



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU 216 576

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 16 01 81  
(21) PV 320-81

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 5/08  
//C 09 D 3/80

(40) Zveřejněno 31 12 81  
(45) Vydáno 01 08 84

(75) Autor vynálezu PRŮŽEK MIROSLAV ing., KUGLER VÁCLAV ing., PRMHA POSPÍŠIL JAN ing., OPAVA

(54) Disperzní nátěrové hmoty na bázi akrylátových polymerů či kopolymerů se zvýšeným antikoročním působením a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká disperzních nátěrových hmot na bázi akrylátových polymerů či kopolymerů se zvýšeným antikoročním působením a způsobu jejich přípravy s použitím pro základní antikorozní nátěry na kovy způsobem podle vynálezu tak, že jejich antikorozní účinky jsou prakticky rovnocenné nejučinnějším klasickým rozpustným antikorozním nátěrovým hmotám.

Dosud známé antikorozní disperzní nátěrové hmoty na bázi vodních disperzí polymerů či kopolymerů zejména akrylátových využívají k dosažení antikorozních účinků přidavku inhibičních pigmentů nebo jiných inhibitorů koroze. Při výběru těchto pigmentů či inhibitorů je důležité, aby v prostředí vodné disperze byly stabilní a nezpůsobovaly želatinaci, vysrážení nebo i pouze porušení disperzního stavu. Z těchto důvodů se v současné době používá v těchto nátěrových hmotách jen některých speciálních inhibičních pigmentů jako fosforečnan zinečnatý, silikochroman olovnatý, chroman stronťnatý, molybdenan vápenato-zinečnatý, metaboritan barnatý, jejichž korozně inhibiční mechanismus spočívá ve tvorbě komplexních heterokyselin, které s ionty železa tvoří málo rozpustné inhibiční komplexní sloučeniny. Nevýhodou těchto inhibičních pigmentů však je, že následkem jejich reakčního mechanismu se jejich inhibiční působení projevuje s určitým zpožděním po vytvoření nátěru dle druhu pigmentu a prostředí. V případech, kdy je nátěr vystaven bezprostředně po zhotovení působení agresivního korozního prostředí, dochází v první fázi ke koroznímu napadení kovu pod nátěrem a vzniklé korozní produkty pak stimulují průběh koroze tak, že antikorozní působení těchto inhibičních pigmentů pouze brzdí pokračující korozi. Účinek těchto inhibičních pigmentů pak zdaleka nedosahuje antikorozní ochrany kovového podkladu, jaké se dosahuje dosud nejučinnějšími klasickými inhibičními pigmenty na bázi oxidů olova jako je suřík nebo suboxid olova.

Ochrana vůči korozi, dosahovaná disperzními základními barvami v současném stavu tedy soustává vůči možnostem dosažení stupně ochrany klasickými olejovými nebo olejpryskyřičnými základními barvami, pigmentovanými suříkem, nebo suboxidem olova. Vzhledem k ekologickým přednostem těchto disperzních barev /prakticky bez obsahu organických rozpouštědel/, které jsou v souladu se současným trendem oboru nátěrových hmot, je nedostatek, který dosud zabraňuje jejich většímu rozšíření ve sféře antikorozi ochrany.

Použití těchto dosud neúčinnějších inhibičních pigmentů na bázi oxidů olova v systému disperzních nátěrových hmot brání dva důvody. Jednak, že tyto pigmenty většinou porušují stabilitu vodní disperze polymerů a kopolymerů a jednak, že v prostředí disperze nejsou většinou dány podmínky pro mechanismus korozně inhibičního působení oxidů olova /tvorba olovnatých mýdel organických mastných kyselin/.

Nově bylo nalezeno, že způsobem podle vynálezu lze použít těchto účinných inhibičních pigmentů na bázi oxidů olova pro pigmentaci základních disperzních nátěrových hmot a tím zvýšit antikorozi působení jejich nátěrů prakticky na stupeň, dosahovaný neúčinnějšími klasickými rozpouštědlovými základními antikorozi barvami. Přitom je podstatné, že těchto korozně ochranných vlastností se dosahuje již velmi nízkými obsahy oxidů olova v disperzní barvě, což nema ruší ekologické přednosti těchto barev vzhledem k toxicitě oxidů olova

Způsobem podle vynálezu se totiž využívá dále kombinované inhibice koroze a to kombinací působení oxidů olova a inhibičního působení pigmentů, tvořících heterokyseliny ze skupiny fosforečnanů nebo chromanů Zn, Pb, Sr, Mn, Mg, Ca, Ba, Mo, a pigmentů ze skupiny oxidů železa. Tato kombinovaná inhibice v pojivu na bázi disperzních polymerů či kopolymerů využívá různých reakčně korozičních mechanismů těchto pigmentů, a to v tom smyslu, že inhibiči koroze v první fázi po vytvoření nátěru přejímají oxidy olova resp. olovnatá mýdla, vzniklá reakcí s olejovou složkou pojiva, která agresivní látky jako  $SO_2$ , pronikající nátěrem váží ve formě málo rozpustných olovnatých solí. Tím se zabraňuje v první rozhodující fázi vzniku rozpustných solí železa pod nátěrem a v další fázi již mohou převzít inhibiči koroze inhibiční pigmenty s reakčním mechanismem tvorby komplexních heterokyselin, jejichž působení je ještě podrobováno přítomnosti pigmentových oxidů železa.

Podstatou vynálezu jsou disperzní nátěrové hmoty na bázi akrylátových polymerů či kopolymerů se zvýšeným antikorozičním působením, obsahující inhibiční pigmenty typu fosforečnanů a chromanů a pigmenty ze skupiny oxidů železa, vyznačené tím, že z hlediska vzájemného komplexního působení obsahují:

- a/ 1 až 15 % hmot. suspenze, obsahující 50 až 80 % oxidů olova jako suřík, suboxid olova nebo klejt olovnatý a 20 až 50 % hmot. vysychavého nebo polovysychavého rostlinného oleje,
- b/ 2 až 30 % hmot. inhibičních pigmentů jako fosforečnanu zinečnatého, fosforečnanu vápenato-zinečnatého, chromanu strontnatého, chromanu zinečnatého,
- c/ 2 až 30 % hmot. ve vodě rozpustných amonných nebo aminových mýdel hydrofilních filmotvorných pryskyřic jako jsou pryskyřice alkydové, kopolymery kyseliny akrylové či metakrylové s estery těchto kyselin nebo maleinizované oleje i kopolymerizované,
- d/ 5 až 30 % hmot. pigmentů ze skupiny oxidů železa,
- e/ 15 až 30 % hmot. vody,
- f/ 10 až 66 % hmot. vodní disperze filmotvorných akrylátových polymerů či kopolymerů,

V kombinaci inhibičních pigmentů se rozumí:

pod skupinou oxidů olova např. suřík  $Pb_3O_4$  nebo suboxid olova  $Pb_2O$  a nebo klejt  $PbO$ , pod skupinou pigmentů, tvořících heterokyseliny pak fosforečnany nebo chromany kovů Zn, Pb, Sr, Mn, Mg, Ca, Ba, Mo, popřípadě i směsné, pod skupinou oxidů železa pak kysličníky červenohnědý  $Fe_2O_3$ , černý  $Fe_3O_4$  a žlutý  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ . Pod rostlinnými oleji rozumíme vysychavé a polovysychavé oleje, obsahující nenasycené dvojnásobky, např. olej lněný, dřevný, sojový, nebo jiné oleje.

Filmotvornými akrylátovými polymery, či kopolymery jsou např. polymery esterů kyseliny akrylové či metakrylové s monoalkoholy A až 10 atomy C a nebo kopolymerů těchto se styrenem, akrylonitrilem, butadienem, vinylidenchloridem a podobně.

Ve vodě rozpustná amonná nebo aminová mýdla hydrofilních filmotvorných pryskyřic jsou pryskyřičná pojiva, používaná v nátěrových hmotách ředitelných vodou. Jejich rozpustnosti ve vodě se dosahuje jednak zabudováním četných hydrofilních skupin např. OH skupin do jejich polymerního řetězce a jednak a to zejména neutralizací jejich četných karboxylových skupin aminy nebo amoniakem. Patří mezi ně např. alkydy italové či trimellitové či směsné, modifikované vysychavými nebo polovysychavými oleji včetně kopolymerovaných typů těchto alkydů, kopolymery kyseliny akrylové či metakrylové, maleinizované oleje, kopolymerizované maleinizované oleje a jiné. K těmto mýdlům je třeba přidat příslušná obvyklá množství sušidel, předepsaná pro ten který druh použité hydrofilní pryskyřice.

Komplexní působení všech těchto složek je významné k dosažení uvedených efektů těchto nátěrových hmot. Tímto komplexním vzájemným působením se podle tohoto vynálezu dosahuje:

- a/ stability nátěrových hmot tím, že oxidy olova se do systému vnášejí ve formě jejich suspenze /pasty/ ve vysychavém či polovysychavém oleji a jejich stabilní spojení s vodní disperzí akrylových polymerů či kopolymerů zprostředkuje roztok ve vodě rozpustných amonných či aminových mýdel hydrofilních filmotvorných pryskyřic ve vodě a to zprostředkujícím působením své hydrofilní a organofilní části.
- b/ Zvýšeného antikorozičního působení nátěrů z těchto nátěrových hmot tím, že kombinace inhibičních pigmentů vzájemně časově navazuje následkem rozdílných reakčně korozních mechanismů svých jednotlivých složek v inhibici koroze prakticky od vytvoření nátěru po celou dobu jeho životnosti a že oxidy olova jako dosud nejúčinnější antikoroziční pigmenty mohou být v kombinaci s olejem použity pro disperzní pojivovou bázi a udělují tak tomuto systému vysokou účinnost inhibice.

Komplexnost předmětu tohoto vynálezu je dána tím, že dosažení zvýšeného antikorozičního působení se dosahuje použitím kombinace inhibičních pigmentů, z nichž jejich složka, oxidy olova, je možné do systému, aby byl stabilní, zabudovat použitím jejich suspenze ve vysychavém oleji za spolupůsobení roztoku amonných či aminových mýdel hydrofilních pryskyřic ve vodě.

K získání stabilních a antikorozičně účinných těchto disperzních nátěrových hmot je následkem komplexně spjatého vzájemného působení jednotlivých složek nutné zachovat jejich výrobní přesný sled jednotlivých operací. Sled jednotlivých operací při výrobě musí odpovídat reakčnímu mechanismu působení jednotlivých složek, jak bylo popsáno výše. To znamená, že zhomogenizované směsi pigmentů /příp. plniv/ a vody je nutné nejprve přidávat za míchání již sikativované amonné či aminové mýdlo hydrofilní filmotvorné pryskyřice a to s výhodou jako roztok v organických polárních rozpouštědlech a teprve potom přidávat pastu oxidů olova ve vysychavém rostlinném oleji. Takto připravená směs se po homogenizaci za intenzivního míchání disperguje např. na perlovém mlýnu a pak se vnášejí za míchání do vodní disperze akrylátových polymerů či kopolymerů s případným obsahem dalších potřebných aditiv.

Disperzní nátěrové hmoty podle tohoto vynálezu je možno upravit na částečný nebo plný tixotropní stav způsobem podle čs. autorakého osvědčení č. 171 390 působením O-chelátalkanolaminálních.

Disperzní nátěrová hmota se zvýšeným antikorozičním působením podle vynálezu vytváří běžnými nanášecími metodami hladké, stejnorodé nátěry, které po zaschnutí vykazují na kovech zvýšenou antikoroziční působnost, řádově srovnatelnou s antikorozičními účinky nejúčinnějších základních antikorozičních suříkových nátěrových hmot, jak je patrné ze srovnávací tabulky, kde antikoroziční účinnost je hodnocena podle ČSN 03 8030 /kond. komora s SO<sub>2</sub>-60 dní/ korozičními úbytky tloušťky podkladového kovu v μm, puchýřkováním/ ve stupních 0-

-bez puchýřků až 5 až 100 % plochy spuchýřkováno / a rezivění/ ve stupních 0-bez rzi až 5 až 100 % plochy zkorodováno/.

#### Tabulka

Nátěrová hmota	hm.obs. oxidu Pb	Floučinka nátěru	puchýřko- vání st	rezivění st	koroz.úbytek /um
základní olejová či olejovopryskyřičná barva suříková	50-75 suřík	55	0-1	0-1	0,61
základní olejová či olejopryskyřičná barva suříková suřík	25 suřík	66	1-2	1	1,03
základní barva olejová či olejopryskyřičná suboxidová	35 Pb <sub>2</sub> O	60	0-1	1	0,86
základní syntetická barva zinkochromátová	0	65	1	1-2	1,62
základní disperzní antikorozi.barva zinkofosfátová	0	65	1	1-2	1,88
základní disperzní barva dle vynálezu	2-4 suřík nebo suboxid	60	0-1	1	0,95

#### Příklady provedení

##### Příklad 1

Disperzní základní barva se zvýšeným antikoroziním působením.

15 hmot. dílů červenohnědého kysličníku železa, 5 hmot. d. chromanu strontnatého, 65 hmot. dílů mikromletého vápence /plnivo/, 16 hmot. d. vody a 0,5 hmot.d. účinného dispergačního činidla se důkladně homogenizuje na výkonném míchacím zařízení. Poté se zvýší teplota na 60 °C a za míchání se přidá roztok, obsahující 3,5 hmot. d. aminového mýdla alkydu, připraveného polykondenzací italanhydridu, anhydridu kyseliny trimellitové, pentaerytritu a mastných kyselin sojového oleje na číslo kyselosti 50,0 mg KOH a plně neutralizovaného triethylaminem tak, aby celkové pH směsi bylo 8, dále se pak přidá 0,8 hmot. d. etylenglykolmonobutyl-eteru, 0,4 hmot. d. izo-butylalkoholu, 0,1 hmot. d. nafténátu kobaltnatého /obsah 2 hmot. d. Co/ a 0,2 hmot.d. nafténátu zinečnatého /obsah 8 hmot.d. Zn/. Po ukončení této etapy se dále za míchání přidá 2,5 hmot. d. pasty suboxidu olova ve lněném oleji /obsahuje 2 hmot.d. Pb<sub>2</sub>O a 0,5 hmot.d. lněného oleje/. Po důkladné homogenizaci této celkové směsi se tato disperguje na perlovém mlýnu na požadovanou jemnost. Dispergovaná směs se poté postupně vnáší za míchání do 49,5 hmot.d. vodní disperze kopolymeru styren-butylakrylát /obsah 50 hmot.d. sušiny/, do které bylo přidáno 0,5 hmot.d. účinného odpěňovacího aditiva. Rezultuje červenohnědá disperzní barva na kovy se zvýšeným antikoroziním působením.

##### Příklad 2

Disperzní barva tixotropní se zvýšeným antikoroziním působením.

13 hmot.d. černého kysličníku železa, 65 hmot.d. fosforečnanu zinečnatého, 3 hmot. d. mastku /plnivo/, 3 hmot.d. mikromleté slídy /plnivo/, 12,5 hmot.d. vody a 0,5 hmot.d. účinného dispergačního činidla se důkladně homogenizuje ve výkonném míchacím zařízení. Poté se zvýší teplota na 65 °C a za míchání se přidá roztok obsahující 11 hmot.d.aminového mýdla akrylového kopolymeru, připraveného kopolymerizací etylakrylátu a akrylové kyseliny /6tl/ za katalýzy kumylhydroperoxidu na číslo kyselosti 55,0 mg.KOH a plně neutralizovaného triethylaminem tak, aby celkové pH směsi bylo 8,5, dále se přidá 1,0 hmot.d. etylenglykolmonobutyl-eteru, 2,0 hmot.d. izo-propylalkoholu. Potom se za míchání přidá 5,0 hmot. d. pasty suříku v sojovém oleji /obsahující 4 hmot.d. suříku a 1 hmot.d. sojového oleje/. Po důkladné homogenizaci se disperguje na perlovém mlýnu na požadovanou jemnost. Dispergovaná směs se pak postupně vnáší do směsi, sestávající se 40,5 hmot.d.

vodní disperze kopolymeru styren-2-etyl-hexyl-akrylát /50 hmot.d. sušina/, 0,5 hmot.d. amoniaku, 0,5 hmot.d. fenymerkuriptafténátu /fungicid/ a 0,5 hmot.d. účinného odpěňovacího aditiva. Po skončení operace se za míchání vnáší 1,0 hmot.d. O-chelátalkanolaminální aluminátu /tixotropní činidlo dle auto.osvědčení č. 171 390/.

### Příklad 3

Disperzní antikorozi základní barva se zvýšeným antikorozi účinkem.

15 hmot. d. červenohnědého kysličníku železa, 6,0 hmot.d. fosforečnanu vápenato-manganato-zinečnatého, 3,0 hmot.d. mikromletého vápence /plnivo/, 2,0 hmot.d. mastku /plnivo/, 16,0 hmot.d. vody a 0,5 hmot.d. dispergačního činidla se homogenizuje na účinném míchacím zařízení. Po zvýšení teploty na 70 °C se pak za míchání přidá roztok, obsahující 3,8 hmot.d. amonného mýdla kopolymerizovaného, maleinizedovaného oleje, připraveného z cyklopentadienového lněného oleje maleinizací s 10 % maleinhydridu na číslo kyselosti 53,0 mg KOH a plně zneutralizovaného amoniakem tak, aby celkové pH směsi bylo 9. Dále se přidá 1,0 hmot.d. etylenglykolmonobutyleteru a 0,2 hmot.d. nafténátu kobaltnatého /obsah 2 hmot.d. kobaltu/. Pak se stejným způsobem za míchání přidá 2,5 hmot.d. pasty klejtu /PbO/ v dřevném oleji /obsahuje 2,0 hmot.d. PbO a 0,5 hmot.d. dřevného oleje/. Po důkladné homogenizaci se disperguje na perlovém mlýnu na požadovanou jemnost. Dispergovaná směs se pak postupně za míchání vnáší do směsi, sestávající z 49,0 hmot.d. vodní disperze kopolymeru butylakrylát-metylmakrylát /50 hmot.d. sušina/, 0,5 hmot.d. amoniaku a 0,5 hmot.d. odpěňovacího aditiva.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Disperzní nátěrové hmoty na bázi akrylátových polymerů či kopolymerů se zvýšeným antikorozi působením, obsahující inhibiční pigmenty typu fosforečnanů a chromanů a pigmenty ze skupiny oxidů železa, vyznačené tím, že z hlediska vzájemného komplexního působení obsahují

a/ 1 až 15 % hmot. suspenze, obsahující 50 až 80 hmot.d. oxidů olova jako suřík, suboxid olova nebo klejt olovnatý a 20 až 50 hmot.d. vysychavého nebo polovysychavého rostlinného oleje

b/ 2 až 30 % hmot. inhibičních pigmentů jako fosforečnanu zinečnatého, fosforečnanu vápenato-manganato-zinečnatého, chromanu strontnatého, chromanu zinečnatého

c/ 2 až 30 % hmot. ve vodě rozpustných amonných nebo aminových mýdel hydrofilních filmotvorných pryskyřic jako jsou pryskyřice alkydové, kopolymery kyseliny akrylové či metakrylové a estery těchto kyselin nebo maleinizedované oleje i kopolymerizované.

d/ 5 až 30 % hmot. pigmentů ze skupiny oxidů železa

e/ 15 až 50 % hmot. vody

f/ 10 až 60 % hmot. vodní disperze akrylátových polymerů či kopolymerů

2. Způsob přípravy disperzní nátěrové hmoty podle bodu 1, vyznačený tím, že do zhomogenizované směsi inhibičních pigmentů, plniv a vody se po zvýšení teploty na 70 až 80 °C nejdříve přidávají za míchání ve vodě rozpustná amonná nebo aminová mýdla hydrofilních filmotvorných pryskyřic a potom po úpravě pH směsi na hodnotu 8 až 9 se přidává suspenze oxidů olova v rostlinném oleji a vzniklá směs se po dispergaci vnáší do vodní disperze akrylátových polymerů či kopolymerů s obsahem aditiv.