

ČESKOŠLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

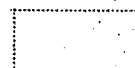
212014
(11) (B1)

[22] Přihlášeno 04 07 80
[21] [PV 4800-80]

(51) Int. Cl.³
C 09 D 3/58,
(C 09 D 3/58, 3/66,
3/76, 3/81)

[40] Zveřejněno 31 07 81

[45] Vydáno 10 07 83



(75)
Autor vynálezu

JELÍNEK KAREL ing., LUŇÁK STANISLAV ing. CSc., SMRČKA JINDŘICH
ing., KLEJCH JIŘÍ, RŮŽIČKOVÁ JIŘINA ing., PARDUBICE

(54) Práškové nátěrové hmoty s řízenými tokovými vlastnostmi na bázi epoxidových, polyesterových a akrylových pryskyřic

Práškové nátěrové hmoty s řízenými tokovými vlastnostmi. Jsou na bázi epoxidových, polyesterových a akrylových pryskyřic. K dosažení požadovaného rozlivu, stékavosti a vzhledu vytvrzovaného filmu je možno užít

pouze jednoho aditiva v různé koncentraci přímo při homogenizaci všech složek. Velmi výhodné je použití aditiva ve formě vodné disperze.

Vynález popisuje práškové nátěrové hmoty s řízenými tokovými vlastnostmi na bázi epoxidových, polyesterových a akrylových pryskyřic.

Tokové vlastnosti heterogenních soustav jsou složitou záležitostí, zejména jedná-li se o kompozice, které se rozlévají a vytvrzují až při teplotách nad 100 °C. Tyto vlastnosti jsou ovlivněny především viskozitou pojiva, typem a množstvím pigmentů a plniv. Pro běžné rozpouštědlové typy nátěrových hmot jsou známa různá kapalná a pevná aditiva, která ovlivňují tixotropní chování nanášených vrstev (Haselmayer F.: Defazet 31, 1977, č. 2, str. 52–55). Tokové vlastnosti práškových nátěrových hmot, které neobsahují rozpouštědla, jsou na změnu koncentrace pigmentů, plniv a některých aditiv daleko citlivější.

Vnější projev tokových vlastností při vytvrzování práškových nátěrových hmot při teplotách 150 až 200 °C je změna rozlivu, vzhledu a stékavosti. Rozlivem práškových nátěrových hmot při vytvrzování se rozumí schopnost dosáhnout slitého povrchu bez povrchových vad a „lunkrů“. Dosáhne se toho přidavkem tzv. rozlivových činidel, jako např. kapalných nízkomolekulárních polyakrylátů, alkydových pryskyřic, silikonových pryskyřic a olejů, ketonových pryskyřic aj. S rozlivem souvisí i vzhled filmu, jehož kvalita je posuzována podle toho, jak hodně se blíží nebo odchyluje rovina povrchu filmu od ideální roviny. Práškové nátěrové hmoty vytvářejí film hladký, zvlněný, s mírnou až hrubou strukturou. Vzhled filmu je odrazem místelnosti složek a jejich stupně dispergace. Je známo, že přidavkem pevných polymerů do práškových nátěrových hmot se dosáhne povrchová struktura pouze tehdy, smísí-li se složky v práškovém stavu bez homogenizace v tavenině. Stékavost při vytvrzování se rozumí vlastně délka dráhy, která vznikne tokem tabelované práškové nátěrové hmoty po nakloněné rovině z bodu A do B za časovou jednotku při teplotě kolem 200 °C. Je zřejmé, že čím vyšší je stékavost jednotkového množství práškové nátěrové hmoty, tím slabší film se získá při nanášení a vytvrzování. V praxi se to projevuje nepříznivě zejména na hranách a rozích povlékaných předmětů. Stékavost lze ovlivnit koncentrací a druhem pigmentů a plniv, dále ji lze snížit přidavkem např. polárních látek obsahujících hydroxylové skupiny o mol. hmotnosti 18 až 1000 (Čs. A. o. 196 155). Běžná aditiva způsobující lepší rozliv a zejména vzhled filmu stékavost zvyšují.

Při formulaci práškových nátěrových hmot pro elektrostatické a fluidní nanášení i pro práškové nátěrové hmoty se strukturním povrchem filmu atd. je nutné proto používat celou řadu speciálních aditiv a jejich různých koncentrací, k dosažení požadovaných efektů.

Uvedené nevýhody do značné míry odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem

jsou práškové nátěrové hmoty s řízenými tokovými vlastnostmi na bázi epoxidových, polyesterových a akrylových pryskyřic, obsahující tvrdidla, extendry, rozlivová činidla, plastifikátory, flexibilizátory, pigmenty, plniva a barviva. Podstata vynálezu spočívá v tom, že 100 hmot. dílů kompozice obsahuje 0,1 až 50 hmot. dílů polymerů a kopolymerů na bázi vinylických a/nebo olefinických monomerů s teplotou skelného přechodu –60 až 120 °C.

Pro přípravu práškových nátěrových hmot jsou vhodné polyepoxidové sloučeniny získané alkalickou kondenzací epihalohydrinu a jejich derivátů s látkami, jejichž funkční skupiny obsahují alespoň dva aktivní vodíkové atomy. Dále jsou to epoxidové sloučeniny získané epoxidací nenasyčených sloučenin a polymery či kopolymery obsahující epoxidové skupiny. Uvedené polyepoxidové sloučeniny se používají jednotlivě nebo ve vzájemných směsích. Jejich kombinací se dosahuje požadovaných vlastností vytvrzených filmů.

Další skupinou látek používaných jako pojiva práškových nátěrových hmot jsou nenasyčené i nasycené polyesterové pryskyřice připravené reakcí alifatických nenasyčených di- až tetrakarboxylových kyselin, jako např. fumarové, maleinové aj. a nasycených kyselin, jako např. adipové, sebakové aj., případně reakcí cykloalifatických nebo aromatických polykarboxylových kyselin či jejich funkčních derivátů, např. kyseliny izoftalové, tereftalové, anhydridu kyseliny o-ftalové, tetrahydroftalové, endometylentetrahydroftalové, hexahydroftalové, trimelitové, pyromelitové aj. s vícefunkčními alkoholy, např. s etylenglykolem, butylenglykolem, neopentylglykolem, glycerinem, trimetyloetanem, trimetylolpropanem, sorbitem, pentaerytrem aj. Dále se mohou používat v kombinaci s epoxidovými pryskyřicemi či sloučeninami nebo s rozpustnými éterifikovanými či neéterifikovanými aminoaldehydovými kondenzačními produkty, nejčastěji hexametoxymetylmelaminem či neéterifikovanými kondenzačními produkty guanaminu s aldehydy.

U akrylátových práškových nátěrových hmot se jedná zejména o pojiva na bázi kopolymerů glycidylakrylátu či glycidylmetakrylátu s řadou nenasyčených monomerů.

Polymery a kopolymery na bázi vinylických a/nebo olefinických monomerů se s výhodou použijí ve formě vodných disperzí. Tyto vodné disperze jsou na bázi polymerů či kopolymerů butadienu, styrenu, dále na bázi esterů kyseliny akrylové a metakrylové, jako např. etyl-, propyl-, butyl-, hexyl-, etylhexyl-, heptyl-, oktyl-, nonyl-, decyl-, dodecylakrylátu etylenglykoldiakrylátu, a obdobných alkylmetakrylátu či dále se používají 2-metoxyetyl-, 2-metoxypropyl-, 2-etoxypropylakrylátu a obdobné alkoxyalkylmetakrylátu nebo jejich vzájemné kopolymery i ko-

polymery s alfa, beta-nenasycenými kyselinami, jako např. kyselina akrylová, metakrylová, itakonová či fumarová, dále hydroxyethylakryláty a triethylakryláty, hydroxybutylakryláty a metakryláty a jejich kopolymery s výše uvedenými látkami, případně s vinylacetátem nebo jinými vinylestery či alkylakrylamidy, alkylmetakrylamidy a akrylonitrilem. Vodné disperze, zejména akrylové s $T_g < 20^\circ\text{C}$ lze používat v koncentraci 0,1 až 5 hmot. dílů pro zlepšení rozlivu a mechanických vlastností nebo při koncentraci > 5 hmot. dílů při přípravě práškové nátěrové hmoty se strukturním povrchem. Tyto disperze lze použít ve směsích s pevnými polymery nebo naadsorbované na pevné látky s velkým povrchem. Přídavek 0,1 až 50 hmot. dílů snižuje zároveň zřetelně stékavost práškové nátěrové hmoty a zlepšuje krytí hran.

Výhoda předloženého vynálezu spočívá v tom, že k dosažení požadovaného rozlivu, stékavosti a vzhledu vytvrzovaného filmu z práškových nátěrových hmot je možno užít pouze jednoho aditiva v různé koncentraci přímo při homogenizaci všech složek. Dřívější postupy vyžadují buď použití více aditiv, nebo je nutno toto aditivum mísit s práškovou nátěrovou hmotou dodatečně. Použití disperzí je kromě toho i ekonomicky výhodné a tato aditiva jsou tuzemského původu.

Předmět vynálezu je dále doložen jednotlivými příklady provedení.

Příklad 1

90 hmot. dílů středněmolekulární epoxidové pryskyřice na bázi kondenzovaného produktu dianu s epichlorhydrinem o teplotě měknutí 95°C a epoxyeqv. 0,11/100 g a 10 hmot. dílů epoxidové pryskyřice na stejné bázi o teplotě měknutí 80°C a epoxyeqv. 0,26/100 g se po předemletí smíchá v mísiči pevných hmot s 8 hmot. díly o-tolylbiguanidu, 50 hmot. díly titanové běloby rutilového typu, 0,25 hmot. dílu versálské modři, 3 hmot. díly vodné disperze na bázi kopolymeru butylakrylát, etylakrylát, kyselina akrylová (hmot. poměr 50 : 30 : 20, sušina 60 %) vneseného na 2 hmot. díly pevné hmoty na bázi kysličníku křemičitého o měrném povrchu $200\text{ m}^2/\text{g}$. Vzniklá prášková směs se zhomogenizuje na kontinuálním hnětiči při 80 až 100°C a po ochlazení se rozemele na kolíkovém mlýnu na velikost částic $100\text{ }\mu\text{m}$. Vzniklá prášková nátěrová hmota se nanese v elektrostatickém poli na kovovou mřížku a vytvrdí 15 min. při 180°C . Byla docílena velmi dobrá kryvost hran (55 %) při velmi dobrém vzhledu filmu a dobrých mechanických vlastnostech (hloubení 8 mm, úder kladivem 450 mm).

Příklad 2

100 hmot. dílů středněmolekulární epoxidové pryskyřice na bázi kondenzačního produktu dianu a epichlorhydrinu o teplotě

měknutí 95°C a o epoxyeqv. 0,11/100 g se po předemletí smíchá v mísiči pevných hmot se 4,4 hmot. díly dikyandiamidu, 2 hmot. díly urychlovače na bázi terc. aminu, 11 hmot. dílů plniva na bázi kysličníku křemičitého, 0,1 hmot. dílu sazí typu 200 a 20 hmot. dílů prášku připravovaného nanesením 12 hmot. dílů vodné disperze na bázi kopolymeru styrenu, butylakrylátu, N-isobutoxymethylakrylamidu, metakrylamidu a kyseliny metakrylové (27 : 59 : 3 : 10 : 1 a o sušině 45 %) na 8 hmot. dílů pevného kysličníku křemičitého o měrném povrchu $250\text{ m}^2/\text{g}$. Vzniklá směs se zhomogenizuje v kontinuálním hnětiči při 90 až 105°C a po ochlazení se rozemele na prášek o velikosti částic menší než $100\text{ }\mu\text{m}$. Vzniklá prášková nátěrová hmota má po nanesení v elektrostatickém poli a vypálení při 190°C po dobu 15 min. strukturní povrch vhodný pro dekorativní účely.

Příklad 3

100 hmot. dílů triglycidylisokyanurátu o teplotě tání 91°C a epoxyeqv. 0,90/100 g se v mísiči pevných hmot smíchá s 60 hmot. díly kyselého esteru na bázi kyseliny hexahydroftalové a glycerinu a dianolu o teplotě měknutí 82°C a číslu kyselosti 340 mg KOH/g a 30 hmot. díly prášku získaného nanesením 20 hmot. dílů vodné disperze kopolymeru vinylacetátetylhexylakrylát (92 : 8) — sušina 45 %, na 10 hmot. dílů práškového pevného kysličníku křemičitého z příkladu 2 a dále se přidá 20 hmot. dílů živce, 20 hmot. dílů SiO_2 úletu, 3 hmot. díly kysličníku chromitého. Vzniklá práškovitá směs se zhomogenizuje na kontinuálním hnětiči při 80°C a po ochlazení se rozemele na prášek o velikosti částic 20 až $200\text{ }\mu\text{m}$. Získaná prášková hmota byla použita jako hmota pro fluidní nanášení se stékavostí 8 mm (stékavost se měří skluzem tablety o hmotnosti 3 g po skleněné desce nakloněné v úhlu 60° za 15 min při teplotě na 190°C a udává se v mm). Vytvrzený film má výborné elektrické a mechanické vlastnosti.

Příklad 4

Prášková nátěrová hmota připravená podle příkladu 2 s tím, že se navíc použije granulovaný pevný polystyren (Vicat 80 až 90°C , index teploty tavení 15 až 20 g/10 min) v množství 11 hmot. dílů. Vytvrzená prášková nátěrová hmota nanesená elektrostaticky má hrubou povrchovou strukturu. Předměty povlečené touto hmotou jsou povrchově efektivnější, aniž by však ztratily na svých vlastnostech.

Příklad 5

Prášková nátěrová hmota podle příkladu 4, kde místo polystyrenu se použije polypropylen o teplotě měknutí 144°C a indexu toku

4,5 až 5 g/10 min. Vzniklá povrchová struktura je podobná jako v příkladu 4, hmota je však houževnatější a má nižší povrchovou tvrdost.

Příklad 6

100 hmot. dílů nasyceného polyesteru na bázi neopentylglykolu a kyseliny isoftalové s číslem kyselosti 15 mg KOH/g o teplotě měknutí 70 °C se smísí v mísiči pevných hmot s 10 hmot. díly hexametoxymethylaminu, 50 hmot. dílů titanové běloby rutilového typu. Tato směs se na kalandru prohněte při 90 stupních Celsia a přidají se 4 hmot. díly vodné disperze uvedené v příkladu 1. Po ochlazení se pevná hmota rozele na prášek s velikostí částic pod 100 μm . Vzniklá prášková nátěrová hmota se nanáší v elektrostatickém poli na kovové předměty, má výborný rozliv, výborné mechanické vlastnosti a je odolná vůči povětrnostním vlivům.

Příklad 7

100 hmot. dílů akrylového kopolymeru na bázi styrenu, metylmetakrylátu, butylakrylátu, etylakrylátu, glycidylmetakrylátu, hydroxyethylmetakrylátu obsahující 3,2 % epoxidových skupin, teplota měknutí 82 °C bylo smícháno s 8,5 hmot. díly kyseliny adipové, 45 hmot. díly TiO_2 , 6 hmot. díly F_2O_3 , 1 hmot. díly pevného urychlovače na bázi terc. aminu s 4 hmot. díly vodné disperze butadienstyren (80 : 20, sušina 21 %) a 12 hmot. díly polypropyleny z příkladu 5. Vzniklá směs byla zhomogenizována na kontinuálním hnětiči při 80 °C a po ochlazení byla rozemleta na prášek o velikosti částic menší než 100 μm . Získaná prášková hmota byla použita pro elektrostatické nanášení a pro vytvrzení 20 min/180 °C poskytla film s hrubou povrchovou strukturou, vhodný pro efektní povlaky předmětů pro venkovní použití.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Práškové nátěrové hmoty s řízenými tokovými vlastnostmi na bázi epoxidových, polyesterových a akrylových pryskyřic, obsahující tvrdidla, extendry, rozlivová činidla, plastifikátory, flexibilizátory, pigmenty, pl-

niva a barviva, vyznačující se tím, že 100 hmot. dílů kompozice obsahuje 0,1 až 50 hmot. dílů polymerů a kopolymerů na bázi vinylických a/nebo olefinických monomerů s teplotou skelného přechodu -60 až 120 °C.