



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223173
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 28 12 81
(21) [PV 9879-81]

(40) Zveřejněno 30 11 82

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 09 D 5/02
(C 09 D 5/02,
5/08, 7/12)

(75)

Autor vynálezu

SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., SOUKALOVÁ NINA ing., VAŠTA
MIROSLAV ing., PARDUBICE, AMBROŽ VLADIMÍR, LIBEREC, ŠÍMA
MILAN ing., PARDUBICE

(54) Antikorozní přísada na bázi vodorozpustných chromanů a dvojchromanů do nátěrových hmot

1

2

Předmětem vynálezu je antikorozní přísada do nátěrových hmot, zejména epoxyste-
rových, alkydových a akrylových. Podstata
vynálezu spočívá ve složení antikorozní pří-
sady, kterou tvoří voda, chroman a/nebo
dvojchroman amonný a specifikované typy
anionaktivních tenzidů a jako případné adi-
tivní složky ještě neionogenní tenzidy o hod-
notě HLB 10 až 13, vodorozpustné koloidní
stabilizátory na bázi derivátů celulózy nebo
akrylových polymerů, vodné disperze ne-
reaktivních polymerů a/nebo kopolymerů,
plastifikátory, ve vodě rozpustná organická
rozpouštědla, amoniak nebo nižší alifatické
monoaminy a inertní prášková minerální
plniva, s výhodou s částicemi lístkového
tvaru. Tato přísada poskytuje po smísení
s nátěrovými hmotami antikorozivní nátě-
rové systémy, které jsou ředitelné vodou.

Vynález se týká vodné antikoroziční přísady na bázi vodorozpustných chromanů a dvojchromanů do nátěrových hmot, zejména epoxysterových, alkydových a akrylových. Poskytuje antikoroziční nátěrové systémy ředitelné vodou.

Pro antikoroziční ochranu kovových podkladů, především železa a oceli, se používají v podstatě dva základní způsoby úpravy povrchu. První způsob spočívá v nanášení nátěrových hmot s obsahem antikorozičních pigmentů, nejčastěji sloučenin olova, zinku, práškového zinku apod., a to buď rozpouštědlových nátěrových hmot fyzikálně či na vzduchu zasychajících, případně chemicky tvrditelných, nebo nátěrových hmot na bázi vodných disperzí, které vedle antikorozičních pigmentů obsahují ještě sloučeniny nebo přímo pojivo reagující s kovovým podkladem. Uvedenými sloučeninami bývají nejčastěji kyselina fosforečná, kyselina galová, tanin, případně ještě jiné látky s obdobnými účinky.

Nedostatkem rozpouštědlových nátěrových hmot je skutečnost, že reakce antikoroziční složky s podkladem probíhají zpravidla jen velmi zvolna, neúplně nebo dokonce neprobíhají vůbec. V případě použití vodných disperzí, a to zejména těch, které obsahují tanin nebo kyselinu galovou, dochází při vytváření tlustších vrstev k nežádoucímu snížení jejich adheze k podkladu.

Druhý způsob antikoroziční ochrany představuje chemická úprava povrchu kovů ještě před nanášením nátěrových hmot prováděná například chromátováním nebo fosfatováním. Nedostatkem těchto metod je vznik velkého množství odpadních vod a značné potíže s jejich likvidací.

Dobrou antikoroziční ochranu kovových podkladů poskytují nátěrové hmoty podle čs. autorského osvědčení č. 183 253, jejichž podstatou jsou vodné emulze epoxysterů s obsahem organických rozpouštědel a tenzidů, vytvrzované dvojchromany. Nátěry dávají i po vypálení vysoce odolné povlaky proti dlouhodobému působení vody. Nevýhodou tohoto typu nátěrových hmot je jejich příprava podmíněná intenzivní dispergací a omezená stabilita. Při teplotách mrazu se dokonce srážejí bez další možnosti regenerace. Nedostatečnou stabilitu za mrazu mají i nátěrové hmoty podle čs. autorského osvědčení č. 190 263, vytvrzované chromovými sloučeninami, případně některými kyselinami nebo kyselými solemi.

Uvedené nevýhody odstraňuje antikoroziční přísada na bázi vodorozpustných chromanů a dvojchromanů do nátěrových hmot, zejména epoxysterových, alkydových a akrylových, která je předmětem tohoto vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že přísada sestává ze 100 hmotnostních dílů vody, 0,05 až 15 hmotnostních dílů chromanu a/nebo dvojchromanu amonného, 0,01 až 15 hmotnostních dílů anionaktivních tenzidů, jako jsou amonné, aminové, sodné a draselné

sulfáty nebo fosfáty jednomocných alifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 12 až 18, popřípadě ethylenoxidovaných 1 až 4 ethoxyskupinami, a polyglykolů o molové hmotnosti 300 až 3000 odvozených od ethylenglykolu a/nebo propylenglykolu a uvedené soli sulfonovaného oktanu, případně fluorovaného, nebo jeho sloučenin s ethylendiaminem a trojmocnými alkoholy.

Kromě těchto složek může antikoroziční přísada obsahovat ještě až 30 hmotnostních dílů neionogenních tenzidů o hodnotě hydrofilně-lipofilní rovnováhy 10 až 13, až 25 hmotnostních dílů koloidních stabilizátorů typu vodorozpustných derivátů celulózy nebo vodorozpustných solí kopolymerů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, až 70 hmotnostních dílů nereaktivních polymerů a/nebo kopolymerů alkylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8, vinylacetátu, styrenu nebo ethyleny ve formě vodných disperzí, až 25 hmotnostních dílů aditiv ze skupiny zahrnující plastifikátory typu dialkylesterů dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 4 až 8 a uhlíkových atomů v alkylových skupinách 2 až 8, ve vodě rozpustná organická rozpouštědla typu alifatických jednomocných alkoholů s počtem uhlíkových atomů 1 až 4 a jejich reakčních produktů s glykoly o počtu uhlíkových atomů 2 až 3, amoniak a alifatické monoaminy s počtem uhlíkových atomů 1 až 2 a až 100 hmotnostních dílů inertních práškových plniv, s výhodou s částicemi lístkového tvaru.

Předností antikoroziční přísady podle vynálezu je její mísitelnost se všemi běžnými typy laků a emailů. Je použitelná pro široký sortiment nátěrových hmot, a to jak rozpouštědlových, například epoxysterových, alkydových, akrylátových aj., tak i disperzních a fyzikálně či vzduchem zasychajících, tvrditelných i vypalovacích při teplotách do 400 °C. S nátěrovými hmotami rozpouštědlovými vytváří po homogenizaci vodnou disperzi s vyhovující dobou zpracovatelnosti. Může být skladována i při teplotách mrazu a po rozmrznutí je opět běžně použitelná, zatímco dosud známé typy antikorozičních nátěrových hmot na bázi vodných disperzí se po rozmrznutí rozsadí a v důsledku koagulace pojivové složky ve vodné fázi, která je již nevratná, ztrácejí další použitelnost. Přísada umožňuje snadnou přípravu antikorozičních nátěrových hmot z běžných typů nátěrových hmot, a to i v malých množstvích potřebných pro drobnější aplikace. Získané směsi mají ve srovnání se známými typy až čtyřnásobně dlouhou životnost.

Antikoroziční přísada podle vynálezu může být buď ve formě vodného roztoku, nebo ve formě vodného koloidního roztoku, případně ve formě vodné disperze. Jako aktivní antikoroziční složku obsahuje chroman nebo dvojchroman amonný, eventuálně jejich směs,

případně i amonné či aminové soli esteru kyseliny fosforečné, které se přidávají jako jeden z možných typů anionaktivních tenzidů a mají tedy nejen antikorozivní, ale také emulgační a stabilizační vlastnosti. Přísada se mísí s nátěrovými hmotami obvykle ve hmotnostním poměru 1 : 1 až 1 : 2, vztaženo na hmotnost pojiva příslušné nátěrové hmoty, čímž se získají vodné nátěrové disperze neomezené nebo jen omezeně ředitelné vodou. Vhodnými nátěrovými hmotami jsou zejména epoxysterové pryskyřice ve formě roztoků v organických rozpouštědlech, akrylové nátěrové hmoty na vzduchu zasychající nebo vypalovací, které popřípadě obsahují ještě různé modifikující pryskyřice, dále alkydové nátěrové hmoty, nenasycené polyesterové pryskyřice a mnohé další.

Hlavními složkami s antikorozivními účinky jsou chroman a dvojchroman amonný. Mohou se přidávat buď jednotlivě, nebo ve vzájemné směsi, případně lze dvojchroman ve vodném roztoku převést reakcí s vodným amoniakem na chroman.

Nejvhodnějšími anionaktivními tenzidy jsou mono- a diestery kyseliny fosforečné odvozené od jednomocných alifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 12 až 18, popřípadě ethylenoxidovaných 1 až 4 ethoxyskupinami, nebo od polyglykolů o molové hmotnosti 300 až 3000 na bázi ethylenglykolu a/nebo propylenglykolu. Tyto estery se přidávají do vodného amoniaku nebo ve vodě rozpustných aminů převedou do formy solí prakticky neomezeně mísitelných s vodou. Jako doplňkové anionaktivní tenzidy mohou být přítomny ještě amonné, aminové, sodné a draselné soli sulfonovaných uhlovodíků s počtem uhlíkových atomů 8 až 18, případně fluorovaných, nebo i jejich derivátů, například soli dodecylbenzensulfonové kyseliny, oktanheptadekafluorosulfonan draselný, glycerin-N-ethyl-N(heptadekafluorooktyl)sulfonan draselný aj.

Z neionogenních tenzidů jsou použitelné typy, jejichž hodnota HLB se pohybuje od 10 do 13. Jedná se především o ethoxylované deriváty nonylfenolu nebo parciální estery vícemocných alkoholů a mastných kyselin s počtem uhlíkových atomů 8 až 18.

Jako koloidní stabilizátory se uplatňují buď vodorozpustné deriváty celulózy, jako například ethery celulózy, karboxymethylcelulóza a pod., nebo polymery či kopolymery kyseliny akrylové nebo methakrylové nebo kopolymery těchto kyselin s jejich alkylestery o počtu uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 8, styrenem, divinylbenzenem, s di- až triestery těchto kyselin a vícemocných alkoholů, s allylovými estery aj., převedené neutralizací volných karboxylových skupin amoniakem, aminy nebo hydroxidem sodným či draselným z práškové formy nebo z vodné disperze do formy vodného koloidního roztoku.

K doplnění výsledných vlastností filmotvorných nátěrových poživ, zvláště poživ chemicky tvrditelných, lze přidat známé akrylové polymery a kopolymery, nejlépe ve formě vodných disperzí.

Jde v tomto případě o nereaktivní polymery, vzniklé polymerací nebo kopolymerací nejčastěji alkylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8, ale i dalších vinylických monomerů, jako styrenu, vinylacetátu a ethylenu.

Z dalších možných aditivních složek přicházejí v úvahu externí plastifikátory typu dialkylesterů dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 4 až 8, v jejichž alkylových skupinách je 2 až 8 uhlíkových atomů, například dibutylftalát, dioktylftalát apod., dále ve vodě rozpustné jednomocné alifatické alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 4 a jejich reakční produkty s glykoly, například propylalkoholy, ethylalkohol, butylglykoether aj. a také alkalicky reagující sloučeniny dusíku, tj. hydroxid amonný a primární či sekundární alifatické aminy s počtem uhlíkových atomů 1 až 2, použitelné pro případnou úpravu pH antikorozi příslušné. Obvykle se přidávají ještě inertní prášková minerální plniva, z nichž nejvhodnější jsou taková, která mají částice listkového tvaru, například grafit, mikromletá slída, kaolinit apod. Mohou se použít jak ve formě prášku, tak v podobě pasty, kde jsou dispergována ve vodném roztoku tenzidů eventuálně koloidních stabilizátorů.

Vzhledem k tomu, že některé složky antikorozi příslušné podle vynálezu ztrácejí s trojmocnými kationty svou účinnost (hlavně anionaktivní tenzidy a koloidní stabilizátory), nesmí být tyto kationty v roztoku přítomny, to znamená, že je nesmí obsahovat ani vodný výluh použitých plniv.

Příklad 1

Antikorozi příslušná — koncentrát

	hmot. dílů
Voda	100
Dvojchroman amonný	15
Anionaktivní tenzid na bázi monoethanolaminové soli kyseliny dodecylbenzensulfonové	10
Neionogenní tenzid o hodnotě HLB 12 (na bázi ethoxylovaného nonylfenolu)	10
Neionogenní tenzid o hodnotě HLB 13 (polyether na bázi ethylenoxidu a propylenoxidu)	15
Neionogenní tenzid o hodnotě HLB 10 (na bázi ethoxylovaných cukr-glyceridů)	5

Příklad 2

Antikorozní přísada s obsahem fyzikálně zasychající filmotvorné složky.

	hmot. dílů
Voda	100
Chroman amonný	5
Anionaktivní tenzid na bázi draselné soli sulfonovaného totálně fluorovaného oktanu	0,5
Anionaktivní tenzid na bázi amonné soli akrylového kopolymeru s obsahem 8 hmot. % kyseliny akrylové	25
50% vodná disperze polybutylakrylátu	42
Methyldiglykoether	7,5
Dibutylftalát	5
Isopropylalkohol	1
Hydroxid amonný (jako 100%)	0,5

Příklad 3

Antikorozní přísada pro přípravu antikoročních laků s vysokou ředitelností vodou.

	hmot. dílů
Voda	100
Směs dvojchromanu a chromanu amonného (ve hmot. poměru 1 : 6)	0,5
Anionaktivní tenzid na bázi amonných solí směsi mono-, di- a trifosfátů triethoxylovaných směsí lauryl- až oktadecylalkoholu	2
Koloidní stabilizátor na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a methakrylové ethylakrylátu, styrenu	

a diethylfumarátu (ve hmot. poměru 134 : 82 : 14 : 0,4)	2
Hydroxid amonný (jako 100%)	0,5
Grafit	10

Příklad 4

Antikorozní přísada o složení jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo ethoxylovaných cukr-glyceridů obsahuje:

2 hmotnostní díly triethylaminsulfátu na bázi směsi lauryl- až oktadecylalkoholu
1 hmotnostní díl sodné soli fosfátu polyetheru na bázi ethylen- a propylenglykolu o molové hmotnosti 3000
0,5 hmotnostního dílu amonné soli monofosfátu laurylalkoholu.

Příklad 5

Antikorozní přísada o složení jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že obsahuje navíc ještě:

2 hmotnostní díly 50% vodné disperze kopolymeru butylakrylátu, obsahujícího 7 % hmotnostních směsí kyseliny akrylové a methakrylové (v molovém poměru 1 : 3),
3 % hmotnostní vinylacetátu a 7 % hmotnostních styrenu
0,5 hmotnostního dílu ethylenglykolbutyl-etheru
0,2 hmotnostního dílu dioktylmalainátu
0,01 hmotnostního dílu anionaktivního tenzidu na bázi glycerin-N-ethyl-N-(heptadecafluorooktyl)sulfonové draselné soli

a místo hydroxidu amonného obsahuje stejné množství směsi mono- a diethylaminu (ve hmotnostním poměru 1 : 8).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Antikorozní přísada na bázi vodorozpustných chromanů a dvojchromanů do nátěrových hmot, zejména epoxysterových, alkydových a akrylových, vyznačující se tím, že sestává ze 100 hmotnostních dílů vody, 0,05 až 15 hmotnostních dílů chromanu a/nebo dvojchromanu amonného, 0,01 až 15 hmotnostních dílů anionaktivních tenzidů, jako jsou amonné, aminové, sodné a draselné sulfáty nebo fosfáty jednomocných alifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 12 až 18, popřípadě ethylenoxidovaných 1 až 4 ethoxyskupinami, a polyglykolů o mol. hmotnosti 300 až 3000 odvozených od ethylenglykolu a/nebo propylenglykolu a uvedené soli sulfonovaného oktanu, případně fluorovaného, nebo jeho sloučenin s ethylen-diaminem a trojmocnými alkoholy, a popřípadě až ze 30 hmotnostních dílů neionogenních tenzidů o hodnotě hydrofilně-lipofilní rovnováhy 10 až 13, až 25 hmotnostních dílů koloidních stabilizátorů typu vodoroz-

pusných derivátů celulózy nebo vodorozpusných solí kopolymerů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, až 70 hmotnostních dílů nereaktivních polymerů a/nebo kopolymerů alkylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8, vinylacetátu, styrenu nebo ethylenu ve formě vodných disperzí, až 25 hmotnostních dílů aditiv ze skupiny zahrnující plastifikátory typu dialkylesterů dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 4 až 8 a uhlíkových atomů v alkylových skupinách 2 až 8, ve vodě rozpustná organická rozpouštědla typu alifatických jednomocných alkoholů s počtem uhlíkových atomů 1 až 4 a jejich reakčních produktů s glykoly o počtu uhlíkových atomů 2 až 3, amoniak a alifatické monoaminy s počtem uhlíkových atomů 1 až 2 a až ze 100 hmotnostních dílů inertních práškových plniv, s výhodou s částicemi lístkového tvaru.