



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233531

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 09 03 83
(21) (PV 1627-83)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 7/06

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

PROCHÁZKA VLASTISLAV ing., UHERSKÉ HRADIŠTĚ, KOVAŘÍK LUDVÍK,
BŘESTEK

(54) Aditivum ke zlepšení reologických vlastností nátěrových hmot

Vynález se týká aditiva ke zlepšení reologických vlastností nátěrových hmot. Podstatou vynálezu jsou manganatá mydla kalafuny, alifatických karboxylových kyselin s počtem 6 až 24 atomů uhlíku nebo směsi těchto mydel, popřípadě rozpustitelné v organických rozpouštědlech s přidavkem silikonového oleje, připravitelná ze syntetických nebo přírodních minerálních sloučenin manganu nebo manganu kovevého reakcí s kalafunou, alifatickými karboxylovými kyselinami nebo jejich směsí při teplotě 120 až 250 °C, popřípadě za katalytického účinku kyseliny benzoové.

Přidavkem 0,5 až 5 % hmot. aditiva do nátěrové hmoty na bázi polárních pojiv se dosáhne zlepšení rozlivu, lesku, hladkosti a odstranění bublinek vnesených do nátěru při aplikaci nátěrové hmoty.

Dobré reologické vlastnosti nátěrové hmoty - schopnost vytvořit po zhotovení nátěru hladký, slitý film bez defektů charakteru bublin, kráterů, zvlnění, zvrásnění či prohlubnin, je nezbytným předpokladem, který musí splňovat každá jakostní nátěrová hmota.

Tento předpoklad snadno splňují nátěrové hmoty s nízkou viskozitou a nízkým povrchovým napětím ve stádiu zhotovování nátěru, zvláště, pokud je nátěr zhotovován technikou stříkání, polévání nebo máčení. To platí především pro pomalu schnoucí nátěrové hmoty např. na olejové bázi, nebo alkydové pojivové bázi.

Jiná situace však nastává tehdy, zhotovuje-li se nátěr štětcem nebo válečkem a zvláště, je-li pojivem roztok rychleschnoucí, fyzikálně zasychající pryskyřice. Je samozřejmou snahou všech výrobců i zpracovatelů nátěrových hmot dosáhnout co nejdokonalějšího vzhledu nátěrů současně s co nejrychlejším zasycháním nátěrů. Pomalé zasychání vyžaduje totiž velké sušičské prostory s energeticky náročnou výměnou filtrovaného vzduchu s velkým požárním nebezpečím a přitom roste riziko znehodnocení vzhledu prachovými částicemi, které napadají do mokrého nátěru.

K dosažení dobrého rozlivu u rychleschnoucích nátěrových hmot, které se stále více prosazují, ať již ve formě dvousložkových polyuretanových, epoxidových, resolových či jednosložkových reaktivních i fyzikálně schnoucích na bázi nitrocelulózy, polykondenzačních pryskyřic apod., proti oxypolymeračně zasychajícím, je obecně třeba vytvořit ve stádiu po zhotovení nátěru takové podmínky, aby nátěr vykazoval tak nízkou viskozitu po tak dlouhou dobu, aby do nátěru vnesené bubliny měly čas vystoupit k povrchu nátěru a popraskat a aby vzniklo po celé ploše nátěru homogenní povrchové napětí, odstraňující tahy po štětcu a další nerovnosti způsobené aplikační technikou a umožňující dokonale hladký povrch.

Tohoto cíle se v praxi dosahuje použitím optimálně složenou směsí rozpouštědel a aplikací povrchově aktivních látek. Vhodně kombinovanými rozpouštědly dle rychlosti odpařování a interakcí polymeru s těmito rozpouštědly se dosahuje, že po dobu rozhodující pro tvorbu hladkého filmu se udržuje film ve vertikálním směru homogenně koncentrovaný a relativně dobře tekutý a to zpravidla postačuje k dosažení dobrého vzhledu nátěru. Kupříkladu v nitrolacích určených k natírání štětcem s obsahem netěkavých složek kolem 20 % hmot. je vhodnou směsí rozpouštědel 10 až 20 % hmot. rychle těkavých rozpouštědel typu etylacetát, toluen, lehký benzin, metyl- a etylalkohol, 40 až 50 % středně těkavých rozpouštědel typu butylacetát, metylisobutylketon, xylol a cca 20 % hmot. pomalutěkavých rozpouštědel typu glykol-eterů a glykolesterů, těžších aromatických frakcí a vyšších alkoholů. Parametr rozpustnosti směsí rozpouštědel musí být nastaven tak, aby v každém stadiu zasychání byl polymer dobře solvatizován, jinak dochází ke zhoršení fyzikálně-chemických vlastností zaschlého nátěru.

V některých případech je však relativní prodloužení zasychání (zpravidla provázené i větší retencí rozpouštědel), již pro praxi nepřijatelné a nebo ani ideálně formulované směs rozpouštědel již není schopna přijatelné výsledky zajistit - popřípadě nelze z hygienických důvodů, či z důvodů nepřijatelného pachu potřebnou směs rozpouštědel použít. Typickými případy jsou vícevrstvé nátěry vysokosušinnými laky - například nátěry rezonančních desek hudebních nástrojů štětcem, nebo nábytkových dílců rychleschnoucími nitrokominačními laky poléváním. V těchto případech dochází k rychlému zvyšování sušiny nátěrového filmu při zasychání a rychlému růstu viskozity a povrchového napětí nátěrového filmu. Z toho resultují defekty typu kráterů, bublin a nerovností nátěru, kterým lze předejít pouze použitím povrchově aktivních látek.

Tyto látky s velmi nízkým povrchovým napětím vykazují zpravidla omezenou smáčecí schopnost a pojivem nátěrové hmoty a absorbují se na fázovém rozhraní vzduch/nátěr. Tím jednak omezují tvorbu bublin, jednak zvyšují jejich pohyblivost a dále vytvářejí homogenní povrchové napětí nátěrového filmu bez ohledu na přenos energie a hmoty při zasychání filmu.

Jestliže např. polyester s povrchovým napětím $4 \cdot 10^{-4}$ N/m při 25 °C je nahrazen etylen-glykolyteracetátem na 50 %, je jeho povrchové napětí kolem $3,5 \cdot 10^{-4}$ N/m. Je-li aditivován 0,05 0 hmot. vhodného fluorovaného tenzidu, poklesne povrchové napětí ve fázi zasychání takového modelového laku pod hranici $2,5 \cdot 10^{-4}$ N/m, což je méně, než má např. toluen. To má za následek pochopitelně extrémní zlepšení rozlivu.

Nedostatkem aditiv tohoto typu je tendence, podobně jako u silikonových olejů, způsobovat kráterky v nátěrových filmech, pokud se dostanou do ovzduší ve formě prachu (např. z operace broušení) a jako částice s nízkým povrchovým napětím depadnou do čerstvě zhotoveného nátěru. Kolem každé takové částice se vytvoří rozsáhlý kráter.

Často používanými aditivy upravujícími rozliv jsou kyselina kretenová, polyvinylisobutyléter, kyselina laurová, myristová, palmitová, případně jejich parciální estery s glycerinem. Tato aditiva jsou poměrně účinná jako smáčedla porézních podkladů - např. dřeva, ale k odstranění bublinek vnesených do nátěrové hmoty zpravidla nepřispívají. Rovněž vliv na rozliv je nepatrný. Většina alifatických karboxylových kyselin s delším řetězcem je účinná pouze v emalích a barvách pigmentovaných zinkovou bělelou. Jejich účinnost se vysvětluje tvorbou Zn-mýdel.

Akrylátové kopolymery zpravidla v oblasti účinné koncentrace již způsobují opalescenci laků a zhoršují vzhled transparentně lakovaného dřeva.

Acetobutyráty celulózy jsou zpravidla účinné u dvoukomponentních a vypalovacích nátěrových hmot, avšak v prostředích polárnějších rozpouštědel a výšekontrovaných pryskyřičných pojiv zcela selhávají.

Nedostatky výše uvedených aditiv jsou odstraněny aditivem dle vynálezu na bázi manganatých mýdel alifatických karboxylových kyselin s počtem 6 až 24 atomů uhlíku, manganatých mýdel kalafuny, nebo směsí těchto mýdel, popřípadě rozpouštěných v organických rozpouštědlech s přidávkou silikonového oleje, připravitelném tak, že se 0,2 až 20 dílů hmot. kovo-vého manganu, oxidu manganitého, oxidu manganatého, hydroxid-oxidu manganitého, uhličitanu manganatého, hydroxid manganatého nebo jejich přírodních minerálních analogů podrobí při teplotě 120 až 250 °C po dobu 1 až 4 hodin reakci s 1 až 20 díly hmot. alifatických karboxylových kyselin s počtem 6 až 24 atomů uhlíku nebo 1 až 20 díly hmot. kalafuny s číslem kyselosti 150 až 190 mg KOH/g, číslem zmydlení 160 až 220 mg KOH/g a teplotou měknutí metodou Krámer - Sarnow nad 50 °C nebo jejich směsí, popřípadě za katalytického účinku kyseliny benzoové, reakční produkt se po ochlazení pod 140 °C rozpustí v 10 až 200 dílech hmot. alifatických, aromatických nebo terpenických uhlovodíků, esterů kyseliny octové, glykoléterů nebo jejich směsí, popřípadě s přidávkou 0,1 až 5 dílů hmot. silikonového oleje s povrchovým napětím $1,9$ až $2,4 \cdot 10^{-4}$ N/m a viskozitou pod 700 mPa.s.

Aditivum získané podle vynálezu účinně zlepšuje již v koncentraci 10^{-4} % hmot. reologické vlastnosti, rozliv a vzhled lihových, nitrocelulóзовých, kyselinotvrditelných, polyuretanových, akrylátových a dalších nátěrových hmot. Dále příznivě ovlivňuje pigmentovatelnost barev a emalů, potlačuje vyplavávání pigmentů ve směsích a vady charakteru Benardových buněk. Ve vícevrstevných nátěrech laků a emalů na bázi lihorozpustných syntetických a přírodních pryskyřic se použitím aditiva dle vynálezu odstraní z nátěrového filmu bublinky a kráterky, což dosud jinými prostředky bez následného zhoršení povrchu a lesku nebylo možno dosáhnout.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady, jimiž se však jeho rozsah nijak neomezuje.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru se předloží 130 kg kalafuny, 180 kg tálových mastných kyselin a směs se vyhřeje na 220 °C. Pak se přidává za stálého míchání rychlostí cca 5 kg za minutu 105 kg suchého, jemně mletého manganoxyhydrátu. Směs se míchá do úplného vyčerpání a pak se ochladí

na 140 °C a zředí přídavkem 630 kg lakového benzínu. Vzniklé aditivum přidáno v koncentraci 1 % hmot. do lihevého laku sestávajícího z 50 dílů hmot. manila kopálu, 5,5 dílů hmot. ricinového oleje rafinovaného, 1,5 dílů hmot. dibutylftalátu, 5 dílů hmot. etylenglykolmonoethyléru a 38 dílů hmot. etylalkoholu zajistí dokonalý rozliv a bezvadný povrch třívrstvého nátěru.

P ř í k l a d 2

Do reaktoru se předloží 306 kg talových mastných kyselin, 10 kg kyseliny benzoové a po vyhřátí na 200 °C se přidává jemně mletý braunit v množství 95 kg za stálého míchání. Po ukončení reakce se produkt ochladí na 140 °C a rozpustí ve 100 kg terpentinu, 532 kg xylenu a přidá se 4 kg silikonového oleje s povrchovým napětím $2,3 \cdot 10^{-4}$ N/m a viskozitou 600 mPa.s.

Vzniklé aditivum přidáno v koncentraci 2,5 % hmot. do laku sestávajícího z 25 dílů hmot. nízkoviskózní nitrocelulózy, 8 dílů hmot. glycerinového esteru kalafuny, 5 dílů hmot. trikresylfosfátu, 4 dílů hmot. foukaného ricinového oleje, 9 dílů hmot. etylacetátu, 9 hmot. dílů acetonu, 9 dílů hmot. n-butylacetátu, 4 dílů hmot. butylalkoholu, 2 dílů hmot. etylen-glykolmonoethyléru, 4 dílů hmot. benzínu extrakt., a 21 dílů hmot. toluenu, zabezpečí dokonalý rozliv laku při aplikaci poléváním.

Aditivum dle vynálezu tím, že zlepšuje reologické vlastnosti laků, emailů a barev při aplikaci, zlepšuje rozliv, lesk a hladkost nátěru a odstraňuje bublinky vnesené do nátěru bez nároků na použití pomalutěkvých a drahých rozpouštědel, významně zlevňuje výrobky, do nichž je použito a současně příznivě ovlivňuje plochy zasýchacích úseků technologie a energetické potřeby zpracovatelů nátěrových hmot. Aditivum co do účinnosti v lihových lacích ať již na syntetické bázi nebo na bázi přírodních pryskyřic jako je šelak, manila.kopál, bensoe, kalafuna a další nemá v současné paletě evropských výrobců lakařských aditiv konkurenci.

Aditivum se dodává do bezbarvých laků po jejich dokončení; do pigmentovaných barev a emailů je výhodné vzhledem ke smáčecím účinkům aditiva dávkovat ho do pojiva před provedením dispergace. Dokonalá homogenizace s pojivem před přidáním pigmentů je nezbytná.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Aditivum ke zlepšení reologických vlastností nátěrových hmot na bázi manganatých mýdel alifatických karboxylových kyselin s počtem 6 až 24 atomů uhlíku, manganatých mýdel kalafuny nebo směsi těchto mýdel, popřípadě rozpuštěných v organických rozpouštědlech s přídavkem silikonového oleje, připravitelné tak, že se 0,2 až 20 dílů hmot. kovového manganu, oxidu manganičitého, oxidu manganitého, hydroxid-oxidu manganitého, oxidu manganato-manganičitého, oxidu manganistého, uhličitenu manganatého, oxidu manganatého, hydroxidu manganatého nebo jejich přírodních minerálních analogů podrobí při teplotě 120 až 250 °C po dobu 1 až 4 hodin reakci s 1 až 20 díly hmot. alifatických karboxylových kyselin s počtem 6 až 24 atomů uhlíku nebo 1 až 20 díly hmot. kalafuny s číslem kyselosti 150 až 190 mg KOH/g, číslem zmydelnění 160 až 220 mg KOH/g s teplotou měknutí metodou Krämer-Sarnow nad 50 °C nebo jejich směsí, popřípadě za katalytického účinku kyseliny benzoové, reakční produkt se po ochlazení pod 140 °C rozpustí v 10 až 200 dílech hmot. alifatických, aromatických nebo terpenických uhlovodíků, jako v ketonech, esterech kyseliny octové, glykoléterech nebo jejich směsí, popřípadě s přídavkem 0,1 až 5 dílů hmot. silikonového oleje s povrchovým napětím $1,9$ až $2,4 \cdot 10^{-4}$ N/m a viskozitou pod 700 mPa.s.