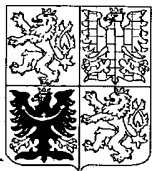


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.07.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.07.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9814519**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.07.2001**
(Věstník č. 7/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/GB99/02109**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/01775**

(21) Číslo dokumentu:

2001 -29

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 D 5/03

(71) Přihlašovatel:

INTERNATIONAL COATINGS LIMITED, London,
GB;

(72) Původce:

Ring John, Newcastle-upon-Tyne, GB;
Crapper Gareth Dale, Tyne and Wear, GB;
Kittle Kevin Jeffrey, Co. Durham, GB;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Práškové lakovací směsi

(57) Anotace:

Práškové lakovací směsi obsahují, smísením za sucha, voskem pokrytou silikonovou přídavnou látku v jemně dělené formě. Dalšími přídavnými látkami, které lze začlenit mísením za sucha, jsou oxid hlinitý a/nebo hydroxid hlinitý. směsi poskytují výhody, například, pokud se týká tekutosti a zlepšeného prvotního ukládání jemných částic.

CZ 2001 -29 A3

Práškové lakovací směsi

Oblast techniky

Tento vynález se týká práškových lakovacích směsí a jejich použití.

Dosavadní stav techniky

Práškové laky představují rychle rostoucí odvětví trhu lakovacích hmot. Práškové laky jsou směsi pevných látek, které se obecně nanášejí postupem elektrostatického rozprašování, při němž jsou částice práškového laku elektrostaticky nabitý rozprašovací sprejovou pistolí a substrát je uzemněn. Nabíjení prášku v rozprašovací pistolí se uskutečňuje pomocí vloženého napětí nebo použitím tření (tribo-charging, nabíjení třením). Přeměna přilnavých částic na souvislý lak (včetně, pokud je to potřeba, vytvrzení použité směsi), se může provádět tepelným ovlivněním a/nebo radiční energií, zejména infračerveným, ultrafialovým nebo elektrony emitujícím zářením. Práškové částice laku, které nepřilnou k substrátu, mohou být regenerovány pro opětné použití, takže práškové laky jsou ekonomické co do použití přísad. Práškové lakovací směsi obecně také neobsahují přidaná rozpouštědla, zejména nepoužívají organická rozpouštědla a jsou následně neznečišťující.

Práškové lakovací směsi obecně obsahují pryskyřici vytvářející pevný film, obvykle s jedním nebo více barviv jako jsou pigmenty, a volitelně rovněž obsahují jedno nebo více funkčních přídavných látek. Mají obvykle charakter termosetu, začleňují například polymer vytvářející film a odpovídající vytvrzovací činidlo (které samo o sobě může být jiným polymerem, vytvářejícím film), ovšem v principu mohou být místo nich použity i termoplastické systémy (na bázi například polyamidů). Práškové lakovací směsi jsou obecně připravovány dokonalým smícháním přísad (včetně barviv a funkčních přídavných látek) například v extruderu, protlačovacím stroji, při teplotě převyšující teplotu měknutí polymeru (ů) vytvářejícího (vytvářejících)

film, ale nižší než je teplota, při níž může nastat významná předreakce. Protlačený extrudát se obvykle vyválí na ploché pásy a rozmělní, například drcením, na požadovanou velikost částic.

V případě práškových lakovacích směsí, které mají být nanášeny elektrostatickým rozprašováním, je obvyklou silou (tloušťkou) filmu 40 mikrometrů až více než 100 mikrometrů. Rozdělení velikosti částic bude normálně v rozmezí od 0 do 120 mikrometrů, se střední velikostí částic v rozmezí od 15 do 75 mikrometrů, lépe 25 až 50 mikrometrů a výhodněji 20 až 45 mikrometrů.

Práškové lakovací směsi s takovou obvyklou velikostí částic se široce používají v průmyslu. Některé ze známých nevýhod, provázejících tyto materiály, jsou spojeny s nanášecími charakteristikami prášků. Snadnost, s níž je prášek fluidizován (přiváděn do tekutého stavu) a je přepravován nanášecím zařízením, nepříznivě ovlivňuje rovnoměrnost rozdělení hmotnosti filmu napříč substrátem a v důsledku toho množství prášku, které je "v průměru" potřeba k dosažení požadované síly filmu. U těchto běžných práškových laků je prvotní ukládání jemných částic (zejména práškových částic o průměru 10 mikrometrů či menším) neúčinné, vede k nahromadění jemných částic na materiálu, na nějž jsou rozprašovány. V mnoha případech se nastříkovaný materiál shromažďuje a recykluje pro další použití. V takových systémech, při nepřetržitém procesu nanášení prášku, se procentní množství jemných práškových částic v recyklovaném prášku zvyšuje a kohezí (soudržné) chování jemných částic začne ovlivňovat vlastnosti recyklovaného prášku. Hlavním důsledkem je to, že prášek ztrácí tekutost a to vyvolává zvýšené obtíže při přenášení prášku recyklačním systémem a nazpět do rozprašovací pistole.

Jiným dobře známým problémem je při použití práškových lakovacích směsí o běžném rozdělení velikosti částic obtížnost nanesení laků v tenkém filmu o síle 30 mikrometrů nebo menší, po kterých vzrůstá poptávka v některých oblastech trhu práškových laků, za současného dosažení stejnoměrné

neprůhlednosti a esteticky příjemného vzhledu, zvláště u lesklého bílého laku. Při použití směsí o běžném rozdělení velikosti částic je dosažení takových výsledků možné pouze v rámci omezeného rozsahu práškových chemikálií, přičemž se nejlepšího provedení obecně dosáhne s polyuretanovými prášky, využívajícími blokované isokyanáty. Získání laků o tloušťce menší než 20 mikrometrů, o rovnoměrné neprůhlednosti a esteticky příjemném vzhledu je u směsí s běžným rozdělením velikosti částic velmi obtížné, pokud ne nemožné. Vyskytující se obtíže (vada "pomerančové slupky" a podobně) jsou považovány za příslušející poměrně velké velikosti většiny částic práškových lakovacích směsí o běžném rozdělení velikosti částic.

Kromě rostoucí poptávky na samotném trhu práškových laků bylo rovněž zaznamenáno, že neschopnost práškových laků poskytnout spolehlivě a rutinným způsobem sílu filmu 30 mikrometrů nebo menší, mající esteticky příjemný vzhled, je jedním z faktorů, které utlumily další náhradu "vlhkých" laků na bázi rozpouštědla práškovými laky.

Bylo navrženo, že obtíže při vytváření přijatelně tenkého filmu práškových laků mohou být v principu ulehčeny použitím práškových lakovacích směsí s jemnější velikostí částic. Zde je ovšem problémem fluidizace (uvedení do tekutého stavu), nanášení poměrně malých částic, zvláště těch o velikosti 10 mikrometrů či menších a zacházení s nimi. Takové obtíže se stávají zřetelnějšími s rostoucím podílem jemných částic a práškové lakovací hmoty byly běžně vyráběny tak, aby obsahovaly ne více než 10 % objemových částic o průměru 10 mikrometrů nebo nižším.

WO 94/11446 předkládá práškové lakovací směsi které začleňují, suchým smísením, různé kombinace dvou nebo více přídatných látek, přičemž upřednostňovanou kombinací je oxid hlinitý s hydroxidem hlinitým. Za použití kombinací za sucha mísených přídatných látek podle WO 94/11446 je možné zmírnit obtíže týkající se fluidizace, nanášení poměrně malých částic (zvláště těch o velikosti 10 mikrometrů či menších) a zacházení s nimi, jak byly

nastíněny výše a rovněž zmírnit další obtíže, vztahující se k diferenciálnímu a předčasnému elektrostatickému nabití práškových částic. WO 94/11446 se zaměřuje na práškové lakovací směsi, kde alespoň 95 % objemových vykazuje velikost částic nepřevyšující 50 mikrometrů.

Ačkoli jsou za použití kombinací přídatných látek podle WO 94/11446 dosažitelné dobré výsledky, bylo mezi jiným zjištěno, že optimální směs oxidu hlinitého a hydroxidu hlinitého, pokud se týká charakteristik tekutosti, přenášení práškových lakovacích směsí a zacházení s nimi, má sklon ke snižování funkčnosti směsi v postupech tribostatického nanášení. Snahy kompenzovat tento jev zvýšením podílu oxidu hlinitého v kombinaci přídatných látek vedou k práškovým nátěrovým směsím o horších vlastnostech tekutosti a přenášení.

EP-A-0 300 818 navrhuje, že charakteristiky nabití třením (tribo-charging) mohou být práškovým lakovacím směsím s běžným rozdělením velikosti částic uděleny použitím přídatné látky, obsahující jednu z látek oxid hlinitý a/nebo hydroxid hlinitý nebo obě, která byla podrobena stříhu (stříhem vysokou rychlostí nebo mletím) tak, že výsledná přídatná látka je jemným práškem, v podstatě bez shluků, který obsahuje alespoň 5 % hmotnostních částic o největší velikosti 0,2 mikrometru. Upřednostňovanou cestou, jak dosáhnout uvedené velikosti částic, je podle EP-A-0 300 818 přidání podílu plniva (extenderu) o velikosti částic nejvýše 0,2 mikrometry k soustavě oxid hlinitý/hydroxid hlinitý ještě před použitím stříhu. Upřednostňovaným plnivem, uváděným v EP-A-0 300 818, je kouřový oxid křemičitý, ovšem bylo zjištěno, že přídavek kouřového oxidu křemičitého vede ke snížení účinnosti přídatné látky na bázi oxidu hlinitého/hydroxidu hlinitého (jak je navržena ve WO 94/11446), pokud se týká charakteristik tekutosti a přenosu, takže optimálního přínosu kombinace přídatné látky není, pokud se jedná o tyto charakteristiky, dosaženo.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje práškovou lakovací směs která začleňuje, mísením za sucha, voskem pokrytou siliku v jemně dělené formě.

Výraz "pokrytí", jak je zde používán ve vztahu k silikám pro použití podle vynálezu, zahrnuje impregnaci materiálů porézní siliky a v souhlasu s tím má být vnímán i výraz "pokrytá silika".

Výraz "silika ", jak je zde používán, zahrnuje materiály získané pyrogeními a s výhodou také vlhkými procesy, poskytujícími vysrážené siliky nebo silikagely, gely kyseliny křemičité, stejně jako, zpravidla, směsné oxidy kovu a křemíku a v přírodě se vyskytující látky, jako například rozsivkovou zeminu, křemelinu. Siliky pro použití podle vynálezu budou mít obecně amorfni strukturu. Výraz "silika" zahrnuje materiály kyseliny křemičité. Uvažovány jsou také silikáty.

Upřednostňovaný materiál zahrnuje mikromletý silikagel, gel kyseliny křemičité.

Výraz "vosk" jak je zde použit zahrnuje:

- i) přírodní živočišné vosky (např. včelí vosk, lanolin);
- ii) přírodní rostlinné vosky (např. karnaubový vosk);
- iii) přírodní ropné vosky (např. parafinový vosk, mikrokrytalický vosk);
- iv) syntetické vosky (např. ethylenové polymery a polyolové ether-estery).

Uvažovány mohou být také minerální vosky odlišné od ropných vosků.

Důležitá skupina vosků pro použití podle vynálezu zahrnuje estery alifatických alkoholů s dlouhým řetězcem (typicky C_{16} a vyšší) s mastnými kyselinami o dlouhém řetězci (typicky C_{16} a vyšším). Takové estery a kyseliny

jsou s výhodou sloučeninami s rovným řetězcem a mohou být nasycené i nenasycené. Příklady kyselin, které lze použít, zahrnují kyselinu stearovou, kyselinu palmitovou a kyselinu olejovou a směsi dvou či více z výše uvedených.

Vosky odvozené od alifatických sloučenin s dlouhým řetězcem jak byly popsány výše mohou zahrnovat uhlovodíky.

Kromě esterů kyselin s dlouhým řetězcem, jak byly popsány výše, zde mohou být zmíněny i sole, jako je například stearát hlinitý.

Upřednostňovanými voskovými látkami pro použití podle vynálezu jsou materiály, vykazující dobrou slučitelnost s polymerní složkou (složkami) práškové lakovací směsi, tj. materiály, které lze homogenně smísit s polymery bez významného oddělení fází. Bude zjištěno, že některé voskové materiály (například halogenované vosky) nejsou obecně slučitelné v tomto smyslu s práškovým lakovacím polymerem (polymery). Použití takových materiálů by zřejmě zvyšovalo výskyt vad povrchového vzhledu naposledy nanášeného laku a není proto doporučováno.

Voskem pokryté siliky, vhodné pro použití podle vynálezu, zahrnují komerčně dostupné materiály, jako jsou například GASIL 937 od firmy Crosfield (silikagel povlečený mikrokrytalickým parafinovým voskem) a OK 607 od firmy Degussa (podobný materiál s povlakem, který rovněž zahrnuje nasycenou aminovou nebo alkylamoniovou složku o krátkém řetězci [C_6]).

Pokrytí silikového materiálu může být prováděno postupy které jsou v oboru známe, například společným mletím siliky s pevným voskovým materiálem, nebo přimícháním silikového materiálu k voskovému materiálu, rozpuštěnému ve vhodném rozpouštědle, které je poté odpařeno.

Množství vosku, pokrývajícího siliku, může být například v rozmezí od 2 do 10 % hmotnostních vzhledem k hmotnosti siliky.

Další informace, týkající se voskem pokrytých silik, které lze použít podle vynálezu, mohou být nalezeny v popisech US patentů č. 3 607 337 a 3 816 154 a ve WO 97/08250. Kromě voskem pokryté siliky mohou práškové lakovací směsi podle vynálezu také začleňovat, rovněž mísením za sucha, oxid hlinitý a/nebo hydroxid hlinitý, s výhodou oxid hlinitý nebo oxid hlinitý a hydroxid hlinitý. Kromě hydroxidu hlinitého nebo místo něho může být použit oxyhydroxid hlinitý. Předpokládá se, že lze použít kterýkoli z hlavních strukturních typů těchto materiálů, tj.:

α	- Al_2O_3	korund
α	- $\text{AlO}(\text{OH})$	diaspor
α	- $\text{Al}(\text{OH})_3$	bayerit
γ	- Al_2O_3	
γ	- $\text{AlO}(\text{OH})$	boehmit
γ	- $\text{Al}(\text{OH})_3$	gibbsit

Přednost se může dávat strukturním typům γ .

Podíl voskem pokryté siliky, začleněné do práškové lakovací směsi podle vynálezu, může být obecně v rozmezí od 0,002 do 2,0 % hmotnosti, vztaženo k celkové hmotnosti směsi bez přídavné látky, výhodně od 0,02 do 1,5 % hmotnosti a ještě lépe od 0,04 do 1,0 % hmotnosti, konkrétněji alespoň 0,2 % hmotnosti, zvláště pak od 0,3 do 0,7 % hmotnosti, například 0,3 až 0,5 % hmotnosti vzhledem k celkové hmotnosti směsi bez přídavné látky.

Celkové množství voskem pokryté silikové přídavné látky (látek) a, pokud je přítomna, jiné za sucha přimísené přídavné látky (látek) stanovené výše, začleněné do práškové lakovací směsi podle vynálezu, může být obecně v

rozmezí od 0,1 do 5 % hmotnosti vzhledem k celkové hmotnosti směsi bez přídavné látky (látek), výhodně 0,1 až 2 % hmotnosti, lépe alespoň 0,2 % hmotnosti, zvláště pak 0,2 až 1,5 % hmotnosti a konkrétněji 0,3 až 1 % hmotnosti.

V případě, kdy prášková lakovací směs zahrnuje za sucha přimísené přídavné látky, obsahující voskem pokrytou siliku a oxid hlinitý, mohou být poměrné podíly siliky vůči oxidu hlinitému obecně v rozmezí od 99:1 až 1:99, výhodně od 80:20 do 20:80 a nejlépe od 70:30 do 30:70, například 50:50.

V případě, že za sucha přimísené přídavné látky zahrnují voskem pokrytou siliku a hydroxid hlinitý, mohou být poměrné podíly siliky vůči hydroxidu hlinitému obecně v rozmezí od 99:1 až 30:70, výhodně od 90:10 do 40:60 a nejlépe od 80:20 do 50:50, například 65:35.

V případě, že za sucha přimísené přídavné látky zahrnují voskem pokrytou siliku, oxid hlinitý a hydroxid hlinitý, mohou být poměrné podíly přídavných látek obecně následovné:

	SiO_2	Al_2O_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	1 až 98 %	1 až 98 %	1 až 70 %
výhodně	5 až 50 %	10 až 90 %	1 až 60 %
nejlépe	10 až 30 %	20 až 85 %	1 až 55 %

U upřednostňovaných forem směsí podle vynálezu sestává za sucha přimísená přídavná látka (látky) pouze z voskem pokryté siliky, nebo případně i z voskem pokryté siliky s oxidem hlinitým a/nebo hydroxidem hlinitým.

Všeobecně platí, že čím větší je ve směsi podíl částic menších než 10 mikrometrů v průměru, tím vyšší je podíl za sucha přimíchávané přídavné látky (látek), která se upřednostňuje pro použití podle vynálezu. Tento vztah může

být ilustrován následující tabulkou, která rovněž zahrnuje (jako nezávislé proměnné) pro směsi typická rozmezí pro $d(v)_{50}$ a $d(v)_{99}$:

% obj. pod 10 μm	$d(v)_{50}$ (μm)	$d(v)_{99}$ (μm)	% hmotn. přídavné látky (látek)
< 18 %	18 - 22	52 - 58	0,6 - 1,0
< 12 %	25 - 30	60 - 80	0,4 - 0,6
< 8 %	30 - 40	80 - 120	0,2 - 0,4

V případě, kde se účastní více než jedna za sucha přimísená přídavná látka, jsou přídavné látky před začleněním do práškové lakovací směsi výhodně předem smíseny, s výhodou důkladně a homogenně technikou vysokého stříhu. V případě tří za sucha přimísených přídavných látek mohou být všechny tři tyto látky smíseny dohromady v jedné operaci mísení, nebo mohou být kterékoli dvě z nich nejprve spolu smíseny a poté se přimísí třetí přídavná látka.

I když jakákoli přídavná látka nebo smísená kombinace přídavných látek může být v principu začleněna v práškové lakovací směsi odděleně, obecně se dává přednost předchozímu smísení přídavných látek.

Přídavná látka (látky) podle vynálezu může být do práškové lakovací směsi začleněna jakýmkoli dostupným způsobem suchého mísení, například:

- injikací v mlýnu, přičemž se úlomky a přídavná látka (látky) dodávají do mlýna současně;
- zavedením ve stupni prosívání po mletí; a
- povýrobním smísením v "překlápěcím bubnu" nebo jiném vhodném mísicím zařízení.

Velikost částic každé za sucha přimísené přídavné látky může být do 5 μm , nebo v některých případech i do 10 μm . Přednostně však velikost částic nepřevyšuje 2 μm a konkrétněji 1 μm . Obecně čím menší je síla nátěru, který má být nanesen, tím menší budou částice přídavné látky. Upřednostňovaná nejmenší velikost částice přídavné látky je 0,1 μm .

Rozdělení velikosti částic práškové lakovací směsi může být v rozmezí od 0 do 120 μm se střední velikostí částice v rozmezí od 15 do 75 μm , lépe 25 až 50 μm a konkrétněji 20 až 45 μm .

V případě poměrně jemného rozdělení velikosti částic, zvláště pokud jsou například vyžadovány poměrně tenké nanesené filmy, prášková lakovací směs může být takovou směsí, která splňuje jedno nebo více z následujících kritérií:

- (a) 95-100 % obj. < 50 μm
- (b) 90-100 % obj. < 40 μm
- (c) 45-100 % obj. < 20 μm
- (d) 5-100 % obj. < 10 μm , lépe 10-70 % obj. < 10 μm
- (e) 1- 80 % obj. < 5 μm , lépe 3 - 40 % obj. < 5 μm
- (f) $d(v)_{50}$ v rozmezí 1,3 až 32 μm , lépe 8-24 μm

Práškové lakovací směsi obecně obsahují pryskyřici, vytvářející pevný film, obvykle s jedním nebo více barvivy jako jsou pigmenty a volitelně také obsahují jednu nebo více funkčních přídavných látek.

Práškové lakovací směsi pro použití podle vynálezu budou obecně systémem termosetu (začleňujícím například polymer vytvářející film a odpovídající vytvrzovací činidlo, které samo může být jiným polymerem, vytvářejícím film), ale v principu mohou být místo nich použity termoplastické systémy (založené například na polyamidech).

Polymerem vytvářející film, použitým při výrobě termosetové práškové lakovací směsi pro použití podle vynálezu, může být jeden nebo více polymerů, zvolených z polyesterových pryskyřic s karboxyfunkčními skupinami, z polyesterových pryskyřic s hydroxylovými funkčními skupinami, epoxidových pryskyřic a funkčních akrylových pryskyřic.

Směs se může například zakládat na systému pevného polymerního pojiva, obsahujícího polyesterovou pryskyřici s karboxylovými funkčními skupinami, vytvářející film, používanou s polyepoxidovým vytvrzovacím činidlem. Takové polyesterové systémy s karboxylovými funkčními skupinami jsou současně nejšířeji používanými práškovými lakovacími směsemi. Polyester má obecně číslo kyselosti v rozmezí 10 až 100, číselnou střední molekulovou hmotnost M_n v rozmezí 1 500 až 10 000 jednotek a teplotu přechodu na sklovinu T_g od 30°C do 85°C, s výhodou alespoň 40°C. Polyepoxidem může být například epoxysloučenina o nízké molekulové hmotnosti jako je triglycidyl isokyanurátu (TGIC), sloučenina jako diglycidyl tereftalátu nebo diglycidyl isoftalátu, epoxidová pryskyřice jako kondenzovaný glycidylether bisfenolu A nebo slabě stálá epoxidová pryskyřice. Taková polyesterová pryskyřice s karboxylovými funkčními skupinami, vytvářející film, může být alternativně použita s bis(β -hydroxyalkylamid)ovým vytvrzovacím činidlem, jako je tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid.

Jinou možností je použití polyesteru s hydroxylovými funkčními skupinami spolu s vytvrzovacím činidlem s blokovanými isokyanátovými funkčními skupinami, nebo amin-formaldehydovým kondenzátem, jako je například melaminová pryskyřice, močovino-formaldehydová pryskyřice nebo glykolmočová formaldehydová pryskyřice, například materiál "Powderlink 1174", dodávaný firmou Cyanamid, nebo hexahydroxymethylmelamin. Blokované isokyanátové vytvrzovací činidlo pro polyester s hydroxylovými funkčními skupinami může být například funkčně blokovan, tak jako uret-dionový typ, nebo může jít o kaprolaktamově-blokovaný typ, například isoferondiisokyanát.

Jinou možností je použití epoxidové pryskyřice s vytvrzovacím činidlem, majícím aminové funkční skupiny, jako je například dikyandiamid. Namísto vytvrzovacího činidla s aminovými funkčními skupinami lze pro epoxidovou pryskyřici použít fenolový materiál, a to přednostně materiál formovaný reakcí epichlorhydrinu s přebytkem bisfenolu A (tedy polyfenol, vytvořený jako adukční sloučenina z bisfenolu A a epoxidové pryskyřice). Pryskyřice s funkčními aryllovými skupinami, například s karboxylskupinami, hydroxyskupinami nebo epoxyskupinami, může být použita s vhodným vytvrzovacím činidlem. Použity mohou být směsi pojiv, například polyester s karboxylovými funkčními skupinami může být použit s akrylovou pryskyřicí s karboxylovými funkčními skupinami a vytvrzovacím činidlem jako je bis(β -hydroxyalkylamid), sloužícím k vytvrzení obou polymerů. Jako jinou možnost směsných pojivových systémů lze použít akrylovou pryskyřici s funkčními karboxylskupinami, hydroxyskupinami nebo epoxyskupinami spolu s epoxidovou pryskyřicí nebo s polyesterovou pryskyřicí (mající karboxylové nebo hydroxylové funkční skupiny). Takové kombinace pryskyřic mohou být zvoleny tak, aby byly společně vytvrzovány, například aby akrylová pryskyřice s funkčními karboxyskupinami byla společně vytvrzována s epoxidovou pryskyřicí, nebo polyester s funkčními karboxyskupinami byl společně vytvrzen s akrylovou pryskyřicí s funkčními glycidyllovými skupinami. Obvykleji jsou však takové směsné pojivové systémy formulovány tak, aby byly vytvrzeny jediným vytvrzovacím činidlem (viz například použití blokovaného isokyanátu k vytvrzení akrylové pryskyřice s hydroxylovými funkčními skupinami a polyesteru s hydroxylovými funkčními skupinami).

Jiné polymery vytvářející film, které lze zmínit, zahrnují funkční fluoropolymery, funkční fluorochloropolymery a funkční fluoroakrylové polymery, z nichž každý může mít karboxylové nebo hydroxylové funkční skupiny a může být použit jako jediný polymer vytvářející film, nebo ve spojení s jednou či více funkčních akrylových, polyesterových a/nebo epoxidových pryskyřic, s vhodnými vytvrzovacími činidly pro funkční polymery.

Jiná vytvrzovací činidla, která lze zmínit, zahrnují epoxyfenolové novolaky a epoxykresolové novolaky; isokyanátová vytvrzovací činidla blokováná oximy, jako je isoferondiisokyanát, blokový methylethylketoximem, tetramethylen-xylen-diisokyanát, blokový acetonovým oximem a "Desmodur W" (dicyklohexylmethan-diisokyanátové vytvrzovací činidlo), blokový methylethylketoximem; slabě stálé epoxidové pryskyřice jako "Santolink LSE 120", dodávané firmou Monsanto; a alicyklické polyepoxydy jako "EHPE-3150", dodávané firmou Daicel.

Následující rozmezí mohou být zmíněna pro celkový obsah pryskyřice vytvářející film v práškové lakovací směsi podle vynálezu (včetně vytvrzovacího činidla tam, kde je potřebné, ale bez ohledu na přídatné látky, mísené za sucha):

- 40 % až 100 % hmotnostních,
- 47 % až 100 % hmotnostních,
- 47 % až 90 % hmotnostních,
- 53 % až 99 % hmotnostních, a
- 53 % až 74 % hmotnostních.

Jak již bylo vysvětleno, pokud je to potřebné, může být přítomno více než jedno pryskyřičné pojivo a vytvrzovací činidlo.

Práškové lakovací směsi pro použití podle vynálezu mohou být bez obsahu přidaných barviv, ale obvykle obsahují jedno nebo více takových činidel (pigmentů nebo barviv). Příkladem pigmentů, které lze použít, jsou anorganické pigmenty jako oxid titaničitý, červené a žluté oxidy železa, chromové pigmenty a saze a organické pigmenty, jako například fthalocyanin, azobarviva, anthrachinonové, thioindigové, isodibenzanthronové, trifendioxanové a chinacridonové pigmenty, kypová barviva, bazická a mořidlová barviva. Barviva mohou být použita místo pigmentů nebo stejně jako pigmenty. Směs podle vynálezu může také obsahovat jedno nebo více z plniv a

pojiv, která mohou být použita mezi jiným (*inter alia*) k podpoře neprůhlednosti, při minimalizaci nákladů nebo obecněji jako ředidla.

Následující rozmezí jsou uvedena pro celkový obsah pigmentu/pojiva/plniva v práškové lakovací směsi podle vynálezu (bez ohledu na přídavné látky, přimísené za sucha):

- 0 % až 55 % hmotnostních,
- 0 % až 50 % hmotnostních,
- 10 % až 50 % hmotnostních,
- 0 % až 45 % hmotnostních, a
- 25 % až 45 % hmotnostních.

Z celkového obsahu pigmentu/pojiva/plniva může být použit obsah pigmentu ≤ 40 % hmotn. vzhledem k celkové směsi (bez ohledu na přídavné látky přimísené za sucha). Obvykle se používá obsah pigmentu 25 až 30 % hmotn., i když v případě tmavých barev může být dosaženo neprůhlednosti za použití < 10 % hmotn. pigmentu.

Směs podle vynálezu může rovněž zahrnovat jednu nebo více funkčních přídavných látek, například činidlo zlepšující tekutost, změkčovadlo, činidlo stabilizující vůči degradaci UV zářením, nebo protiplynové činidlo, jako je benzoin, anebo mohou být použita dvě nebo více z takových přídavných činidel. Následující rozmezí mohou být uvedena pro celkový obsah funkčního přídavného činidla v práškové lakovací směsi podle vynálezu (bez ohledu na přídavné látky, přimísené za sucha):

- 0 % až 5 % hmotnostních,
- 0 % až 3 % hmotnostní, a
- 1 % až 2 % hmotnostní.

Obecně budou barvicí látky, pojiva/plniva a funkční přídavné látky jak byly popsány výše začleňovány před a/nebo během protlačování (extruze) nebo jiného homogenizačního postupu, a nikoli mísením za sucha.

Prášková lakovací směs podle vynálezu může být v principu nanášena na substrát jakýmkoli postupem technologie práškového lakování, například pokrýváním elektrostatickým rozprašováním (korónové nabíjení nebo nabíjení třením), nebo postupy ve fluidním loži či elektrostatickými postupy ve fluidním loži.

Po nanesení práškové lakovací směsi na substrát může být přeměna výsledných přilnavých částic na spojitý lak, včetně, pokud je to potřeba, vytvrzení nanesené směsi, provedena tepelným ovlivněním a/nebo energií záření, zejména infračerveným, ultrafialovým nebo elektrony emitujícím zářením.

Prášek se obvykle na substrátu vytvrzuje pomocí tepla (postup vypalování); práškové částice se taví a tečou a vytváří se film. Doby vytvrzování a teploty vytvrzování jsou vzájemně závislé podle použité formulace směsi a zmínit lze následující typická rozmezí:

<u>teplota/°C</u>	<u>čas</u>
280 až 100*	10 s až 40 min
250 až 150	15 s až 30 min
220 až 160	5 min až 20 min

* teploty do 90°C lze použít pro některé pryskyřice, zvláště pak pro určité epoxidové pryskyřice.

Substráty mohou zahrnovat kov, tepelně stálé plastové materiály, dřevo, sklo nebo keramické či textilní materiály. Kovový substrát se s výhodou chemicky nebo mechanicky čistí před nanesením směsi a výhodně se podrobuje

předběžné chemické úpravě, například fosforečnanem železnatým či fosforečnanem nebo chromanem zinečnatým. Jiné než kovové substráty se obecně před nanášením předehtřívají, nebo, v případě nanášení elektrostatickým rozprašováním, se na ně předem působí látkami, které budou napomáhat takové aplikaci.

Při použití jako jednosložková přídavná látka poskytuje voskem pokrytá silika možnost odstranění nebo alespoň snížení elektrostatických interakcí mezi částicemi práškového laku a mezi práškovými částicemi a potrubím, používaným k přepravě práškových lakovacích směsí do nanášecího zařízení. To na druhou stranu nabízí možnost dosáhnout zlepšených vlastností tekutosti, s další podstatnou praktickou výhodou vyvarování se přídavných výrobních postupů, kontrolních měření kvality a nákladů spočívajících v používání vícesložkových přídavných látek, přimísených za sucha.

Použití voskem pokryté siliky v ternární, trojsložkové přídavné látce podle vynálezu poskytuje možnost zvýšení výhod, zvláště pokud se týká tekutosti, poskytované pouhou dříve navrženou kombinací oxid hlinitý/hydroxid hlinitý. Zvláště například použití voskem pokryté siliky v systémech nabíjení třením (tribo-charging) nabízí možnost použití směsí přídavných látek s vysokým podílem oxidu hlinitého k podpoře nabíjení třením, aniž by se snížily dobré vlastnosti, týkající se tekutosti, přepravy a zacházení se směsí, které jsou vlastním rysem kombinace hlinité přídavné látky.

Obecně použití jedné nebo více z přídavných látek ve shodě s vynálezem poskytuje zlepšení prvotního ukládání jemných částic (zvláště částic o průměru 10 μm a menších), což naopak vede ke zlepšené rovnoměrnosti hmotnosti filmu na substrátu (a tím ke snížení množství prášku, potřebného k dosažení dané jmenovité hmotnosti filmu) a ke sníženému nahromadování jemných částic v recyklačním systému.

Ze zlepšeného prvotního ukádání jemných částic práškového laku, kterého lze dosáhnout podle vynálezu, vyplývá také výhodný důsledek, že je do práškových lakovacích směsí možné bez nežádoucích škodlivých účinků začlenit vyšší podíl takových částic. V principu to naopak přispívá ke zlepšenému vzhledu filmu a vede k usnadnění výroby tenkých filmů.

Vynález je použitelný pro široké rozmezí síly filmu, typicky pro tenké filmy o síle například 30 μm či méně až po filmy o síle 100 až 150 μm .

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady dokreslují vynález:

Oxidem hlinitým, použitý v Příkladech, byl "oxid hlinitý C" od firmy Degussa, o střední velikosti částic $< 0,2 \mu\text{m}$; použitým hydroxidem hlinitým byl "Martinal OL 103C" od firmy Omya Croxton & Garry, o střední velikosti částic $0,8 \mu\text{m}$; a použitou silikou byl materiál "Gasil 937", od firmy Crosfield, o střední velikosti částic $6,5 \mu\text{m}$ (mikromletý silikagel, pokrytý mikrokrytalickým parafinovým voskem).

Za sucha přimísené přídavné směsi, použité v Příkladech, byly připraveny následovně:

Za sucha mísená směs přídavných látek č. 1:

oxid hlinitý	7,2 dílu hmotn.
hydroxid hlinitý	8,8 dílu hmotn.
silika	4,0 dílu hmotn.

Přídavné látky byly naplněny do mixeru o vysokém stříhu Moulinex II, míseny 30 sekund a ponechány ochladit. Postup mísení a ochlazení byl

opakován dvakrát k poskytnutí celkově tří operací. Výsledná smísená přídatná látka byla ponechána pro budoucí použití.

Za sucha mísená směs přídatných látek č. 2:

oxid hlinitý	5,4 dílu hmotn.
hydroxid hlinitý	6,6 dílu hmotn.
silika	8,0 dílu hmotn.

Přídatné látky byly naplněny do mixeru o vysokém stříhu Moulinex II, míseny 30 sekund a ponechány ochladit. Postup mísení a ochlazení byl opakován dvakrát k poskytnutí celkově tří operací. Výsledná smísená přídatná látka byla ponechána pro budoucí použití.

Za sucha mísená směs přídatných látek č. 3:

oxid hlinitý	10,0 dílu hmotn.
silika	10,0 dílu hmotn.

Přídatné látky byly naplněny do mixeru o vysokém stříhu Moulinex II, míseny 30 sekund a ponechány ochladit. Postup mísení a ochlazení byl opakován dvakrát k poskytnutí celkově tří operací. Výsledná smísená přídatná látka byla ponechána pro budoucí použití.

Za sucha mísená směs přídatných látek č. 4:

hydroxid hlinitý	7,0 dílu hmotn.
silika	13,0 dílu hmotn.

Přídatné látky byly naplněny do mixeru o vysokém stříhu Moulinex II, míseny 30 sekund a ponechány ochladit. Postup mísení a ochlazení byl opakován dvakrát k poskytnutí celkově tří operací. Výsledná smísená přídatná látka byla ponechána pro budoucí použití.

Za sucha mísená směs přídavných látek č. 5:

silika

Přídavná látka byla použita tak, jak byla dodána.

Za sucha mísená směs přídavných látek č. 6:

oxid hlinitý	12,8 dílu hmotn.
hydroxid hlinitý	3,2 dílu hmotn.
silika	4,0 dílu hmotn.

Přídavné látky byly naplněny do mixeru o vysokém střihu Moulinex II, míseny 30 sekund a ponechány ochladit. Postup mísení a ochlazení byl opakován dvakrát k poskytnutí celkově tří operací. Výsledná smísená přídavná látka byla ponechána pro budoucí použití.

Za sucha mísená směs přídavných látek č. 7:

oxid hlinitý	6,7 dílu hmotn.
hydroxid hlinitý	6,7 dílu hmotn.
silika	6,7 dílu hmotn.

Přídavné látky byly naplněny do mixeru o vysokém střihu Moulinex II, míseny 30 sekund a ponechány ochladit. Postup mísení a ochlazení byl opakován dvakrát k poskytnutí celkově tří operací. Výsledná smísená přídavná látka byla ponechána pro budoucí použití.

Údaje o rozdělení velikosti částic, udávané v Příkladech, byly získány za použití zařízení, uváděném u každého případu (Coulter Counter Multisizer II nebo Mastersizer X - laserové světlo rozptylující přístroj firmy Malvern Instruments). Údaje jsou vyjádřeny částečně v objemových percentilech $d(v)_x$.

kde X je procento celkového objemu částic, ležících pod uvedenou velikostí částic d. Například $d(v)_{50}$ je tedy střední velikost částic ve vzorku.

Příklad 1

Testy hmotnosti uložených filmů bílé matné polyesterové práškové lakovací směsi

Směs Příkladu 1 byla následovně připravena ze dvou složek:

<u>složka A</u>	<u>% hmotn.</u>
polyesterový polymer s karboxylovými funkčními skupinami, číslo kyselosti 77	26,40
Primid XL552 (EMS Grilon)	2,80
benzoin	0,15
průtokové činidlo	0,40
PTFE modifikovaný polyethylenový vosk	1,00
polyolefinový materiál (matové činidlo)	
-Grilonit 68022 (EMS Grilon)	0,20
rutilový oxid titaničitý	17,00
plnivo (extender)	2,00

<u>Složka B</u>	<u>% hmotn.</u>
polyesterový polymer s karboxylovými funkčními skupinami, číslo kyselosti 29	23,70
Primid XL552 (EMS Grilon)	0,75
benzoin	0,15
průtokové činidlo	0,40
PTFE modifikovaný polyethylenový vosk	1,00
polyolefinový materiál (matové činidlo)	

-Grilonit 68022 (EMS Grilon)	0,25
rutilový oxid titaničitý	17,00
plnivo (extender)	2,00
polyesterový polymer s hydroxylovými funkčními skupinami, hydroxylové číslo 45	<u>4,5</u>
celkem	100,00

Přísady složky A byly za sucha smíchány v mísiči a naplněny do dvojzávitového protlačovače, pracujícího při teplotě 108°C. Protlačená hmota byl vyválána naplocho na vychlazené desce a rozlámána do formy hoblinek (přibližně 1 cm oka sítě). Přísady pro složku B byly podobně smíseny za sucha v mísiči a naplněny do dvojzávitového protlačovače, pracujícího při teplotě 108°C. Protlačená hmota byl vyváln naplocho na vychlazené desce a rozlámána do formy hoblinek (přibližně 1 cm oka sítě). Dvě takto získané přísady ve formě hoblinek (úlomků) byly důkladně smíchány ve stejných hmotnostních poměrech a poté rozmělněny ve vibračním mlýnu k vytvoření práškové lakovací směsi I, mající následující rozdělení velikosti částic (stanovené za použití zařízení Coulter Counter Multisizer II):

$d(v)_{99}$	< 115 μm
$d(v)_{50}$	45 μm
5,2 %	< 10 μm
1.6 %	< 5 μm

Část práškové lakovací směsi I pak byla za sucha smísena s 0,4% hmotn. přídavkem přídavné směsi 1 [(oxid hlinitý/hydroxid hlinitý/voskem pokrytá silika (20 % hmotn. celkové přídavné směsi)]. Výsledná směs pak byla nanesena elektrostatickým rozprašováním na perforované ocelové střešní tašky (585 mm šíře x 585 mm délky x 0,5 mm tloušťky, přičemž každá taška byla perforována do tvaru mřížky 101 x 101 otvorů o průměru přibližně 2 mm a ve vzdálenosti 4 mm) za použití korónové nanášecí pistole ITW Gema Volastatic (parametry pistole: fluidní tah 0,1 MPa, přepravní tah 0,06 MPa, přídavný

(sekundární) vzduch $3 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$, jednokoronová jehlová kónická usměrňovací tryska na 70 kV) a vratný člen (reciprokátor, charakteristiky reciprokátoru: rychlost pohybu $0,35 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ v obou svislých směrech, kolem středu střešní tašky křížování do 66 cm). Střešní tašky byly předkládány do nanášecí kabinky pomocí hnacího pásu (rychlost pásu $1,22 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$). Nanesené práškové laky byly vypalovány k poskytnutí vytvrzených filmů o průměrné síle filmu $70,5 \text{ } \mu\text{m}$ (podmínky vytvrzení: 15 minut při 180°C).

Další část práškové lakovací směsi I pak byla za sucha smísena s 0,4% hmotn. přídavkem přídavné směsi 2 [(oxid hlinitý/hydroxid hlinitý/voskem pokrytá silika (40 % hmotn. celkové přídavné směsi)]. Výsledná směs byla poté nanesena a vypálena za stejných podmínek jak bylo popsáno výše k poskytnutí vytvrzených filmů o průměrné síle filmu $73,5 \text{ } \mu\text{m}$.

K zajištění základu pro srovnání s Příkladem 1 byla další část práškové lakovací směsi I za sucha smísena s 0,1% hmotn. přídavkem nepovlékané pyrogenní siliky (Acematt TS 100 od firmy Degussa). Nanesení a vypálení výsledné směsi za stejných podmínek jako v Příkladu 1 poskytlo na ocelových střešních taškách vytvrzené filmy o průměrné síle filmu $39,0 \text{ } \mu\text{m}$.

Větší hmotnost filmu, získaná za použití přídavných směsí podle vynálezu poskytuje možnost zvýšení rychlosti průchodu substrátových členů kabinkou pro rozprašovací pokrývání s výsledným ziskem produktivity, a/nebo možnost snížení tlaku vzduchu, použitého k přenosu prášku nanášecím systémem, což vede ke snížení únavy vybavení. Rovněž lze zaznamenat, že zvýšení podílu voskem pokryté siliky v přídavné směsi (z 20 % hmotn. v přídavné směsi 1 na 40 % hmotn. v přídavné směsi 2) neovlivnilo významně hmotnost filmu, naneseného za popsanych podmínek nanášení a vypálení.

Příklad 2

Test účinnosti transportu bílé matné polyesterové práškové lakovací směsi

Množství práškové směsi I z Příkladu 1 bylo za sucha smíseno s 0,4% hmotn. přídavkem přídavné směsi 1 [(oxid hlinitý/hydroxid hlinitý/voskem pokrytá silika (20 % hmotn. celkové přídavné směsi)]. Výsledná směs pak byla nanesena na jediný upevněný panel (rozměry: délka 61 cm, šířka 40 cm) za použití nanášecí jednotky práškového nátěru ITW Gema Volstatic (charakteristiky pistole: fluidní tah 0,1 MPa, přepravní tah 0,06 MPa, přídavný (sekundární) vzduch 3 m³. hod⁻¹, jednokoronová jehlová kónická usměrňovací tryska při 70 kV umístěna do středu panelu ve vzdálenosti 29 cm) po dobu 10 sekund. Měřena byla hmotnost prášku, který přilnul na panel. Měřena byla také hmotnost prášku, který během nanášení ubyl ze zásobníku prášku s fluidním ložem. Účinnost transportu byla počítána podle následující rovnice I (statický test):

Rovnice I:

$$\text{účinnost transportu} = \frac{M_{\text{panel}}(t)}{M_F(t)} \times 100 \%$$

kde: $M_{\text{panel}}(t)$ = hmota práškového laku na panelu po době nanášení t .

$M_F(t)$ = hmota prášku, ubylého ze zásobníku s fluidním ložem po době nanášení t .

Panel byl vyčištěn a test účinnosti transportu byl opakován za použití doby nanášení 20 sekund a 30 sekund.

Dále bylo množství práškové lakovací směsi I za sucha smíseno s 0,4% hmotn. přídavkem přídavné směsi 2 [(oxid hlinitý/hydroxid hlinitý/voskem pokrytá silika (40 % hmotn. celkové přídavné směsi)]. Účinnosti 10-, 20- a 30-sekundového přenosu výsledné směsi byly měřeny tak, jak bylo dříve posáno.

K poskytnutí základu pro srovnání s Příkladem 2 byly nanášecí a testovací postupy zopakovány za použití dalšího množství práškové lakovací směsi I, v tomto případě za sucha smíšeného s 0,1% hmotn. přídavkem nepovlékané pyrogenní siliky TS 100 jako přídavné látky, jak byla použita i v Příkladu 1.

Získané výsledky jsou shrnuty níže v Tabulce 1 (souhrnný údaj v každém případě představuje průměr ze série pokusů).

Tabulka 1

přídavná směs	účinnost přenosu (%)		
	10 s	20 s	30 s
srovnávací (TS 100)	76	74	74
směs přídavných látek 1	74	71	71
směs přídavných látek 2	72	69	68

Pokud se berou v úvahu údaje o účinnosti přenosu shrnuté výše ve spojení s údaji o nanesení z Příkladu 1, je zřejmé, že velké zvýšení kapacity, prokázané v Příkladu 1, může více než kompenzovat slabé snížení přenosové účinnosti prokázané v Příkladu 2 za použití přídavné látky obsahující voskem pokrytou siliku podle předkládaného vynálezu. To poskytuje možnost dosáhnout výhodných účinků přídavku oxidu hlinitého bez přítomnosti záporných účinků, spojených se sníženou účinností přenosu.

K poskytnutí dalšího srovnání přídavných směsí podle vynálezu z Příkladu 2 a nepovlékané siliky TS 100 jako přídavné látky byl postup nanášení prášku opakován s upraveným tlakem přepravního vzduchu. Ten byl upraven tak, aby bylo v každém případě dosaženo přibližně stejné kapacity (přibližně 2 g . s⁻¹). Tlak přepravního vzduchu, vyžadovaný k tomuto účelu v případě

přídavné látky TS 100, byl 0,15 MPa, zatímco v případě přídavných směsí z Příkladu 2 činil vyžadovaný tlak pouze 0,11 MPa. V každém pokusu byla stanovena hmota prášku, naneseného na substrátový panel za časovou jednotku. Tabulka 2 viz níže poskytuje výsledky v souhrnné formě (souhrnný údaj představuje v každém případě průměr ze série pokusů při době nanášení 10, 20 a 30 sekund).

Tabulka 2

přídavná směs	hmota nanesená za čas. jednotku při uvedených časech nanášení		
	10 s	20 s	30 s
srovnávací (TS 100)	$1,88 \pm 0,39$	$1,41 \pm 0,01$	$1,46 \pm 0,03$
směs přídavných látek 1	$1,63 \pm 0,13$	$1,59 \pm 0,09$	$1,51 \pm 0,04$
směs přídavných látek 2	$1,63 \pm 0,10$	$1,45 \pm 0,01$	$1,46 \pm 0,06$

Je zřejmé, že hmota nanesená za jednotku času vykazuje u přídavné látky TS 100 a přídavných směsí podle vynálezu malé nebo jen nevýznamné rozdíly. Současně však je tlak přepravního vzduchu, vyžadovaný k udržení konstantní kapacity na přibližně $2 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$, významně nižší v případě přídavných směsí podle vynálezu, což naopak znamená menší únavu nanášecího zařízení při získání srovnatelných výsledků v jiných aspektech.

Příklad 3

Test provedení bílé pololesklé polyesterové práškové lakovací směsi

Směs Příkladu 3 byla připravena následovně:

	<u>% hmotn.</u>
polyesterový polymer s karboxylovými funkčními skupinami, číslo kyselosti 29	51,90
Primid XL552 (EMS Grilon)	1,90
průtokové činidlo	0,80
polyethylenový vosk	0,20
benzoin	0,20
rutilový oxid titaničitý	30,00
plnivo (extender)	<u>15,00</u>
celkem	100,00

Přísady byly za sucha smíchány v mísiči, a naplněny do dvojzávitového protlačovače, pracujícího při teplotě 108°C. Protlačená hmota byla vyválena naplocho na vychlazené desce a rozlámána do formy hoblinek (přibližně 1 cm oka sítě).

Z výsledných hoblinek byly připraveny dvě vsádky rozemletého prášku: jedna vsádka začleněním 0,5% hmotn. přídatku přídatné směsi 1 podle vynálezu smísením za sucha a druhá začleněním, opět mísením za sucha, 0,1% hmotn. přídatku oxidu hlinitého jako základu pro srovnání. Přídatná směs 1 [oxid hlinitý/hydroxid hlinitý/voskem pokrytá silika (20 % hmotn. vzhledem k celkovým přídatným látkám)] byla začleněna odměrnou plnicí injekcí do mlýnu. Oxid hlinitý byl začleněn přimísením do hoblinek před mletím.

Ve všech uvedených případech se mletí provádělo ve vibračním mlýnu (Hosokawa Micron ACM 5) k vytvoření směsi, mající následovné rozdělení velikosti částic (stanovené za použití zařízení Malvern Mastersizer X):

$d(v)_{99}$	$< 106 \mu\text{m}$
$d(v)_{50}$	$42 \mu\text{m}$
7,5 %	$< 10 \mu\text{m}$

Jako základ pro srovnání byl prášek začleňující přídatnou látku oxid hlinitý nanesen elektrostatickým rozprašováním na sérii ocelových garážových dveří, zahrnujících panely lehkého typu, obklopené rámem těžkého typu. Panely lehkého typu byly formovány řadou příčných výklenků 0,5 cm hlubokých a 0,5 cm širokých. Prášková lakovací směs byla nanášena za použití elektrostatické rozprašovací pistole Nordson VeraSpray II, 18 nástřely pokrývajících přední povrch a 10 nástřely pokrývajících zadní část dveří. Garážové dveře byly do nanášecí kabinky dopraveny pomocí pohyblivého pásu (rychlost pásu 5 m.s^{-1}). Nanesené práškové laky byly vypáleny k poskytnutí vytvrzených filmů (podmínky vypalování z poloviny elektrická infračervená, z poloviny elektrická konvekční pec, celková doba v peci 6,5 minuty).

Byla použita následující nastavení rozprašovací pistole:

výstřel číslo	tah prášku /kPa	ředící tah /kPa	napětí výstřelu /kV
1 (přední část)	165,4	165,4	100
2 (přední část)	179,2	186,1	100
3 (přední část)	193,0	193,0	100
4 (přední část)	193,0	193,0	100
5 (přední část)	220,6	179,2	100
6 (přední část)	234,4	206,8	100
7 (přední část)	179,2	186,1	100
8 (přední část)	165,4	193,0	100
9 (přední část)	193,0	193,0	100
10 (přední část)	165,4	179,2	100
11 (přední část)	165,4	179,2	100
12 (přední část)	179,2	165,4	100
13 (přední část)	179,2	179,2	100
14 (přední část)	206,8	206,8	100
15 (přední část)	172,3	165,4	100
16 (přední část)	151,6	165,4	100

17 (přední část)	165,4	179,2	100
18 (přední část)	193,0	179,2	100
19 (zadní část)	137,8	151,6	100
20 (zadní část)	151,6	193,0	100
21 (zadní část)	137,8	151,6	100
22 (zadní část)	206,8	206,8	100
23 (zadní část)	179,2	179,2	100
24 (zadní část)	186,1	193,2	100
25 (zadní část)	137,8	165,4	100
26 (zadní část)	165,4	199,9	100
27 (zadní část)	165,4	206,8	100
28 (zadní část)	206,8	179,2	100

Za použití těchto podmínek byla průměrná hmotnost laku na garážových dveřích 822 g, se standardní odchylkou 29 g (na základě nalakování 16 garážových dveří). Pronikání práškového laku do ploch výklenků bylo vizuálně ohodnoceno jako nedostatečné; substrát bylo možné rozeznat přes lak. Průměrná síla filmu na podpurném rámu těžkého typu byla 66 μm se standardní odchylkou 22 μm (na základě 32 měření dvou garážových dveří). Průměrná síla filmu na povrchu dveří lehkého typu byla 53 μm se standardní odchylkou 8 μm (na základě 24 měření dvou garážových dveří).

Práškové lakovací směsi, začleňující přídatnou směs 1 podle vynálezu, byly naneseny elektrostatickým rozprašováním na garážové dveře za použití přesně stejných podmínek, týkajících se pistole a nanášecí kabinky, jaké byly uvedeny výše. Nanášené práškové laky byly vypáleny k poskytnutí vytvrzených filmů (podmínky vypalování: z poloviny elektrická infračervená, z poloviny elektrická konvekční pec, celková doba v peci 6,5 minuty).

Za použití těchto podmínek byla průměrná hmotnost laku na jedny garážové dveře 751 g, se standardní odchylkou 59 g (na základě měření laků na

8 garážových dveří). Pronikání práškového laku do ploch výklenků bylo vizuálně ohodnoceno jako lepší než u srovnávacího prostředku, navzdory nižší průměrné hmotnosti laku na jedny garážové dveře. Průměrná síla filmu na podpůrném rámu těžkého typu byla 57 μm se standardní odchylkou 20 μm (na základě 48 měření tří garážových dveří). Průměrná síla filmu na povrchu dveří lehkého typu byla 49 μm se standardní odchylkou 10 μm (na základě 36 měření tří garážových dveří).

Příklad 4

Bílá lesklá polyesterová prášková lakovací směs

Směs Příkladu 4 byla připravena následovně:

	<u>% hmotn.</u>
polyesterový polymer s karboxylovými funkčními skupinami, číslo kyselosti 40	50,08
TGIC PT810 (Ciba-Geigy)	3,77
benzoin	0,15
PTFE modifikovaný polyethylenový vosk	1,00
průtokové činidlo	0,80
rutilový oxid titaničitý	30,00
plnivo (extender)	<u>14,20</u>
celkem	100,00

Příspěvky byly za sucha smíchány v mísiči, a naplněny do dvojzávitového protlačovače, pracujícího při teplotě 105°C. Protlačená hmota byla vyválna naplocho na vychlazené desce a rozlámána do formy hoblinek

Z výsledných hoblinek byly připraveny tři vsádky rozemletého prášku: jedna vsádka začleňující smísením za sucha 0,4% hmotn. přídavek přídavné

směsi 3 podle vynálezu [oxid hlinitý/voskem pokrytá silika], jedna vsádka začleňující mísením za sucha 0,4% hmotn. přídavek přídavné směsi 4 podle vynálezu [hydroxid hlinitý/voskem pokrytá silika] a jedna vsádka začleňující mísením za sucha 0,4% hmotn. přídavek přídavné směsi 5 podle vynálezu [samotná voskem pokrytá silika].

Ve všech uvedených případech se mletí provádělo ve vibračním mlýnku (Hosokawa Micron ACM5) k vytvoření směsi, mající následovné rozdělení velikosti částic (stanovené za použití zařízení Malvern Mastersizer X):

$d(v)_{99}$	$< 97 \mu\text{m}$
$d(v)_{50}$	$37 \mu\text{m}$
8,5 %	$< 10 \mu\text{m}$

Výsledná směs pak byla rozprašováním nanášena na ploché hliníkové panely (0,8 m x 0,8 m) za použití korónové nanášecí pistole ITW Gema Volastatic (parametry pistole: fluidní tah 0,1 MPa, přepravní tah 0,06 MPa, přídavný (sekundární) vzduch $3 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$, jednokorónová jehlová kónická usměrňovací tryska na 50 kV) a vratný člen (reciprokátor, o charakteristikách: rychlost pohybu $0,35 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ v obou svislých směrech, kolem středu hliníkového panelu křížování do 90 cm). Panely byly předkládány do nanášecí kabinky pomocí hnacího pásu (rychlost pásu $0,98 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$). Účinnost přenosu na pohyblivý panel byla počítána podle následující rovnice I (statický test):

Rovnice II:

$$\text{účinnost přenosu} = \frac{M_{\text{panelu}}}{\text{kapacita} \times [\text{délka panelu} / \text{rychlost pásu}]} \times 100 \%$$

kde: M_{panelu} = hmota práškového laku na panelu po jednom průchodu před nanášecí pistolí.

kapacita = hmota prášku, ubylého ze zásobníku s fluidním ložem během nanášení ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)

Délka panelu dělená rychlostí pásu poskytuje celkovou dobu, během níž je panel před nanášecí pistolí.

Výsledky uvedené v Tabulce 3 viz níže jsou průměrem ze tří pokusů. Navíc byla za použití těchto podmínek nanášení pokryta střešní taška (jak je popsána v příkladu 1). Pokrytá střešní taška byla vypálena k poskytnutí vytvrzeného filmu (podmínky vypalování: 15 minut při 180°C).

Tabulka 3

práškový lak, obsahující přídavnou směs	údaje o účinnosti přenosu (%)*	síla vypáleného filmu na střešní tašce (μm)*
3	56,3 ± 2,0	36 ± 9
4	57,8 ± 3,1	61 ± 16
5	52,5 ± 1,8	53 ± 17

* číslice ± označují v údajích 1 standardní odchylku.

Je zřejmé, že není významný rozdíl mezi účinnostmi přenosu, dosaženými za použití tří různých přídavných směsí podle vynálezu; všechny dosažené hodnoty jsou považovány za přijatelné. Při stálém nanášecím tlaku, používaném v pokusech, je síla naneseného filmu získaného se směsí 3 (oxid hlinitý/voskem pokrytá silika), poměrně malá, neboť odráží odlišnou fluidizační účinnost směsi 3. Větší síla filmu je v principu dosažitelná zvýšením tlaku vzduchu k dosažení vyšší kapacity.

Příklad 5

Studie ukládání jemných částic/účinnost přenosu

Bílá lesklá polyester-epoxidová hybridní prášková lakovací směs

Směs v Příkladu 5 byla připravena následovně:

	<u>% hmotn.</u>
polyesterový polymer s karboxylovými funkčními skupinami, číslo kyselosti 55	32,31
epoxidová pryskyřice typu 2 (GT7072, od Ciba-Geigy)	21,54
benzoin	0,15
PTFE modifikovaný polyethylenový vosk	1,00
průtokové činidlo	0,80
rutilový oxid titaničitý	40,00
plnivo (extender)	<u>4,20</u>
celkem	100,00

Příspěvky byly za sucha smíchány v mísiči, a naplněny do dvojzávitového protlačovače, pracujícího při teplotě 90°C. Protlačená hmota byla vyválena naplocho na vychlazené desce a rozlámána do formy hoblinek.

Z výsledných hoblinek byly připraveny dvě vsádky rozemletého prášku: jedna vsádka začleňující smísením za sucha 0,4% hmotn. přídavek přídavné směsi 6 podle vynálezu a druhá začleňující smísením za sucha, jako základ pro srovnání, 0,4% hmotn. přídavek přídavné směsi obsahující 80 % hmotn. oxidu hlinitého a 20 % hmotn. hydroxidu hlinitého.

Ve všech uvedených případech se mletí provádělo ve vibračním mlýnku (Hosokawa Micron ACM 5) k vytvoření směsi, mající následovné rozdělení velikosti částic (stanovené za použití zařízení Malvern Mastersizer X):

$d(v)_{99}$	< 55 μm
$d(v)_{50}$	21 μm
12,0 %	< 10 μm

Výsledné práškové lakovací směsi byly nanášeny rozprašováním na ploché hliníkové panely (0,8 m x 0,8 m) za použití tribostatické nanášecí pistole Nordson typu II (parametry pistole: fluidní tah 0,1 MPa, přepravní tah 0,4 MPa, přídavný (sekundární) tah 0,4 MPa, osmipaprskové rozprašovací tryskové zařízení) a vratný člen (reciprokátor, o charakteristikách: horní mez "1,6", dolní mez "5,4", rychlost v obou směrech "6"). Panely byly předkládány do nanášecí kabinky pomocí hnacího pásu (rychlost pásu 2,6 m . min⁻¹). Účinnost přenosu na pohyblivý panel byla počítána tak, jak je popsáno v Příkladu 4. Výsledky uvedené níže v Tabulce 4 jsou průměrem ze tří pokusů.

Aniž by byly vytvrzeny, byly vzorky naneseného práškového laku z panelů odebrány a rozdělení velikosti částic naneseného prášku byla měřena za použití přístroje Malvern Mastersizer X.

Tabulka 4

prášek obsahující přídavnou směs	č. 6	srovnávací
d(v) ₉₉	55 μm	51 μm
d(v) ₅₀	28 μm	25 μm
% část menší než 10 μm	7	4
účinnost přenosu	61 %*	49 % **

* standardní odchylka 7,5 % ** standardní odchylka 7 %

Bude zřejmé, že účinnost přenosu, dosažená za použití ternární přídavné směsi 6 podle vynálezu (oxid hlinitý/hydroxid hlinitý/voskem pokrytá silika s poměrem oxidu hlinitého vůči hydroxidu hlinitému 4:1), byla významně vyšší než účinnost, dosažená ve srovnávacím pokusu (příd. látka oxid hlinitý/hydroxid hlinitý, rovněž v poměru 4:1, ale bez voskem pokrytýsiliky).

Rovněž bude zřejmé, že (v jednoduchém přiblížení) podíl jemné frakce s průměrem nedosahujícím 10 mikrometrů, uložené na substrát, je mnohem větší u prášku, zahrnujícího přídavnou směs podle vynálezu než u prášku, zahrnujícího srovnávací přídavné látky. Tento výsledek poskytuje různé výhody jak zde byly dříve diskutovány.

Příklad 6

Z hoblinek práškové lakovací směsi, připravených podle Příkladu 5, bylo připraveno sedm vsádek rozemletého prášku. Čtyři vsádky začleňovaly smísením za sucha 0,4% hmotn. přídavek přídavných směsí 3, 4, 5 a 7 podle vynálezu. Pro poskytnutí základu pro srovnání začleňovaly zbývající tři vsádky smísením za sucha 0,4% hmotn. přídavky oxidu hlinitého, hydroxidu hlinitého a směsi oxidu hlinitého/hydroxidu hlinitého, obsahující 50 % hmotn. každé složky a připravené jak je popsáno pro směsné přídavné směsi podle vynálezu.

Ve všech uvedených případech se mletí provádělo ve vibračním mlýnku (Alpine laboratory mill) k vytvoření směsi, mající následovné rozdělení velikosti částic (stanovené za použití zařízení Malvern Mastersizer X):

$$d(v)_{99} < 57 \mu\text{m}$$

$$d(v)_{50} \quad 22 \mu\text{m}$$

$$18,0 \% < 10 \mu\text{m}$$

Účinnost přenosu výsledných práškových lakovacích směsí byla stanovována testem na paralelních deskách. Uspořádání dvou kovových desek (každá 1m x 1 m) oddělených od sebe o 30 cm, bylo použito v nevyjímatelné kabině, zabudované v běžné kabině práškového rozprašování. Před provedením testu účinnosti přenosu byl tlak nanášecího vzduchu upraven k získání kapacity $4,1 \pm 0,6 \text{ g.s}^{-1}$ (tlak fluidizačního vzduchu 0,15 až 0,2 MPa k dosažení požadované kapacity, přepravní tah 0,25 MPa a přídavný, sekundární tah 0,18 MPa).

Prášek byl rozprašován za použití tribostatické nanášecí pistole Nordson typu II s osmipaprskovým difuzérem. Prášek byl rozprašován do kabinky po dobu 20 sekund. Měřena byla hmotnost prášku, který přilnul k souběžným deskám, stejně jako hmotnost prášku, ztraceného z fluidního lože během rozprašování. Poměr těchto dvou hmotností byl použit k výpočtu účinnosti přenosu v každém z případů tak, jak bylo popsáno v Příkladu 2. Testy byly třikrát opakovány pro každý vzorek práškového laku.

Aniž by byly vytvrzeny, byly vzorky naneseného práškového laku odebrány z panelů a rozdělení velikosti částic naneseného prášku byla měřeno za použití přístroje Malvern Mastersizer X. Výsledné údaje byly použity k vypočítání procentního množství jemných částic o průměru menším než 10 μm , uložených v každém z případů.

Účinnost ukládání a procentní údaje o ukládání jemných částic jsou shrnuty v následující Tabulce 5:

Tabulka 5

přídavná látka	účinnost přenosu	% uložených jemných částic
směs 3 [$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$]	$71,9 \pm 3,7 \%$	100 %
směs 4 [$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$]	74,7 %	94,5 %
směs 5 [SiO_2]	$70,7 \pm 2,0 \%$	$98,6 \pm 0,3 \%$
směs 7 [$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$]	$78,9 \pm 1,5 \%$	$92,3 \pm 1,8 \%$
srovnávací [Al_2O_3]	$68,9 \pm 0,7 \%$	$88,9 \pm 2,6 \%$
srovnávací [$\text{Al}(\text{OH})_3$]	$70,4 \pm 3,2$	$93,4 \pm 2,2 \%$
srovnávací [$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$]	$68,9 \pm 1,3 \%$	$95,0 \pm 0,8 \%$

Při posuzování jak účinnosti přenosu, tak i ukládání jemných částic, byly výsledky získané za použití přídavných látek podle vynálezu lepší než výsledky, získané za použití různých srovnávacích přídavných látek.

Nadto nejlepší výsledky, pokud se jedná o účinnost přenosu, byly dosaženy za použití ternárních (trojsložkových) přídavných látek podle vynálezu a nejlepší výsledky, pokud se jedná o ukládání jemných částic, byly dosaženy za použití přídavné látky oxid hlinitý/voskovaná silika podle vynálezu, zatímco samotná silika pokrytá voskem jako přídavná látka podle vynálezu poskytla výsledky, které byly téměř tak dobré.

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prášková lakovací směs, v y z n a č u j í c í s e t í m, že začleňuje smísením za sucha voském pokrytou silikovou přídatnou látku v jemně dělené formě.

2. Prášková lakovací směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že silika zahrnuje vysráženou siliku nebo gel kyseliny křemičité.

3. Prášková lakovací směs podle nároku 1 nebo nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vosk zahrnuje živočišný vosk, rostlinný vosk, ropný vosk nebo syntetický vosk.

4. Prášková lakovací směs podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vosk zahrnuje mikrokrytalický vosk.

5. Prášková lakovací směs podle nároku 1 nebo nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vosk obsahuje ester alifatického alkoholu mající alespoň 16 atomů uhlíku s mastnou kyselinou mající alespoň 16 atomů uhlíku.

6. Prášková lakovací směs podle nároku 1 nebo nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vosk obsahuje sůl mastné kyseliny, mající alespoň 16 atomů uhlíku.

7. Prášková lakovací směs podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vosk obsahuje stearát hlinitý.

8. Prášková lakovací směs podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství vosku pokrývajícího siliku je v rozmezí od 2 do 10 % hmotnostních.

9. Prášková lakovací směs podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že množství voskem pokryté silikové přídavné látky se
pohybuje v rozmezí od 0,002 do 2 % hmotnostních vzhledem k celkové
hmotnosti směsi bez přídavné látky, výhodně od 0,02 do 1,5 % hmotn., lépe od
0,04 do 1,0 % hmotn., konkrétněji činí alespoň od 0,2 % hmotn. a zvláště pak
0,3 až 0,7 % hmotn.

10. Prášková lakovací směs podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že rovněž začleňuje jako přídavnou látku (látky),
smísením za sucha, oxid hlinitý, hydroxid hlinitý, nebo oxid hlinitý a hydroxid
hlinitý.

11. Prášková lakovací směs podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že celkový obsah přídavných látek, začleněných smísením za sucha, je v
rozmezí od 0,1 do 5 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti směsi bez
přídavných látek, výhodně od 0,1 do 2 % hmotn., lépe činí nejméně 0,2 %
hmotn., zvláště od 0,2 do 1,5 % hmotn. a konkrétněji 0,3 až 1 % hmotn.

12. Prášková lakovací směs podle nároku 10 nebo nároku 11, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že začleňuje, smísením za sucha, voskem pokrytou
siliku a oxid hlinitý v poměrných hmotnostních podílech od 99:1 do 1:99,
výhodněji od 80:20 do 20:80 a ještě lépe od 70:30 do 30:70.

13. Prášková lakovací směs podle nároku 10 nebo nároku 11, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že začleňuje, smísením za sucha, voskem pokrytou
siliku a hydroxid hlinitý v poměrných hmotnostních podílech od 99:1 do 30:70,
výhodněji od 90:10 do 40:60 a ještě lépe od 80:20 do 50:50.

14. Prášková lakovací směs podle nároku 10 nebo nároku 11, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že začleňuje, smísením za sucha, voskem pokrytou
siliku, oxid hlinitý a hydroxid hlinitý v následujících poměrných
hmotnostních podílech:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃
	1 až 98 %	1 až 98 %	1 až 70 %
výhodně	5 až 50 %	10 až 90 %	1 až 60 %
nejlépe	10 až 30 %	20 až 85 %	1 až 55 %.

16. Prášková lakovací směs podle kteréhokoli z nároků 1 až 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že velikost částic přídavné látky nebo každé z přídavných látek, začleněných smísením za sucha, nepřevyšuje 10 mikrometrů, s výhodou nepřevyšuje 5 mikrometrů, ještě lépe 2 mikrometry a konkrétněji nepřevyšuje 1 mikrometr.

17. Prášková lakovací směs podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že velikost částic přídavné látky nebo každé z přídavných látek, začleněných smísením za sucha, je alespoň 0,1 mikrometru.

18. Prášková lakovací směs podle kteréhokoli z nároků 1 až 17, v y z n a č u j í c í s e t í m , že je systémem termosetu.

19. Prášková lakovací směs podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m , že začleňuje polymer vytvářející film, zvolený z polyesterových pryskyřic s karboxylovými funkčními skupinami, polyesterových pryskyřic s hydroxylovými funkčními skupinami, epoxidových pryskyřic a funkčních akrylových pryskyřic.

20. Prášková lakovací směs podle kteréhokoli z nároků 1 až 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že rozdělení velikosti částic ve směsi je takové, že splňuje jedno či více z následujících kritérií:

- (a) 95-100 % obj. < 50 μm
- (b) 90-100 % obj. < 40 μm
- (c) 45-100 % obj. < 20 μm
- (d) 5-100 % obj. < 10 μm, lépe 10-70 % obj. < 10 μm

- (e) 1- 80 % obj. < 5 μm , lépe 3 - 40 % obj. < 5 μm
- (f) $d(v)_{50}$ v rozmezí 1,3 až 32 μm , lépe 8 až 24 μm , přičemž $d(v)_{50}$ je takovou velikostí částic, pod níž se nalézá 50 % objemových částic ve směsi.

21. Způsob formování laku na povrchu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že směs podle kteréhokoli z nároků 1 až 20 se nanáší na substrát postupem pokrývání práškem, jehož výsledkem je přilnutí částic směsi k substrátu a formování přilnutých částic do spojitého laku alespoň na části substrátu.

22. Lakovaný substrát, v y z n a č u j í c í s e t í m, že byl získán způsobem podle nároku 21.

Zastupuje: