu vytvrzované aminovými nebo kyselými tvrdidly s přídavkem urychlovačů a popřípadě rozlivových činidel (polyakrylátů, silikonových olejů, siloxanových sloučenin modifikovaných aminy aj.). Jako kyselá tvrdidla se uplatňují ponejvíce estery dikarboxylových kyselin a polyolů nebo středně- a nízkomolekulární polyestery s číslem kyselosti 15 až 300 mg KOH/g. Pojiva na bázi polyesterů se vytvrzují polyizokyanátovými sloučeninami, takže konečné povlaky jsou v podstatě hmoty polyuretanové. Jiným druhem pojiv mohou být i akrylové kopolymery, obsahující reaktivní skupiny (většinou karboxylové, hydroxylové nebo epoxidové), event. s odpovídajícími tvrdidly. Použitelné jsou i mnohé další makromolekulární látky s vyhovujícími vlastnostmi a zpracovatelností a také různé kombinace, a to jak pryskyřičných složek, tak i tvrdidel apod.

Jako magnetické pigmenty nebo plniva jsou pro uvedený účel nejvýhodnější kysličníky železa, které mohou v krystalové mřížce obsahovat případně i jiné kovy, např. ferity obecného vzorce $MO \cdot Fe_2O_3$, kde M je železo, měď, hořčík, mangan nebo nikl, krystalizující v kubické soustavě, popřípadě $MO \cdot 6Fe_2O_3$, kde ^M je baryum, olovo nebo stroncium, krystalizující v soustavě hexagonální. Tyto sloučeniny mají magnetický moment a na magnetizovatelných podkladech se jednotlivé částice chovají jako mikromagnety. To znamená, že jejich orientace se řídí energetickými hledisky. Dále se jedná o kysličníky železa, například γ - formy, které při výrobě mají statisticky rovnoměrně rozdělený magnetický moment a teprve v magnetickém poli dochází k orientaci, a o feritové prášky získané mletím magnetických feritů s částicemi destičkového tvaru magnetizovatelnými podle hlavní osy. Magnetické vlastnosti, které si oba typy udržují dlouhodobě, a to i při přechodném zvýšení teploty, mohou získat buď ještě před přípravou práškové formy, anebo je lze zmagnetizovat až dodatečně.

Velikost částic těchto pigmentů a plniv se může pohybovat v rozsahu 0,01 až 40 μm . Jedná se tedy o typy běžně používané při výrobě magnetických záznamových materiálů (magnetofonových pásek, videopásek, magnetických štítků atd.), přičemž pro výrobu práškových nátěrových hmot lze použít i podíly těchto pigmentů nebo plniv s větší velikostí částic a s větším rozsahem distribuce velikosti částic, které jsou pro záznamové materiály nevhodné. Dalším mletím uvedených prášků se může distribuce velikosti částic (a částečně i jejich tvar) upravit na optimální hodnotu 0,1 až 5 μm .

Kromě zmíněných pigmentů a plniv na bázi kysličníků železa je možné v některých případech použít i magnetizovatelné práškové kovy, tj. železo (hlavně koloidní) a jeho slitiny. Tato plniva se však nehodí pro práškové nátěrové hmoty určené k elektrostatickému nanášení.

Zvýšená kryvost hran při aplikacích práškových nátěrových hmot podle vynálezu je způsobena orientací částic magnetických pigmentů nebo plniv na magnetizovatelném podkladu. Částice se neorientují pouze v jedné vrstvě, ale tvoří i vícevrstvé útvary, přičemž jejich výsledné uspořádání je ovlivněno jednak tvarem magnetických siločar a jednak konzistencí taveniny. Vnitřní struktura taveniny naneseného povlaku vytvořená magnetickým plnivem nebo pigmentem mechanicky omezuje její stažení s hran, okrajů a hrotů a umožňuje tak vytvořit na těchto místech podstatně tlustší vrstvu, než tomu bylo doposud.

Uvedený účinek je možno zesílit ještě přidavkem menších podílů některých nemagnetických plniv, například plniv s částicemi lístkového tvaru nebo koloidního kysličníku křemičitého. (Pro dosažení stejného účinku na zvýšení kryvosti hran je množství přidávaných nemagnetických lístkových pigmentů ve srovnání s pigmenty s magnetickým momentem několikanásobně vyšší).

Magnetické komponenty se při přípravě práškových nátěrových hmot mohou přidávat buď do hotového prášku, nebo je lze dispergovat v příslušném pojivu ještě před homogenizací složek nátěrové hmoty. Pro některé aplikace je výhodné kombinovat navzájem více typů pojiv o stejné nebo různé reaktivitě. Přitom magnetickou složku nátěrové hmoty nemusí obsahovat všechna pojiva, naopak je vhodnější, obsahuje-li tuto složku pojivo s nižší reaktivitou, takže množstvím pojiva s reaktivitou vyšší (nebo nejvyšší) se potom řídí doba želatinace výsledné práškové nátěrové hmoty.

Nátěrové práškové hmoty podle vynálezu jsou vhodné k povrchové úpravě především magnetizovatelných podkladů, v praxi tedy hlavně železa a jeho slitin (ocelových plechů nebo profilů, litinových a ocelových výrobků apod.), neboť zde se magnetická plniva a pigmenty orientují a tím zvyšují tixotropii roztavené nanesené vrstvy. Tento účinek je velmi významný pro přípravu větších tloušťek nátěrů, kterých se dosahuje zejména fluidním způsobem nanášení. Zvýšení tixotropie taveniny s obsahem magnetických složek vlivem magnetického momentu mezi jednotlivými částicemi umožňuje dosahovat vyšší kryvosti hran při zlepšené slévateľnosti povrchu a hrotů i na podkladech nemagnetizovatelných (neželezných kovech), kde však tento účinek není tak markantní.

S rostoucím obsahem magnetické složky v práškové nátěrové hmotě vzrůstá i kryvost hran. Na ocelovém plechu je například při jejím 50%ním obsahu ve hmotě kryvost na hranách cca 50%ní, tzn. ve srovnání s hmotami bez magnetických složek asi o 30 až 100 % vyšší.

Magnetické pigmenty a plniva prakticky nemění aplikační vlastnosti práškových nátěrových hmot a nemají vliv na povětrnostní a chemickou odolnost vytvořených povlaků. Dokonce při jejich vhodném obsahu v nátěrové hmotě se odolnost vrstev proti povětrnosti ještě zvýší. Uvedené látky mají navíc sníženou prášivost a dovolují formulovat práškové nátěrové hmoty o vysoké slévateľnosti a přitom s nízkou stékavostí na kolmých a šikmých plochách, což nepochybně přispívá k vyšší kvalitě a vzhledu povrchové úpravy. Jejich určitým nedostatkem je poměrně vysoká barevnost, která ovlivňuje barevnost ostatních, běžně používaných pigmentů a která dovoluje použít tato magnetická plniva nebo pigmenty většinou jen pro práškové nátěrové hmoty sytých a tmavých odstínů, například černé, tmavě modré, červenohnědé, tmavě zelené apod.

Příklad 1

Prášková nátěrová hmota pro elektrostatické nanášení:

Středněmolekulární epoxidová pryskyřice dianového typu obsahující

3 hmot. % dikyandiamidu a 2 hmot. % rozlivového činidla s urychlovačem

78 hmot. %

Magnetický kysličník železitý Fe_3O_4 o velikosti částic do 4 μm 16 hmot. %

Titanová běloba 4 hmot. %

Blanc fix 2 hmot. %

Distribuce velikosti částic: 95 % do 5 μm , kryvost hran na ocelovém plechu 35 %.

Příklad 2

Prášková nátěrová hmota pro fluidní nanášení na členité povrchy:

Směs nasyceného polyesteru a středněmolekulární epoxidové pryskyřice

ve hmotnostním poměru 1 : 1 s obsahem 0,2 hmot. % urychlovače

a 1 hmot. % silikonového oleje 62 hmot. %

Magnetický feritový prášek o velikosti částic

do 40 μm ($\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 35 hmot. %

Kaolin 2 hmot. %

Saze 1 hmot. %

Distribuce velikosti částic práškové nátěrové hmoty:

80 % 100 až 150 μm . Kryvost hran činí 60 %.

Příklad 3

Termoplastická prášková nátěrová hmota pro fluidní nanášení:

Polyamid 95 hmot. %

Magnetická směs feritového prášku ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)

s kysličníkem železitým (gamma-forma) ve hmot. poměru 1 : 1 3 hmot. %

Ftalocyaninová modř 2 hmot. %

Kryvost hran: 40 %

Příklad 4

Směsná nátěrová prášková hmota pro elektrostatické nanášení na členité předměty z ocelového plechu:

Sestává ze směsi dvou samostatně připravených práškových nátěrových hmot, a to epoxidové a polyesterové ve hmot. poměru 15 : 85.

Epoxidová složka:

Epoxidová pryskyřice dianového typu o epoxy-ekvivalentu 900 až 1200

s obsahem 4 hmot. % směsi modifikovaného a nemodifikovaného

diandiamidu a 1 hmot. % polyakrylátového rozlívového činidla

a urychlovačem 90 hmot. %

Směs kaolinových plniv 9 hmot. %

Saze 1 hmot. %

Doba želatinace při 200 °C je 96 s.

Polyesterová složka:

Nenasycená polyesterová pryskyřice obsahující 0,1 hmot. % urychlovače

a jako tvrdidlo 10 hmot. % hexakismetoxymelaminové pryskyřice 75 hmot. %

Magnetický feritový prášek ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

25 hmot. %

Doba želatinace při 180 °C 12 min.

Doba želatinace směsi obou typů při 180 °C je 100 s, kryvost hran na ocelovém hranolku 46 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Práškové nátěrové hmoty se zvýšenou kryvostí hran, zejména magnetizovatelných podkladů, obsahující pojiva na bázi syntetických makromolekulárních látek, plniva a/nebo pigmenty a popřípadě tvrdidla, iniciátory, urychlovače, rozlivová činidla, retardéry hoření, povrchově aktivní látky, barviva nebo jiná aditiva, vyznačující se tím, že obsahují 1 až 60 hmot. % práškových feromagnetických plniv a/nebo pigmentů o velikosti částic 0,01 až 40 μm , s výhodou 0,1 až 5 μm .
2. Práškové nátěrové hmoty podle bodu 1, vyznačují se tím, že částice feromagnetických plniv a/nebo pigmentů mají destičkový nebo jehličkový tvar.
3. Práškové nátěrové hmoty podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že feromagnetická plniva jsou ferity obecného vzorce $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, kde M je železo, měď, hořčík, mangan nebo nikl, nebo obecného vzorce $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, kde M je baryum, olovo nebo stroncium.