

„EKOLOGICKY ČISTÉ“ BARVY NA VÁNOČNÍ OZDOBY

JIRÍ PŘIDAL^a, KAREL PANUŠ^a, JIRÍ HAVRÁNEK^b
a JAROSLAVA HOVORKOVÁ^b

^aVýzkumný ústav organických syntéz, a.s., 532 18 Pardubice Rybitví, ^bSYNPO, a.s., S.K. Neumanna 1316, 53207 Pardubice

Došlo dne 14.IV.1999

Klíčová slova: barvy na vánoční ozdoby, vodné nátěrové hmoty

Obsah

1. Úvod
2. Rozpouštědlové barvy
3. Vodné disperzní laky Synpocryl 2HP
4. Hodnocení barevnosti
5. Pigmenty pro transparentní laky
6. Vzorkovnice odstínů 1999 a závěr

1. Úvod

Myšlenka na vánoční barvy vznikla při náhodné návštěvě předvánočního trhu, kde několik hezkých malířek předvádělo barvení a malování zářivých skleněných kouliček na vánoční stromky. Kolem stánku byla krásná atmosféra, vánoční, ale s výraznou vůní nitroředidla. Profesionální deformace výzkumného pracovníka se ozvala: vždyť tohle by se dalo dokázat i našimi pigmentovými disperzemi a na vodném základě...

Skoro ano. Netušili jsme ale jak je skoro daleko od ano. Ale dnes už je tu vzorkovnice barev, která má 160 odstínů a strukturálních variací a co je důležité, má za sebou už výrobní zkušenosti. Navíc visačku „Ekologicky šetrný výrobek“.

Základem barev je vodná akrylátová disperze, která vyšla z práce výzkumného kolektivu a.s. SYNPO. Barevnou složku tvoří převážně organické pigmenty z výroby a. s. Synthesia, které byly přizpůsobeny danému úkolu v dílnách Výzkumného ústavu organických syntéz z Rybitví. Podařila se tak tvořivá a neformální spolupráce dvou našich předních pracovišť, zaměřených právě na dané obory aplikované chemie. Třetím článkem v řešitelském řetězci, jehož napojení si nejvíce vážíme, se stali naši skláři, kteří tradičně dovedou přetvářet výsledky šedé chemie krásným technologickým postupem na radost v dětských očích.

2. Rozpouštědlové barvy

Pro vytváření barevných nátěrů na skle se běžně používají barvy, jejichž základem jsou polymerní pojiva, např. nitrocelulosová nebo akrylátová, rozpuštěná v organickém rozpouštědle, např. acetonu, toluenu, xylenu, octanu ethylnatém nebo butylnatém, uhlovodíků benzinového typu nebo alko-

holech. Jako transparentní barevné složky se používají barviva v těchto prostředích rozpustná na pravé roztoky, zpravidla azobarviva a jejich kovokomplexní odvozeniny.

Vlastní barviva jsou velmi často málo stálá, a to jak v daných prostředích rozpouštědel, tak při skladování hotových výrobků, zejména pokud jsou umístěny na světle. Platí to i pro slabé osvětlení výkladních skříní před vánočním slunovratem.

Nevýhodou dosavadních barev je jejich ekologická závadnost. Uvědomíme-li si, že spotřeba barev na vánoční ozdoby překračuje jen v ČR ročně 100 tun rozprostřených do desítek malých a velkých provozoven často nedokonale vybavených ochrannými a regeneračními zařízeními, musíme předpokládat, že významná množství toxických rozpouštědel jsou doslova vydychána zaměstnanými pracovníky a okolní přírodou.

3. Vodné disperzní laky Synpocryl 2HP

Nově vyvinuté vodné nátěrové hmoty pro vánoční ozdoby¹ se skládají ze základní vodné akrylátové nebo styrenakrylátové polymerní pojivové disperze, která má podle potřeby až 40 % plniv a dále aditiva, odpěňovače, koalescenty, zahušňovačidla, rozlivová činidla, matovací a konzervační prostředky, vosky a látky pro úpravu pH.

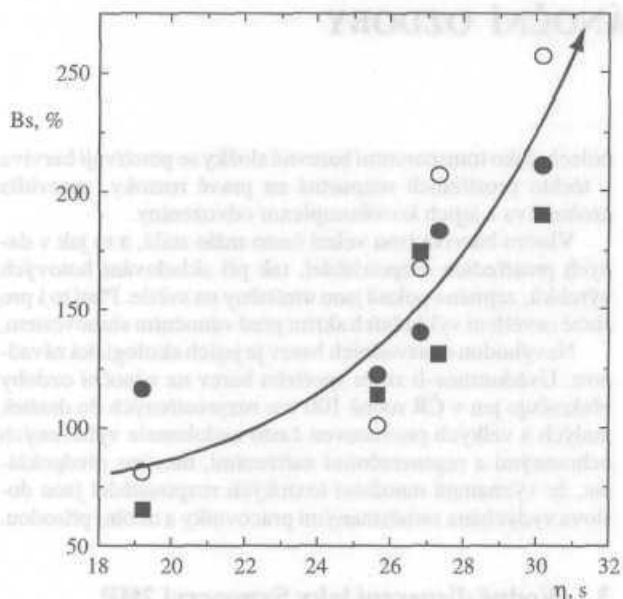
Podstatnou předností nových disperzních barev je použití pigmentů jako nositelů barevnosti. Pigmenty jsou barevně stálější než barviva, jsou nerozpustné a nejedovaté. Pigmenty používané k vybarvení se aplikují ve formě barevných koncentrátů, připravovaných jako vodné disperze mletím s tenzidy.

Laky se aplikují nejčastěji namáčením nebo poléváním. Vytvářejí souvislé, lesklé až matné povrchy, které lze snadno přetírat či zdobit dalšími rozpouštědlovými i vodnými nátěrovými barvami.

Významný přínos nových kompozic je v „ekologické čistotě“. Zcela se odstraní použití toxických rozpouštědel. Vodné prostředí kompozice podstatně zlepšuje pracovní podmínky, neohrožuje lidské zdraví a dále vzhledem k přítomnosti vody významně snižuje riziko požáru.

V porovnání s roztokovými barvami jsou disperzní barvy podstatně složitějším systémem. Aby se dosáhlo kvalitního vybarvení výsledného filmu, bylo třeba vyřešit dobrou snášlivost základní pojivové disperze s disperzí pigmentu při přípravě laku a ve stadiu koalescence pak vytvoření co nejdokonalější nové disperze, tentokrát disperze pigmentu v organické fázi filmotvorné složky.

Výsledný barevný vzhled nátěru je posuzován v tenké vrstvě, na sférickém povrchu a navíc proti zrcadlovému pozadí, vytvořenému vystříbřením vnitřního povrchu vánoční ozdoby. To přináší problém barevných změn při změnách tloušťky vrstvy laku. Tloušťka filmu při aplikaci namáčením je řízena jen volným stékáním barvy po kulovém povrchu a rozhoduje o reprodukovatelnosti vybarvení. Pozorovaná síla vybarvení roste s tloušťkou vrstvy kvadraticky. I když jde o obecný problém transparentních nátěrů, lze v disperzních systémech očekávat jeho výraznější projev. Významné se proto stávají reprodukovatelnost viskozity a teplota zpracování. Zá-



Obr. 1. Závislost barevné síly Bs na viskozitě laku v barvách η ; \circ zlatá, \bullet fialová, \blacksquare modrá

vislost barevné síly na viskozitě laku, naměřená u vybraných základních odstínů, je znázorněna na obrázku 1. Viskozita laku byla měřena za laboratorní teploty jako doba výtoku laku z výtokového pohárku.

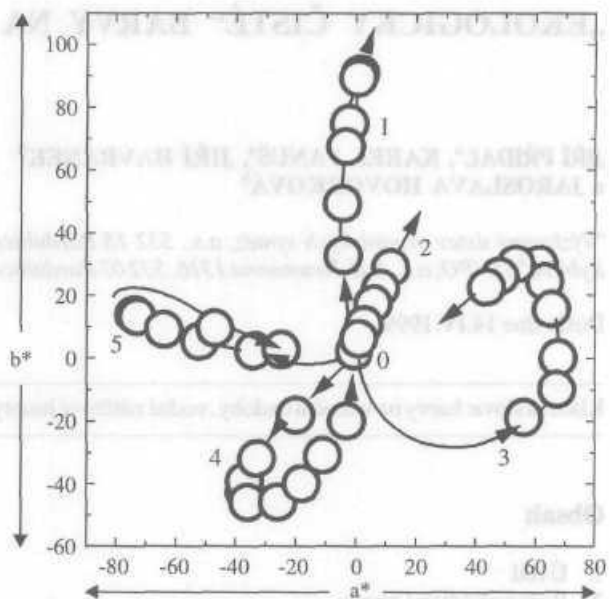
Při koncentračních změnách současně dochází i ke změnám barevného odstínu podle křivek, charakteristických pro použité barvivo (obr. 2).

4. Hodnocení barevnosti

Od začátku práce jsme považovali za nutné opřít výzkum o objektivní měření barevnosti. Hlavním důvodem bylo zajistit reprodukovatelnost vybarvení tak, aby nový nátěrový systém se zárukou splňoval zákaznické požadavky, tedy reprodukovatelnost vybarvení v tolerancích vizuální postřehnutelnosti.

Měřilo se na spektrofotometru Mini-Scan XE fy. Hunter Lab, vybaveném softwarovým programem Universal². Výstupem měření v barevném prostoru CIE LAB jsou souřadnice L^* , a^* , b^* , případně po přepočtu L^* , C^* , H^* .

Ve vizuální interpretaci výstupů z objektivního hodnocení je osa L^* mírou jasu, tedy poměru mezi světlostí a tmavostí. Na ose L^* se projevují přednostně změny barevné vydatnosti, u daného barviva způsobené převážně koncentračními změnami. Osa a^* vyjadřuje poměr mezi barvou červenou (+a) a zelenou (-a), osa b^* poměr mezi žlutou (+b) a modrou (-b). V rovině a^* , b^* jsou po obvodu spektrálně čisté barvy, v počátku souřadnic je bod nepestrosti jako výslednice mísení všech barev. Jeho posun ve směru osy L^* zahrnuje odstíny černobílé stupnice (černá–šedá–bílá). V rovině a^* , b^* jsou v radiálním směru hodnotitelné barevné odstíny, charakterizované vlnovými délkami absorbovaného světla, které jsou dané chemickou podstatou barviv. Tyto barevné odstíny případně vyjadřuje jedním číslem parametr H^* .



Obr. 2. S rostoucí koncentrací pigmentů ve směru šipek se mění odstíny základních vybarvení: 0 - lak bez vybarvení, 1 - žlutý, 2 - zlatooranžový, 3 - červený, 4 - modrý, 5 - zelený

Vzdálenost od bodu nepestrosti vyjadřuje parametr C^*

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

který je mírou barevnosti, spektrální čistoty barvy. Nečistoty nepestrých nebo doplňkových barev způsobují posun směrem k bodu nepestrosti, naopak vysoká chemická čistota a rozpustnost či rozptýlení barviva se projeví zvýšením hodnoty C^* .

Hodnoty C^* a H^* jsou zpravidla využívány pro stanovení odchylek od standardu. Souvisejí spolu vztahem pro celkovou barevnou odchylku AE^* , složenou z odchylek v jasu, v čistotě barvy a v barevném odstínu AE^* :

$$AE^* = [(AL^*)^2 + (AC^*)^2 + (\Delta H^*)^2]^{1/2}$$

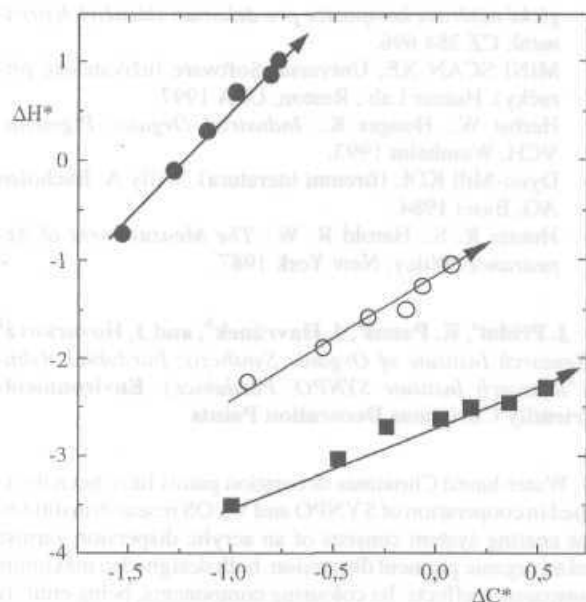
Jednotlivé složky celkové barevné odchylky mají v různých oborech aplikace různou vážnost ve vztahu k celkovému vizuálnímu hodnocení. Nově je proto užíván vztah pro celkovou barevnou odchylku AE (CMC), který přikládá jednotlivým složkám empirické koeficienty⁷. Výpočetní program pak znázorní oblast vizuálně přijatelné barevné odchylky jako průmět tolerančního elipsoidu do roviny barevných odstínů.

V průběhu práce se ukázalo, že objektivní měření výsledného vybarvení je i nejspolehlivější analytickou metodou na hodnocení jakýchkoliv technologických zásahů do přípravy barevného filmu, a to počínaje syntézou vlastní barevné složky až do konečného zaschnutí filmu, případně i hodnocení jeho dlouhodobé stability.

5. Pigmenty pro transparentní laky

Pro použití pigmentů v nátěrových hmotách jsou obecně významné tyto faktory:

- velikost prvotních pigmentových částic,



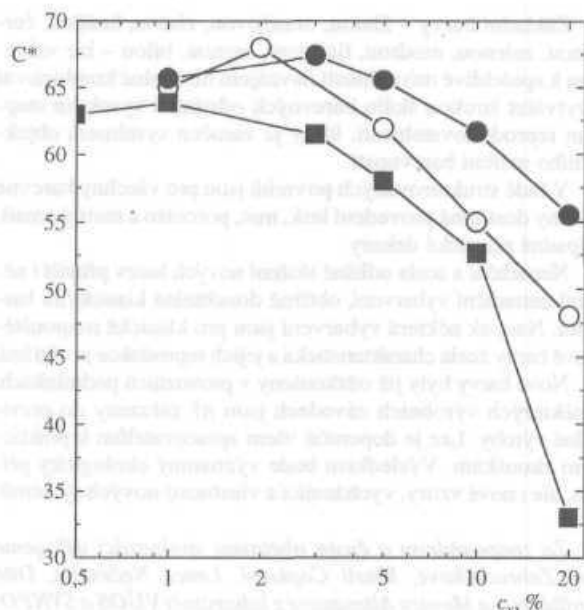
Obr. 3. Závislost barevného odstínu na jemnosti částic a tenzidovém složení (označení bodů viz obr. 1, význam ΔH^* a ΔC^* viz text)

- typ pigmentu a jeho krystalová stavba,
- dispergovatelnost v aplikačním prostředí.

O velikosti a krystalové stavbě pigmentových částic se rozhoduje již při syntéze pigmentu a jeho prvotní krystalizaci z reakční směsi. Další zpracování je pak vedeno buď k řízenému růstu krystalů, zpravidla při přípravě kryvých pigmentů, nebo naopak ke zjemnění částic, má-li se dosáhnout vysoké transparency³.

Pigmentové částice se uplatňují jako miniaturní barevné filtry. Velký počet malých částic zvyšuje absorpci světla příslušných vlnových délek, vede k vyšší barevnosti a barevné vydatnosti. Pigmenty jsou aplikovány ve formě barevných koncentrátů, které se připravují jako vodné disperze jemným mletím pigmentů za přítomnosti pomocných látek. Volbou vhodných tenzidů a optimalizací procesu dispergace se získají tak malé částice pigmentu (velikosti řádu desítek nanometrů), že vykazují při aplikaci ve vodě nebo vodou ředitelné nátěrové hmotě barevný efekt, blízký pravému roztoku rozpustného barviva. Částice pigmentové hmoty o velikosti řádově srovnatelné s polovinou vlnové délky světla mohou působit nežádoucí rozptýl světla, projevující se opalescencí vybarveného nátěrového filmu. Nežádoucím jevem je shlukování pigmentových částic do agregátů. Vznikají tak částice velké, neprůsvitné, které stíní a přispívají šedým odstínem. Současně pak vyšší stupeň aglomerovaných částic umožňuje průchod nefiltrovaného světla. Důsledkem je snížení barevné vydatnosti a čistoty pozorované barvy. Úlohou povrchově aktivních látek, jimiž jsou různou měrou všechny složky nátěrového systému, je této agregaci zabránit nejen ve stadiu mletí pigmentu nebo přípravy nátěrové kompozice, ale i při tvorbě vlastního nátěrového filmu.

Na obrázku 3 je na příkladu disperzního mletí modrého pigmentu (C.I.P.B. 15:1) znázorněn vliv zjemňování částic a vliv tenzidového složení na barevný odstín. Mletí probíhalo na mlýnu Dyno-Mill KDL fy. Willy A. Bachofen, Švýcarsko⁴



Obr. 4. Závislost nejvyšší dosažitelné čistoty barvy C^* na druhu červeného pigmentu a koncentraci vybarvení c_v ; \circ Colour Index Pigment Red 122, \bullet Colour Index Pigment Red 210, \bullet Colour Index Pigment Red 146

skleněnými mlecími tělisky velikosti 0,8-1 mm. Hodnocen byl vývoj barevných vlastností ve výsledném nátěrovém filmu po jednotlivých průchodech mlýnem. Porovnávány byly také obchodní typy polymerních tenzidů. Podle firemních údajů obsahují specializované funkční skupiny vázané na jednu molekulu polymeru, avšak jejich sestava není publikována. Použití pro daný nátěrový systém proto vyžaduje empirickou optimalizaci.

Zjemňování částic vede ve směru šipek k vybarvení vyšší čistoty (+ ΔC^*). Při použití odlišných tenzidů probíhají barevné změny podle paralelních závislostí, ale s odstínovou odchylkou (ΔH^*).

Výběr pigmentů byl proveden z těchto hledisek:

- vysoká stálost na světle,
- vysoká čistota barevného odstínu,
- vytvoření palety, schopné pokrýt co nejširší oblast barevného prostoru.

V oblasti modrých, zelených a fialových odstínů se dobře uplatňují pigmenty ftalocyaninové řady a dioxazinová violeť. U červené a žluté napomohlo výběru z dostupných chinakridonových a azových pigmentů jejich porovnání z hlediska maximálně dosažitelné čistoty odstínu.

Na obrázku 4 je jako příklad znázorněna závislost hodnoty C^* na koncentraci vybarvení disperzemi modravě červených pigmentů, připravenými za stejných mlecích podmínek. U pigmentů P.R. 210 a P.R. 122 se dosáhlo vyšších maximálních hodnot.

7. Vzorkovnice odstínů 1999 a závěr

Současná vzorkovnice laků Synpocryl 2HP obsahuje 160 kombinací barevných odstínů a úprav povrchů, které se neustále doplňují o další vybarvení a módní novinky.

Základní barvy - žlutou, oranžovou, zlatou, hnědou, červenou, zelenou, modrou, fialovou, černou, bílou - lze vzhledem k spolehlivé mísitelnosti navzájem libovolně kombinovat a vytvářet širokou škálu barevných odstínů s vysokým stupněm reprodukovatelnosti, který je zaručen systémem objektivního měření barevnosti.

V řadě strukturovaných povrchů jsou pro všechny barevné odstíny dostupná provedení lesk, mat, porcelán a matný email, případně plastické dekory.

Netradiční a zcela odlišné složení nových barev přináší i některá netradiční vybarvení, obtížně dosažitelná klasickými barvami. Naopak některá vybarvení jsou pro klasické rozpouštědlové barvy zcela charakteristická a jejich reprodukce je obtížná.

Nové barvy byly již odzkoušeny v provozních podmínkách, v některých výrobních závodech jsou již zařazeny do pravidelné výroby. Lze je doporučit všem zpracovatelům k praktickým zkouškám. Výsledkem bude významný ekologický přínos, ale i nové vzory, vycházející z vlastností nových systémů.

Za zodpovědnou a často obětavou spolupráci děkujeme Evě Zahradníkové, Marii Capkové, Lence Nečasné, Diě Hrdličkové a Monice Altmanové z laboratoří VUOS a SYNPO.

LITERATURA

1. Havránek J., Hovorková J., Přidal J., Panuš K.: *Ekolo-*

gické nátěrové kompozice pro dekoraci skleněných předmětů. CZ 284 696.

2. MINI SCAN XE, Universal Software (uživatelské příručky). Hunter Lab., Reston, USA 1997.
3. Herbst W., Hunger K.: *Industrial Organic Pigments.* VCH, Weinheim 1993.
4. Dyno-Mill KDL (firemní literatura). Willy A. Bachofen AG, Basel 1984.
5. Hunter R. S., Harold R. W.: *The Measurement of Appearance.* Wiley, New York 1987.

J. Přidal^a, K. Panuš^a, J. Havránek^b, and J. Hovorková^b
 (^aResearch Institute of Organic Synthesis, Pardubice-Rybitví, ^bResearch Institute SYNPO, Pardubice): **Environment-Friendly Christmas Decoration Paints**

Water-based Christmas decoration paints have been developed in cooperation of SYNPO and VUOS research institutes. The coating system consists of an acrylic dispersion varnish and an organic pigment dispersion, both designed to maximum transparency effects. Its colouring components, being entirely pigment-based, exhibit an excellent colour fastness as compared to systems based on solvent-soluble dyes. Because of no solvent content the system represents a significant improvement in users' working conditions.