



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229 475

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 12 82
(21) PV 9274-82

(51) Int. Cl.
C 09 D 3/727
C 09 D 5/08

(40) Zveřejněno 15 09 83
(45) Vydáno 01 03 86

(75)
Autor vynálezu

SVOBODA BOHUMIL ing. CSc.,
JELÍNEK KAREL ing.,
DLASKOVÁ MARIE ing.,
MANDÍK LUMÍR ing., PARDUBICE,

KLEJCH JIŘÍ, PARDUBICE,
DROBNÝ FRANTIŠEK ing., SMOLENICE,
ŠÍMA MILAN ing., PARDUBICE

(54) Způsob antikoroziní ochrany povrchů kovů

Spočívá v nanesení základní vrstvy nátěrové hmoty sestávající z termoreaktivního karboxylového kopolymeru připraveného kopolymerací α , β -nenasycených monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 3 až 4, alkylesterů těchto kyselin s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 8, hydroxyalkylesterů odvozených od těchto kyselin a dvojmocných alifatických alkoholů, s počtem uhlíkových atomů 2 až 3, akrylových monomerů ze skupiny zahrnující N-methylolamidy, N-methylolethery s počtem uhlíkových atomů v alkoxy skupině 1 až 4, případně monomerů se dvěma polymerace schopnými dvojnými vazbami o počtu uhlíkových atomů 7 až 15 a popřípadě styren. Karboxylový kopolymer je zneutralizován amoniakem a/nebo mono- až trialkylmonoaminy s 1 až 3 atomy uhlíku v alkylových skupinách. Dále obsahuje vodu, organická rozpouštědla typu alifatických alkoholů a glykoetherů s počtem uhlíkových atomů 2 až 6 a popřípadě z epoxidové pryskyřice dianového typu s aminoformaldehydové pryskyřice, případně aditiva a pigmenty a/nebo plniva. Po zaschnutí této základní vrstvy při teplotě 10 až 130 °C se nanese další vrstva nátěrové hmoty uvedeného složení nebo vrstva nátěrových hmot, bezrozpouštědlových, vodou ředitelných nebo rozpouštědlových. Takto nanesený nátěrový systém po předchozím zaschnutí vytvrdí při teplotě 80 až 300 °C.

Vynález se týká nového způsobu antikoroziční ochrany povrchu kovů postupně vytvářeným nátěrovým systémem tvrditelným účinkem tepla a sestávající alespoň ze dvou postupně nanášených vrstev.

Vypalovací nátěrové hmoty běžně používané pro antikoroziční povrchovou úpravu při náročných aplikacích se nevyznačují antikorozními vlastnostmi a z tohoto důvodu se musí používat nátěrový systém s antikorozním základem. Tento antikorozní základ spočívá v povrchové úpravě kovových podkladů fosfatací, chromátováním, elektrochemickým nanášením apod. Je známo i použití tzv. reaktivních primerů fyzikálně zasychajících na bázi zinkochromátových plniv v polyvinylbutyralovém pojivu a vytvrzované kyselinou fosforečnou. V poslední době se rozšiřují povrchové úpravy elektrostaticky nanášenými práškovými nátěrovými hmotami na bázi epoxidů, polyesterů, polyakrylátů apod., které se aplikují jako jednovrstvé nátěry přímo na povrch kovu nebo na předem upravené podklady např. fosfátováním. Takto aplikované nátěrové hmoty se vytvrzují v rozsahu teplot 130 až 300 °C. Jejich nevýhoda spočívá v tom, že vrstvy jsou částečně porezní a při zatížení nátěru prostředím o zvýšené vlhkosti dochází k bodovému podrezivění a z něho se šíří plošné korozi, což je mimořádně nepříznivý defekt. Dále je známo použití termosetických práškových nátěrových hmot ředitelných vodou. Jedná se o vodné disperze nebo koloidní roztoky akrylátových karboxylových kopolymerů s číslem kyselosti sušiny 80 až 350 mg KOH/g, případně obsahující emulze chemicky tvrditelných pojiv, zejména epoxidových a polyesterových. Jejich nevýhodou je, že při nanesení na neuprave-

né kovové podklady i upravené fosfatizací vyvolávají v mok-
rém stavu mikrokorozi podkladu. Vytvrzené nátěrové filmy z
práškových nátěrových hmot jsou citlivé na mechanické namá-
hání, s výjimkou speciálních typů s dobrými odolnostmi proti
úderu a ohybu. Výsledné mechanické vlastnosti nátěrů však mo-
hou být nepříznivě ovlivněny zejména fosfátovou vrstvou, její
strukturou, tloušťkou, porozitou a sekundárním narušením
vlhkostí při delším skladování.

Shora uvedené nátěrové systémy se používají i na jiné
kovové podklady, jako jsou např. pozinkované ocelové podklady,
hliníkové apod. Pozinkované podklady mají při stárnutí nátě-
rových systémů tendenci k odlupování, což je dáno sníženou
adhezí nátěrů k povrchu. Hliníkové podklady vyžadují povrchou
úpravu prováděnou ve vztahu k moxidování povrchu, který
má opět vliv na výslednou adhezi nátěrových systémů při stár-
nutí. Týká se to především aplikací ve stavebnictví, jako jsou
např. rámy oken, plošné obklady fasád apod.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, je-
hož předmětem je způsob antikorozi ochrany povrchu kovů po-
stupně vytvářeným nátěrovým systémem tvrditelným účinkem tep-
la a sestávajícím alespoň ze dvou postupně nanášených vrstev.
Podstata předloženého vynálezu spočívá v tom, že se nejprve
na kovový podklad, případně předem upravený fosfatizací, na-
nese základní vrstva nátěrové hmoty sestávající ze 100 hmot.
dílů termoreaktivního karboxylového kopolymeru připraveného
kopolymerací 4 až 8 % hmot. α, β -nenasycených monokarboxylo-
vých kyselin s počtem uhlíkových atomů 3 až 4, 60 až 80 hmot.
alkylesterů těchto kyselin s počtem uhlíkových atomů v alky-
lové skupině 1 až 8, 5 až 10 % hmot. hydroxyalkylesterů od-
vozených od těchto kyselin a dvojmocných alifatických alkoholů
s počtem uhlíkových atomů 2 ^{nulo} 3, 1 až 14 % hmot. akrylových
monomerů ze skupiny zahrnující N-methylolamidy, N-methylol-
ethery s počtem uhlíkových atomů v alkoxy skupině 1 až 4, pří-
padně 0,01 až 0,5 % hmot. monomerů se dvěma polymerace schop-
nými dvojnými vazbami o počtu uhlíkových atomů 7 až 15 a po-

případě až 10 % hmot. styrenu, přičemž karboxylový kopolymer je zneutralizován amoniakem a/nebo mono-až trialkylmonoaminy s 1 až 3 atomy uhlíku v alkylových skupinách na hodnotu pH disperze či roztoku 6 až 13, dále ze 400 až 1 200 hmot. dílů vody, 30 až 110 hmot. dílů organických rozpouštědel typu alifatických alkoholů a glykoetherů s počtem uhlíkových atomů 2 až 6 a popřípadě z epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,3 až 0,6 molů/100 g v množství 0,3 až 1,3 molu epoxyskupin na 1 mol karboxylových skupin kopolymeru, až 20 hmot. dílů aminoformaldehydových pryskyřic etherifikovaných alifatickými alkoholy o počtu uhlíkových atomů 1 až 4, až 3 hmot. dílů aditiv ze skupiny zahrnující katalyzátory vytvrzování, antikorozní přísady a tenzidy a až 10 hmot. dílů pigmentů a/nebo plniv, vztaženo na obsah karboxylového kopolymeru, pak po zaschnutí této základní vrstvy při teplotě 10 až 130 °C se nanese další vrstva buď nátěrové hmoty uvedeného složení nebo vrstva nátěrových hmot bezrozpouštědlových, zejména práškových nátěrových hmot nebo vodou ředitelných nebo rozpouštědlových, zejména akrylátových, alkydových, epoxy-esterových a epoxidových, s výhodou nanášených elektrostaticky, fluidně nebo bezvzduchovým stříkáním, načež se takto nanesený nátěrový systém po předchozím zaschnutí vytvrdí při teplotě 80 až 300 °C.

Základní antikorozní vrstvy vytvořené podle tohoto vynálezu významně zlepšují mechanické parametry celého systému. Vzhledem k tomu, že je lze vypalovat ve velmi širokém rozsahu teplot včetně přímého vypalování plamenem, zachovávají si přesto stále dobré mechanické vlastnosti. Umožňují nanášení závěrečných vrchních vrstev systému na vysušenou až vypálenou nátěrovou vrstvu a celý systém pak lze znovu vytvrzovat až do 300 °C. Dostačující ochranu tvoří již nátěr o tloušťce 3 až 5 μm . Nátěr aplikovaný v tloušťce 10 až 15 μm na ocelovém plechu s řezem nezkorodoval po dobu 30 dní vystavení v solné komoře. Nátěrový systém se závěrečnou vrstvou provedenou akrylátmelaminovým emailem byl po 30 dnech vystavení v

solné komoře bez defektů, zatímco nátěr bez základní vrstvy o stejné tloušťce jevil podkorodování a puchýře po celé ploše.

Pojiva podle vynálezu se používají ve formě vodných koloidních roztoků či disperzí, které jsou upraveny s výhodou na pH 8 až 9 a jejich sušina se řídí požadovanou konzistencí pro nanášení. Proto obsahují vodu v poměrně širokém rozsahu, v poměru k sušině akrylátového kopolymeru. Filmotvorný akrylátový kopolymer má i bez přísad antikorozních inhibitorů dobré ochranné vlastnosti pro korozi. Obsahuje řadu funkčních skupin, které mohou při vytvrzování nátěrového systému reagovat v mezivrstvě se závěrečnými vrstvami nátěrových hmot. Zároveň vytvrzená vrstva této nátěrové hmoty významně zvyšuje adheze ke kovovým podkladům, a to i částečně zkorodovaným. Základním pojivem jsou termoreaktivní karboxylové kopolymery, získané kopolymerací uvedených monomerů v organických rozpouštědlech mísitelných s vodou. Z α , β -nenasycených monokarboxylových kyselin se při jejich přípravě uplatňují kyseliny akrylová a methakrylová, z jejich alkylesterů se používají ty, které mají v alkylové skupině 1 až 8 uhlíkových atomů, zejména methylakrylát, ethylakrylát, propylakrylát, butylakrylát a methylmethakrylát. Dále obsahují ještě zakopolymerované N-methylolamidy akrylových kyselin nebo od nich odvozené N-methylolethery o počtu uhlíkových atomů v alkoxy skupině 1 až 4, především N-methylolakrylamid, N-methoxymethylakrylamid, N-propoxymethylakrylamid, N-butoxymethylakrylamid, N-butoxymethylmethakrylamid. Z hydroxyalkylesterů akrylových kyselin odvozených od dvojmocných alifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 3 se používají 2-hydroxyethylakrylát, 3-hydroxypropylakrylát a hydroxyethylmethakrylát. Dalšími výchozími složkami karboxylového kopolymeru jsou monomery obsahující dvě polymerace schopné dvojné vazby, zejména ethylen-, propylen-, butylenglykoldiakryláty nebo methakryláty, divinylbenzen, ethylen- a butylenglykoldimaleinát, které bývají často přítomny v uvedených monomerech jako doprovodné látky.

Karboxylové kopolymery se získávají ve formě 50 až 70% roztoků v organických rozpouštědlech mísitelných s vodou, jimiž jsou alifatické alkoholy a glykoethery s počtem uhlíkových atomů 2 až 6, hlavně ethylalkohol, butylalkohol, ethylenglykolmonoethyl- a ethylenglykolmonobutylether. Do formy solí rozpustných či dispergovatelných ve vodě se kopolymer převede neutralizací karboxylových skupin kopolymeru v roztoku hydroxidem amonným a/nebo mono- až trialkylmonoaminy s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 3, zejména diethylaminem nebo triethylaminem.

Pokud se přidávají epoxidové pryskyřice, uplatňují se diepoxidové dianové typy s epoxidovým ekvivalentem 0,3 až 0,6 molů/100 g, což odpovídá molekulové hmotnosti 370 až 500, a to v množství 0,3 až 1,3 molu epoxyskupin na 1 mol karboxylových skupin kopolymeru.

Dále se mohou používat přídavky aminoformaldehydových pryskyřic, hlavně pak melaminové pryskyřice nízko až středně eterifikované alifatickými alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 4, především mehanolem a butanolem.

Dále nátěrová hmota může obsahovat různá aditiva. Jsou to antikorozivní inhibitory současně působící jako katalyzátory vytvrzovacích reakcí jako jsou chroman a/nebo dvojchroman amonný, nebo reakční směsi aminů s kyselinou fosforečnou a chromovou, přičemž poměr kyseliny fosforečné a chromové je 100 : 1 až 5, dále dimethylaurylbenzylamoniumbromid případně chlorid či jodida mají zároveň i funkci anionaktivních tenzidů.

V případě, že jsou požadovány nátěrové hmoty s krycími schopnostmi, přidávají se pigmenty či plniva, a to jak anorganického, tak organického původu. Jako plniva se používají všechny známé druhy anorganických plniv především lístkového tvaru, jako je slída, grafit, železitá slída apod. Z pigmentů organického a/nebo anorganického typu se používají ty, které nemají ve vodě rozpustné soli s dvojmocnými a trojmocnými kationty.

Po nanesení základní vrstvy nátěrové hmoty výše uvedeného složení se po jejím zaschnutí při teplotách 10 až 130 °C aplikuje další vrstva buď stejného složení nebo jako závěrečnou vrstvu nátěrového systému se mohou použít nátěrové hmoty práškové pro elektrostatické nebo fluidní nanášení na bázi epoxidů, polyesterů, polyakrylátů či jejich směsi případně jejich vodné disperze s obsahem nebo i bez obsahu přídavných koloidních stabilizátorů nebo filmotvorných pojiv. Dále lze nanášet typy vypalovacích nátěrových hmot rozpouštědlových na bázi akrylátů, epoxidů, alkydů, polyesterů apod. případně i jim odpovídající typy fyzikálně či chemicky zasychající, do-
tvrzované přisoušením, jako např. epoxidové nátěrové hmoty s polyaminickými tvrdidly apod.

Takto nanesený nátěrový systém se vytvrdí při teplotách 80 až 300 °C.

Příklad 1

Antikorozní systém s práškovou nátěrovou hmotou epoxidového typu

Základní nátěr se provede antikorozním lakem, jehož pojivem je akrylátový kopolymer obsahující 5 % hmot. kyseliny akrylové, 12,4 % hmot. N-isobutoxymethylakrylamidu, 0,1 % hmot. divinylbenzenu, 52,5 % hmot. ethylakrylátu a 25 % hmot. methylmethakrylátu jako 65% roztok ve směsi n-butanolu a isobutanolu ve hmot. poměru 3 : 2, který se převede hydroxidem amonným v nadbytku na amonné sole, přičemž číslo kyselosti roztoku kopolymeru je 29,5 mg KOH/g. V pojivu se disperguje 5 g diepoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 375 na 100 g uvedeného roztoku, což odpovídá 0,45 molu epoxyskupiny na 1 mol karboxylové skupiny kopolymeru. Dále obsahuje 0,05 g dimethylaurylbenzylamoniumbromidu. Pak se doplní vodou na sušinu 10 % hmot.

Na ocelový plech se nátěrová hmota nanese máčením. Nanesená vrstva nátěrové hmoty se nechá zasychat při teplotě 23 °C po dobu 28 minut. Získá se zaschlý nátěrový film o tloušťce 9 μm , na který se elektrostatickým stříkáním nanese epoxidová prášková nátěrová hmota obsahující polyaminické tvrdidlo ve vrstvě odpovídající 80 μm vytyrzeného nátěru. Takto nanesený nátěr se vypaluje při 200 °C po dobu 15 minut.

Nátěry ponořené do vody po dobu 2 měsíců byly bez stop koroze, zatímco srovnávací nátěr z práškové nátěrové hmoty jevil po této době bodovou korozi a plošné podrezivění. Odolnost systému při hloubení a úderu byla o 20 % vyšší, než-li bez úpravy podkladu.

Příklad 2

Způsob podle příkladu 1, s tím rozdílem, že akrylátový kopolymer obsahuje 1,4 % hmot. ethylenglykoldimaleinátu a lak obsahuje navíc 0,7 g dvojchromanu amonného, 3 g grafitu a 25 g denaturovaného ethylalkoholu. Na nátěrovou hmotu nanesenou máčením se bezvzduchových stříkáním na její obvyklou vrstvu aplikuje vodná disperze epoxidové práškové hmoty dispergované ve vodném koloidním polyakrylátovém pojivu. Takto nanesený nátěrový systém po předchozím zaschnutí se vypálí při teplotě 130 až 180 °C po dobu 25 minut.

Příklad 3

Nátěrový systém třívrstvý na bázi akrylátových nátěrových hmot

Základní nátěr je proveden na ocelovém opískovaném plechu. Jako pojivo se použije vodná disperze akrylátového kopolymeru s přídavkem epoxidové a melaminové pryskyřice obsahující antikorozní inhibitor. Akrylátový kopolymer se získá kopolymerací 8 % hmot. směsi kyseliny akrylové a methakrylové v mol. poměru 7 : 3, 30 % hmot. butylakrylátu, 4 % hmot.

2-ethylhexylakrylátu, 8 % hmot. ethylakrylátu, 30 % hmot. methylmethakrylátu, 4 % hmot. N-methylolakrylamidu, 10 % hmot. styrenu, 6 % hmot. 2-hydroxypropylakrylátu jako 70% roztok v ethylenglykolbutyletheru o číslu kyselosti sušiny 60 mg KOH/g, přičemž pojivo obsahuje na 100 dílů hmot. uvedeného roztoku 17,3 dílů hmot. epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,35 molu/100 g, což odpovídá 0,8 molu epoxyskupiny na 1 mol karboxylové skupiny a 5 dílů hmot. 60% roztoku melaminové pryskyřice s obsahem 4 % hmot. methylolových skupin a 20 % butoxylových skupin v sušině pryskyřice. Roztok uvedeného pojiva se převede neutralizací směsí triethylaminu, triethanolaminu a hydroxidu amonného ve hmot. poměru 3 : 1 : 2 za přídavku vody do formy vodou ředitelného laku o sušině 18 % hmot., obsahující 0,4 % hmot. reakčního produktu diethylentriaminu s kyselinou chromovou a fosforečnou ve hmot. poměru 2 : 100. Nenasycený nátěr zasychá 20 min. při teplotě pozvolna vzrůstající v rozsahu 20 až 100 °C po dobu 15 minut. Na tuto vrstvu se stříkací pistolí nanese vrstva akrylátového emailu typu OH/COOH s obsahem melaminové pryskyřice a po 30 minutách zasychání se nanese závěrečná vrstva stejným emailem. Po zaschnutí se nátěrový systém vypálí po dobu 30 minut při teplotě 130 °C. Konečná tloušťka filmu je 95 μ m. Nátěrový systém s křížovým řezem byl po 20 dnech expozice v solné komoře beze změny, zatímco stejný systém bez vrstvy základní byl bodově zrezivělý, v okolí křížového řezu prorezivělý a silně zpuchýřovaný.

Příklad 4

Na ocelový plech, povrchově upravený zinkofosfátovou vrstvou, která je narušená bodovou korozí se nanese základní vrstva antikorozivního laku v tloušťce 10 μ m. Po 30 minutách zasychání při 20 až 30 °C se elektrostaticky nanese prášková nátěrová hmota epoxidová s polyaminickým tvrdidlem a vypálí se v sušárně při 140 °C po dobu 30 minut. Tloušťka nátěrového

systému je 80 μ m. Antikorozivní lak obsahuje amino-amoniové sole akrylátového kopolymeru o složení 4 % hmot. kyseliny akrylové, 2 % kyseliny methakrylové, 50 % hmot. methylmethakrylátu, 25 % hmot. butylakrylátu, 1 % hmot. ethylakrylátu, 5 % hmot. hydroxyethylakrylátu, 1 % hmot. N-methylolakrylamidu, 8 % hmot. N-butoxymethylakrylamidu, 4 % hmot. styrenu v množství 100 dílů hmot., butylglykoether a butylalkohol v hmot. poměru 1 : 1 v množství 45 dílů hmot., dále obsahuje 465 dílů hmot. destilované vody a 0,9 dílů hmot. dvojchromanu amonného. Neutralizace uvedeného roztoku se provede triethylaminem a hydroxidem amonným na hodnotu pH 8,5.

Nátěrový systém po vystavení v solné komoře, na povětrnosti i po ponoření ve vodě má třikrát vyšší stabilitu, než-li stejný nátěrový systém bez antikorozní mezivrstvy a současně má i významně sníženou porozitu a zlepšení mechanické vlastnosti nátěru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

229 475

Úpůsob antikorozií ochrany povrchů kovů postupně vytvářeným nátěrovým systémem tvrditelným účinkem tepla a sestávajícím alespoň ze dvou postupně nanášených vrstev, vyznačující se tím, že se nejprve na kovový podklad, případně předem upravený fosfatizací, nanese základní vrstva nátěrové hmoty sestávající ze 100 hmot. dílů termoreaktivního karboxylového kopolymeru připraveného kopolymerací 4 až 8 % hmot. α , β -nenasycených monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 3 až 4, 60 až 80 hmot. alkylesterů těchto kyselin s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 8, 5 až 10 % hmot. hydroxyalkylesterů odvozených od těchto kyselin a dvojmocných alifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 3, 1 až 14 % hmot. akrylových monomerů ze skupiny zahrnující N-methylolamidy, N-methylethery s počtem uhlíkových atomů v alkoxyskupině 1 až 4, případně 0,01 až 0,5 % hmot. monomerů se dvěma polymerace schopnými dvojnými vazbami o počtu uhlíkových atomů 7 až 15 a popřípadě až 10 % hmot. styrenu, přičemž karboxylový kopolymer je zneutralizován amoniakem a/nebo mono- až trialkylmonoaminy s 1 až 3 atomy uhlíku v alkylových skupinách na hodnotu pH disperze či roztoku 6 až 13, dále 400 až 1 200 hmot. dílů vody, 30 až 110 hmot. dílů organických rozpouštědél typu alifatických alkoholů a glykoetherů s počtem uhlíkových atomů 2 až 6 a případně z epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,3 až 0,6 molů na 100 g v množství 0,3 až 1,3 molu epoxyskupin na 1 mol karboxylových skupin kopolymeru, až 20 hmot. dílů aminoformaldehydových pryskyřic, s výhodou v alkoholech rozpustných melaminových pryskyřic etherifikovaných alifatickými alkoholy o počtu uhlíkových atomů 1 až 4, až 3 hmot. dílů aditiv ze skupiny zahrnující katalyzátory vytvrzování, antikorozií přísady a tenzidy a až 10 hmot. dílů pigmentů a/nebo plniv, vztaženo na obsah karboxylového kopolymeru, pak po zaschnutí této základní vrstvy při teplotě 10 až 130 °C se nanese další

vrstva buď nátěrové hmoty uvedeného složení nebo vrstva nátěrových hmot bezrozpouštědlových, zejména práškových nátěrových hmot, nebo vodou ředitelných nebo rozpouštědlových, zejména akrylátových, alkydových, epoxysterových a epoxidových, s výhodou nanášených elektrostaticky, fluidně nebo bezvzduchovým stříkáním, načež se takto nanesený nátěrový systém po předchozím zaschnutí vytvrdí při teplotě 80 až 300 °C.