



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

248039
(11) (11)

[51] Int. Cl.⁴
C 09 D 5/38
C 09 D 3/80
C 09 D 5/04

[22] Přihlášeno 14 04 81

[21] [PV 2540-83]

[32] [31] [33] Právo přednosti od 14 04 80
[8012199] Velká Británie

[40] Zveřejněno 12 06 86

[45] Vydáno 15 08 88

[72]

Autor vynálezu

BACKHOUSE ALAN JAMES, SLOUGH (Velká Británie)

[73]

Majitel patentu

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, LONDÝN (Velká Británie)

(54) **Základová hmota vhodná pro výrobu několikavrstvého ochranného a/nebo dekoračního povlaku**

1

2

Základová smota vhodná pro výrobu několikavrstvého ochranného a/nebo dekoračního povlaku na povrchu substrátu, zahrnující filmotvornou látku, těkavé kapalně prostředí pro tuto filmotvornou látku a částice pigmentu dispergované v tomto prostředí, která se vyznačuje tím, že systém filmotvorné látky a těkavého kapalně prostředí je tvořen disperzí zesíťovaných mikročástic z akrylových adičních polymerů ve vodném prostředí, které mají průměr v rozmezí od 0,01 do 10 μm , jsou nerozpustné v použitém vodném prostředí a jsou stále vůči hrubé flokulaci, přičemž tato disperze má pseudoplastický nebo thixotropní charakter.

Základová hmota podle vynálezu má význam zejména pro výrobu tzv. metalýz. V tomto případě obsahuje základová hmota kovový pigment, například hliníkové vločky. Jako krycí povlakové hmoty se může použít buď hmoty na rozpouštědlové, nebo vodné bázi. Výsledné povlaky mají stejnou kvalitu povrchu a metalýzového efektu, tzv. „flipu“, jako povlaky vyrobené z povlakových hmot na plně rozpouštědlové bázi.

Vynález se týká základové hmoty použitelné při aplikaci ochranných a dekorativních povlaků na povrchy, zejména na povrch automobilových karosérií.

Zejména v automobilovém průmyslu je dobře známé použití povlakových hmot, obsahujících kokové pigmenty. Tyto tzv. „metalízy“ vykazují různou odrazivost světla v závislosti na úhlu pozorování. Aby se dosáhlo nejvyšší míry tohoto účinku, tzv. „flipu“, je zapotřebí věnovat velkou pozornost složení povlakové hmoty, a to jak filmotvorné pryskyřice, tak kapalného prostředí. Může být obtížné navrhnout jedinou hmotu, která by splňovala shora uvedený požadavek a která by zároveň vykazovala vysoký stupeň lesku po dohotovení, jaký je obvykle u automobilů požadován. Z tohoto důvodu byl jako jeden z postupů navržených pro výrobu metalízových povlaků navržen postup zahrnující aplikaci dvou povlaků.

První povlak, který se aplikuje stříkáním na povrch substrátu je základní povlak obsahující kovový pigment. Tento povlak má takové složení, aby se dosáhlo optimálního flipu. Přes základní povlak se opět stříkáním aplikuje nepigmentovaný vrchní povlak, kterým se dosáhne požadovaného stupně lesku, aniž by se jakkoli modifikovaly charakteristické vlastnosti základního povlaku.

Základním kritériem pro úspěšný dvouvrstvý metalízový systém skládající se ze základní vrstvy a čiré krycí vrstvy je, že povlak základního filmu musí být schopen odolávat rozpouštědlům obsaženým ve hmotě, ze které se vytváří čirý krycí film, při aplikaci krycího povlaku. Je to důležité proto, aby se zabránilo porušení rozdělení kovového pigmentu a tím zhoršení flipu. Je navíc vysoce žádoucí, aby měl základní povlak tuto vlastnost bez toho, že by se musel podrobovat dlouhému intermediárnímu sušení nebo vytvrzování.

U známých systémů základní povlak, čirý povlak, u kterých je jak základová povlaková hmota, tak krycí povlaková hmota na bázi rozpouštědel, se tohoto požadavku ve většině případů dosahuje za použití přísady schopné dodat čerstvě vytvořenému základnímu filmu gelovitý charakter. Jako této přísady se používalo převážně acetobutyrátu celulózy. Přejítím mezi relativně nízkou viskozitou, kterou musí mít základová povlaková hmota ve stříkací pistoli a tímto gelovitým charakterem se napomáhá tím, že kapalně ředidlo obsažené v této hmotě obsahuje těkavé složky, které se přednostně vypaří během cesty ze stříkací pistole na substrát.

S ohledem na snahu zabránit znečišťování atmosféry byl v nedávných letech soustředěn značný zájem na povlakové hmoty, ve kterých se jako ředidla používá místo organických ředidel vody. Pro použití v automobilovém průmyslu byl navržen značný počet takových hmot. Až dosud však nebylo

možno s úspěchem používat hmot na bázi vodných kompozic jako základové hmoty v systémech základních povlaků/čirý povlak. Jedním z faktorů, který má tendenci bránit dosažení tohoto cíle, je fakt, že je nesmírně obtížné regulovaným způsobem efektivně odpařit ředidlo ze základové povlakové hmoty mezi stříkací pistolí a substrátem, s výjimkou velmi nákladné regulace vlhkosti v prostředí, ve kterém se stříkání provádí. Nyní se s překvapením zjistilo, že lze získat uspokojivé povlakové hmoty na vodné bázi založené na vodné disperzi zesíťovaného polymerního mikrogelu.

Předmětem vynálezu je základová hmota vhodná pro výrobu několikavrstvého ochranného a/nebo dekoračního povlaku na povrchu substrátu, zahrnující filmotvornou látku, těkavé kapalně prostředí pro tuto filmotvornou látku a částice pigmentu dispergované v tomto prostředí, vyznačující se tím, že systém filmotvorné látky a těkavého kapalně prostředí zahrnuje disperzi zesíťovaných mikročástic z akrylových adičních polymerů ve vodném prostředí, které mají průměr v rozmezí od 0,01 do 10 μm , jsou nerozpustné v použitém vodném prostředí a jsou stále vůči hrubé flokulaci, přičemž tato disperze má pseudoplastický nebo thixotropní charakter.

Zesíťované polymerní mikročástice mohou být tvořeny různými typy polymeru. Obzvláštní význam mají při tomto použití akrylové adiční polymery odvozené od jednoho nebo více alkylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové, popřípadě jejich směsí s jinými ethylenicky nenasyčenými monomery. Vhodnými estery kyseliny akrylové nebo methakrylové jsou methylmethakrylát, ethylmethakrylát, propylmethakrylát, butylmethakrylát, ethylakrylát, butylakrylát a 2-ethylhexylakrylát. Jako jiné vhodné kopolymerovatelné monomery lze uvést vinylacetát, vinylpropionát, akrylonitril, styren a vinyltoluen. Poněvadž polymer má být zesíťovaný, může se k monomerům, ze kterých se polymer připravuje, přidat menší množství monomeru, který je polyfunkční, vzhledem k polymeraci, například ethylen-glykoldimethakrylátu, allylmethakrylátu nebo divinylbenzenu. Alternativně se k těmto monomerům mohou přidat menší množství dvou dalších monomerů nesoucích dvojice chemických skupin, které se spolu mohou nechat zreagovat buď během polymerace, nebo po ní. Jako příklady takových dvojic vzájemně reaktivních skupin lze uvést epoxyskupinu a karboxyskupinu (například systém glycidylmethakrylát — kyselina methakrylová), anhydridovou skupinu a hydroxyskupinu nebo isokyanátovou skupinu a hydroxyskupinu.

Chemické složení a stupeň zesíťování polymeru mikročástic mohou být takové, že polymer má teplotu přechodu ze skelného do kaučukovitého stavu T_g buď nižší, než

je teplota místnosti, v tomto případě mají částice kaučukovitý charakter, nebo vyšší, než je teplota místnosti, pak jsou částice tvrdé a sklovité.

Jak již bylo uvedeno, je třeba, aby byly polymerní mikročástice dispergovány v základové hmotě ve stavu, který je stálý vůči hrubé flokulaci, tj. ve stavu, kdy i při nízkém obsahu pevných látek obsahuje disperze jen málo agregátů většího počtu částic, pokud vůbec obsahuje nějaké takové agregáty. To však nevylučuje možnost mírného stupně flokulace částic, zejména při vyšším obsahu pevných látek. Tohoto stavu lze dosáhnout například sterickou stabilizací, tj. tím, že se okolo částic vytvoří hradba řetězců jiného polymeru, které jsou solvatovány vodným prostředím povlakové hmoty. Tyto řetězce proto mají rozvinutou konfiguraci. Pod označením „solvatovaný“ se v tomto kontextu rozumí, že by tyto polymerní řetězce byly skutečně rozpustné v uvedeném vodném prostředí, kdyby tvořily nezávislé molekuly. Poněvadž jsou však tyto řetězce na jednom nebo více místech připojeny k mikročásticím, zůstává sterická bariéra permanentně připojena k mikročásticím. Stericky stabilizované polymerní mikročástice se účelně mohou připravovat způsobem disperzní polymerace příslušných monomerů ve vodném prostředí v přítomnosti sterického stabilizátoru. Stabilizátor má amfipatickou povahu, tj. obsahuje v molekule dvě základní polymerní složky s odlišnými vlastnostmi: jednu složku tvoří polymerní řetězec, který je solvatován vodným prostředím a druhou tvoří polymerní řetězec, který tímto prostředím solvatován není a v důsledku toho se zakotví na polymerních mikročásticích, které jsou podle definice nerozpustné ve vodném prostředí. Vhodné postupy disperzní polymerace jsou popsány v publikované britské patentové přihlášce firmy ICI číslo 2 039 497A. Vodné prostředí, ve kterém se polymerace provádí se skládá z vody smíšené s těkavým organickým ko-rozpouštědlem.

Směs vody a ko-rozpouštědla je schopná rozpustit monomery, ze kterých by většina nebo všechny byly v samotné vodě v podstatě nerozpustné. Tyto postupy zahrnují přídatný požadavek, že se má polymerace provádět při teplotě, která je alespoň o 10 stupňů Celsia vyšší, než je teplota sklovatění polymeru, který má vzniknout a dále požadavek, že v žádném okamžiku nemá být v systému přítomna separátní fáze monomeru. Amfipatický sterický stabilizátor se k polymerační směsi může přidat jako předem vytvořená látka, nebo se může vytvořit in situ během polymerace z polymeru, který je rozpustný ve vodném prostředí a který je schopen kopolymerovat s některým z polymerovaných monomerů, nebo který po odštěpení vodíku může podléhat roubované kopolymeraci s některým z polymerovaných monomerů. Stericky stabilizova-

né disperze mikročástic, které se získají těmito postupy jsou velmi vhodné pro výrobu základových hmot používaných podle vynálezu, poněvadž z nich lze oddělit organické ko-rozpouštědlo destilací, aniž by se zhoršila stabilita disperzní fáze, za vzniku produktu, ve kterém je spojitá fáze tvořena výhradně vodou.

Alternativně se může disperze polymerních mikročástic získat vodnou emulzní polymerací vhodných monomerů. V tomto případě se dosahuje stability vůči flokulaci tím, že jsou na částicích přítomny elektricky nabitě látky odvozené od vodorozpustné ionogenní povrchové aktivní látky a/nebo od vodorozpustného ionizovatelného iniciátoru polymerace. Takové polymerační postupy jsou obšírně popsány v literatuře.

Polymerní mikročástice lze dále vyrobit způsobem nevodné disperzní polymerace monomerů, po kterém se výsledný polymer převede do vodného prostředí. Takový postup je popsán v publikované britské patentové přihlášce firmy ICI č. 2 006 229A. V prvním stupni tohoto postupu se vytvoří stericky stabilizované disperze v nevodné kapalině polymeru, který je nerozpustný jak v této nevodné kapalině, tak ve vodě, za použití kteréhokoli z postupů, které jsou pro výrobu takových disperzí známé, ve druhém stupni se v takto získané disperzi polymeru je v přítomnosti sterického stabilizátoru jeden nebo více monomerů, ze kterých může vzniknout druhý polymer, který je sám o sobě rozpustný v požadovaném vodném prostředí při vhodné hodnotě pH a nakonec se výsledné složené polymerní mikročástice převedou z nevodného prostředí do vodného prostředí.

Shora uvedená diskuse je zaměřena na případ, kdy se zesíťované polymerní mikročástice skládají z adičních polymerů, které jsou nejvhodnějším typem polymeru pro tento účel. Je však rovněž možné, aby byly mikročástice vytvořeny z polymeru kondenzačního typu, například z polyestru připraveného z vícemocného alkoholu a vícetylné kyseliny. Vhodnými vícemocnými alkoholy jsou ethylenglykol, propylenglykol, butylenglykol, 1,6-hexylenglykol, neopentylglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, tetraethylenglykol, glycerol, trimethylpropan, trimethylolathan, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, hexantritol, oligomery styrenu a allylalkoholu (například výrobek firmy Monsanto Chemical Company „RJ 100“), kondenzační produkty trimethylolpropanu s ethylenoxidem nebo propylenoxidem (jako jsou obchodně dostupné výrobky označované jako „Niax“ tritoly). Vhodnými polykarboxylovými kyselinami jsou kyselina jantarová (nebo její anhydrid), kyselina adipová, kyselina azelainová, kyselina sebaková, kyselina maleinová (nebo její anhydrid), kyselina fumarová, kyselina mukonová, kyselina itakonová, kyseli-

na ftalová (nebo její anhydrid), kyselina isoftalová, kyselina tereftalová, kyselina trimelitová (nebo její anhydrid) a kyselina pyromelitová (nebo její anhydrid). Zesíťování polykondenzátů se dosahuje tím, že se do výchozí reakční směsi přidají látky s vyšší funkcí než 2, i když v tomto případě může být obtížné zajistit, aby všechny molekuly byly skutečně zesíťovány. Je tomu tak proto, že molekuly vzniklé při polykondenzaci jsou charakteristické širokou distribucí molekulových hmotností ve srovnání s molekulami adičních polymerů.

Metody, které byly uvedeny shora pro výrobu polymerních mikročástic polymerací monomerů adičního typu ve vodném prostředí obvykle nejsou aplikovatelné na monomery kondenzačního typu, poněvadž voda má na kondenzační reakci inhibiční účinek. Mikročástice kondenzačních polymerů lze však snadno vyrobit disperzní polymerací v nevodném prostředí postupy popsány v britských patentech firmy ICI č. 1 373 531, 1 403 794 a 1 419 199. V těchto patentech je uveden i popis výroby zesíťovaných mikročástic. Tyto mikročástice lze pak podrobit v disperzi v nevodném prostředí druhému polymeračnímu stupni, prováděnému postupem popsáným ve zveřejněné britské patentové přihlášce č. 2 006 229A citované shora, po kterém se mikročástice převedou do zvoleného vodného prostředí.

Pod pojmem „vodné prostředí“ se zde rozumí buď samotná voda, nebo voda ve směsi s organickou kapalinou mísitelnou s vodou, jako s methanolem. Vodné prostředí může rovněž obsahovat vodorozpustné látky přidané za účelem nastavení pH základové hmoty, jak je to podrobněji popsáno dále.

Pigmentové částice, které jsou podle shora uvedené definice dispergovány ve vodném prostředí základové hmoty mohou mít velikost v rozmezí od 1 do 50 μm a může se jednat o jakékoli pigmenty běžně používané v povlakových hmotách pro povrchovou úpravu substrátů, jako jsou anorganické pigmenty, například oxid titaničitý, oxid železitý, oxid chromitý, chroman olovnatý a saze, organické pigmenty, například ftalocyaninová modř a ftalocyaninová zeleň, karbazolová violeť, anthrapyrimidinová žluť, ftavanthronová žluť, isoindolinová žluť, indathronová modř, chinakridonová violeť a perylenové červeně. Pro účely vynálezu se pod pojem pigment zahrnují rovněž běžná plniva a nastavovadla, jako je mastek nebo kaolin.

Vynález má obzvláštní význam v případě základových hmot, obsahujících jako pigment kovové vločky, kterých se používá pro výrobu zářivě kovových povlaků, tzv. metalýz, hlavně na povrchu autokarosérií. Vhodnými kovovými pigmenty jsou zejména hliníkové vločky a vločky z měďeného bronzu. Vynález však nabízí výhody i při lakování na stálé odstíny, jak je to podrobně

uvedeno dále. Obecně lze do základových hmot přidat pigmenty jakéhokoli druhu v množství od 2 do 100 %, vztaženo na celkovou hmotnost hmoty. Používá-li se pigmentace kovovými pigmenty, je jejich množství přednostně v rozmezí od 5 do 30 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost hmoty.

Tyto pigmenty, ať již jsou kovové nebo jiné, se mohou vmístit do základových hmot za použití známých dispergátorů pro pigmenty, které se hodí pro použití ve vodných systémech.

Přítomnost zesíťovaných polymerních mikročástic v základové povlakové hmotě uděluje filmu z této hmoty požadovanou schopnost vydržet následující aplikaci krycí povlakové hmoty, aniž by došlo k porušení filmu nebo pigmentace, zejména pigmentace kovovými pigmenty. Bez použití těchto mikročástic nelze vyrobit vyhovující systém základová hmota/čirý povlak.

Kromě této základní vlastnosti je rovněž žádoucí, aby měla disperze nerozpustných mikročástic pseudoplastický nebo thixotropický charakter. Tím se rozumí, že zdánlivá viskozita disperze je různá podle stupně stříhového namáhání, jakému je disperze vystavena, zejména, že zdánlivá viskozita za podmínek nízkého stříhového namáhání je vyšší než při vysokém stříhovém namáhání. Změna viskozity, ke které dojde při změně aplikovaného stříhového namáhání může být okamžitá nebo může vyžadovat konečný časový interval, který je však nicméně v rozmezí času viskozitního měření. Důvod, proč se vyžaduje, aby měla disperze, na jejíž bázi je základová hmota založena, tento charakter, je nejzřejmější na případu, kdy hmota obsahuje jako pigment kovové vločky. V takovém případě je žádoucí, aby celková koncentrace přítomných netěkavých pevných látek byla poměrně malá. Tím je možno po aplikaci na substrát a během sušení dosáhnout značného smrštění základního filmu, což má za následek správnou orientaci kovových vloček a dosažení optimálního flip-účinku. Když se však má základová hmota nanášet na substrát stříkáním, je potřeba, aby měla dostatečně nízkou viskozitu zaručující účinné rozprášení v stříkací pistoli. Přitom však jakmile hmota dopadne na substrát, má být její viskozita dostatečně vysoká, aby nedocházelo k jejímu stékání, tvorbě záclon nebo nerovnoměrnému rozdělení a nerovnoměrné orientaci kovových vloček i přes to, že ztráta vody a jiných rozpouštědel odpařením mezi stříkací pistolí a substrátem je jen nízká (v důsledku vysoké vlhkosti okolí).

Tyto pseudoplastické vlastnosti se často dokumentují uváděním hodnot zdánlivé viskozity η_a v Pa.s při zvolené rychlosti stříhového namáhání $D[s^{-1}]$. V případě základových hmot s kovovými pigmenty používaných podle vynálezu, má být tato hodnota

ta η_a při obsahu netěkavých pevných látek pod 30 % hmotnostních, přednostně nižší než 0,05 Pa.s při rychlosti stříhového namáhání $D = 10\,000\text{ s}^{-1}$ s více než 2 Pa.s při hodnotě $D = 1\text{ s}^{-1}$. Ještě výhodnější je, když má základová hmota hodnotu η_a nižší než 0,025 Pa.s při $D = 10\,000\text{ s}^{-1}$ a více než 4 Pa.s při $D = 1,0\text{ s}^{-1}$. V případě základových hmot vybarvených na trvalé odstíny pomocí pigmentů jiných než jsou kovové vločky je přednostní hodnota η_a , opět při obsahu pevných látek pod 30 % nižší než 0,1 Pa.s při $D = 10\,000\text{ s}^{-1}$ a více než 1,0 Pa.s při $D = 1,0\text{ s}^{-1}$. Je však v povaze pseudoplastického nebo thioxotropického chování, že je nelze plně a přesně definovat několika zvolenými daty viskozita/stříhové napětí. Mnoho závisí na skutečně použité metodě měření viskozity. Shora uvedené hodnoty proto nelze považovat za přesné hranice, které je třeba dodržovat, aby se dosáhlo vhodných účinků podle vynálezu. Jedná se spíše o přibližné vodítko a odborník v tomto oboru může pomocí jednoduchých praktických zkoušek snadno určit, zda určitá disperze nebo z ní vyrobená základová hmota má dostatečný stupeň pseudoplasticity nebo thioxotropie.

Existují různé způsoby, kterými lze základové disperzi propůjčit pseudoplastický nebo thioxotropický charakter. V některých případech nejsou zapotřebí žádná speciální opatření. Tak tomu může být například v tom případě, kdy byly mikročástice připraveny shora uvedeným postupem popsaným v publikované britské patentové přihlášce číslo 2 006 229A. Při tomto postupu se nejprve vyrobí vlastní polymerní mikročástice disperzní polymerací vhodných monomerů v nevodném prostředí a pak se provede polymerace dalších monomerů, kterou se vyrobí druhý v podstatě nezesíťovaný polymer, který má hydrofilní charakter, což znamená, že je při vhodném pH inherentně rozpustný ve vodném prostředí, ve kterém má být výsledná disperze vytvořena.

Ve skutečnosti se však ve všechen druhý polymer rozpustí ve vodném prostředí, když se produkt získaný dvoustupňovou polymerací v nevodném prostředí do vodného prostředí převede. Značná část druhého polymeru zůstane asociována s polymerními mikročásticemi a mikročástice jsou tím stabilizovány v disperzi ve vodném prostředí. Tento asociovaný polymer může současně vodné disperzi dodávat pseudoplastické nebo thioxotropické vlastnosti. Dalšími monomery, které se hodí pro druhý stupeň polymerace jsou například hydroxyalkylestery kyseliny akrylové nebo methakrylové, monoester kyseliny akrylové nebo methakrylové a polyglykolu, jako polyethylenglykolu, monovinylether takového polyglykolu, nebo vinylpyrrolidon, popřípadě ve směsi s menšími množstvími nehydrofilních monomerů, jako je methylmethakrylát, butylakrylát, vinylacetát nebo styren.

Alternativně nebo přídavně se požadované rozpustnosti ve vodném prostředí může dosáhnout tím, že se jako hlavní monomerní složky použije esteru akrylového typu obsahujícího zásadité skupiny, například dimethylaminoethylmethakrylátu nebo diethylaminoethylmethakrylátu. Tyto skupiny se pak převedou na solné skupiny reakcí s vhodnou kyselinou, například kyselinou mléčnou, rozpuštěnou ve vodném prostředí. Druhý polymer může být dále odvozen od komonomerů obsahujících podstatné množství polymerovatelné karboxylové kyseliny, jako kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové, a v tom případě může být tento polymer rozpustný ve vodném prostředí obsahujícím rozpuštěnou bázi, jako dimethylaminoethanol. Obecně může tedy mít druhý polymer neiontový, aniontový nebo kationtový charakter.

V případě, že byly polymerní mikročástice vyrobeny známým postupem vodné emulzní polymerace může se druhý polymer inherentně rozpustný ve vodě vyrobit další polymerací ve stejném vodném prostředí a v přítomnosti mikročástic. Jako monomerů se přitom používá monomerů schopných poskytnout polymer, který obsahuje kyselé solitvorné skupiny, které mohou polymeru propůjčit rozpustnost ve vodě. Vhodnými monomery jsou tedy polymerovatelné karboxylové kyseliny, jako je kyselina akrylová nebo methakrylová, popřípadě spolu s menšími podíly nehydrofilních monomerů, jako je methylmethakrylát a rovněž hydrofilních monomerů, které poskytují ve vodě nerozpustné homopolymery, například hydroxyethylmethakrylátu s hydroxypropylmethakrylátu.

V případě, že byly polymerní mikročástice vyrobeny postupem disperzní polymerace ve vodném prostředí popsaným ve shora citované publikované britské přihlášce číslo 2 039 497A, může se druhý ve vodě rozpustný polymer účelně vytvořit další polymerací ve stejném prostředí. Vhodnými monomery jsou přitom monomery uvedené v předcházejícím odstavci a rovněž bazické monomery, jako je dimethylaminoethylmethakrylát, ze kterých mohou vzniknout vodorozpustné soli.

Ne všechny ve vodě rozpustné polymery vyrobené in situ v přítomnosti mikročástic kteroukoli ze shora popsaných metod mohou základovým povlakovým hmotám dodat požadované pseudoplastické vlastnosti. Ke vhodnému složení polymeru lze dospět jednoduchým zkoušením, při kterém se například měří viskozita při zvolených rychlostech stříhového namáhání, nebo při kterém se hmoty skutečně aplikují na substrát.

Místo toho, aby se vhodný ve vodě rozpustný polymer připravoval in situ, může se tento polymer přidat jako předem vytvořená separátní složka k vodné disperzi mikročástic. Vhodné jsou takové polymery, kte-

ré po rozpuštění ve vodném prostředí i při nízké koncentraci, způsobují značné zvýšení viskozity hmoty. Tak například se může přidat jedno nebo více zahušťovadel, která jsou dobře známá a kterých se používá v povlakových hmotách na bázi vodných polymerních latexů. Ne všechna zahušťovadla se však hodí k tomuto účelu, poněvadž některá z nich nejsou schopna dodat potřebné pseudoplastické vlastnosti hmotám, ke kterým jsou přidány. Na druhé straně některá zahušťovadla, která, když jsou sama rozpuštěna ve vodném prostředí tyto vlastnosti nemají, mohou tyto vlastnosti dodat disperzi mikročástic, prostřednictvím interakcí mezi nimi a mikročásticemi (například prostřednictvím vodíkových můstků nebo interakcí polárních skupin). Jedním z obchodně dostupných zahušťovadel, které se projevilo jako velmi vhodné je „Acrysol“ ASE 60 (Rohm and Hass).

Ze shora uvedeného sice vyplývá, že jakýkoli inherentně vodorozpustný polymer, který je asociován s polymerními částicemi, nebo který je přidán k disperzi mikročástic za účelem dodání pseudoplastických nebo thioxotropických vlastností disperzi, musí být svou povahou nezesíťovaný; takový polymer však může být nicméně, je-li to žádoucí, polymer síťovatelného typu. To znamená, že může obsahovat chemicky reaktivní skupiny, prostřednictvím kterých může být zesíťován do aplikaci základové hmoty s přednostně též krycí povlakové hmoty. Síťování může popřípadě probíhat za pomoci přidaného síťovadla. Polymer tedy může obsahovat, jak již bylo ukázáno, hydroxylové nebo karboxylové skupiny odvozené od monomerů nesoucích tyto skupiny a těchto skupin lze využít k následnému zesíťování za použití aminopryskyřice, například methylovaného melaminoformaldehydového kondenzátu, který je rozpustný ve vodném prostředí.

Z uvedeného popisu vyplývá, že základová povlaková hmota se může skládat výhradně z polymerních mikročástic, částic pigmentu, vodného prostředí, ve kterém jsou obě skupiny částic dispergovány a inherentně vodorozpustného polymeru, který uděluje hmotě pseudoplastické vlastnosti. Je tomu sice tak, ale mnohem výhodnější je, když hmota obsahuje rovněž filmotvorný polymer, který je rozpustný ve vodném prostředí. Přítomnost filmotvorného polymeru zajistí, že po aplikaci základové hmoty na substrát a vypaření vodného prostředí je na substrátu přítomna látka, která může koaleskovat a vyplnit dutiny mezi mikročásticemi, za vzniku koherentního dostatečně integrovaného filmu ve druhém stupni způsobu podle vynálezu. Tuto funkci může ve skutečnosti splňovat část inherentně vodorozpustného polymeru, který je ve hmotě přítomen proto, aby jí dodal pseudoplastické nebo thioxotropické vlastnosti. S ohledem na to, že množství takového poly-

meru potřebné k tomuto účelu je obvykle nízké může být vhodné doplnit jej jednou nebo více jinými ve vodě rozpustnými filmotvornými látkami, které se ke hmotě přidají. Tyto látky mohou být popřípadě chemicky reaktivní vůči již přítomným složkám. Hmota tedy může obsahovat oligomerní látky, které lze po aplikaci hmoty převést na vysokomolekulární produkty, ale které samy o sobě významně nepřispívají k viskozitě hmoty před aplikací. Jako příklady těchto látek lze uvést dioly s nízkou těkavostí jako je 2-ethyl-1,3-hexandiol, nízkomolekulární propylenglykoly, nízkomolekulární adukty ethylenoxidu s dvojnásobnými nebo trojnásobnými alkoholy, jako neopentylglykolem, bisfenolem A, cyklohexandimethanolem, glycerolem a trimethylolpropanem, β -hydroxyalkylamidy, jako N,N,N',N'-tetrakis-(β -hydroxyethyl)adipamid a cyklické amidy a estery, jako je ϵ -kaprolaktam a ϵ -kaprolakton. Pokud tyto látky nejsou dost rozpustné v čisté vodě, měly by být rozpustné ve vodném prostředí, obsahujícím vodu spolu s organickou kapalinou, která je mísitelná s vodou. Každou z těchto oligomerních látek lze převést na vysokomolekulární polymer po aplikaci základové hmoty na substrát, a to tak, že se jejich hydroxylové skupiny nebo jiné reaktivní skupiny využijí k tvorbě spojovacích vazeb za použití polyfunkčního reakčního činidla, které je ve hmotě rovněž přítomno. K tomuto účelu se hodí zejména aminopryskyřice rozpustné ve vodném prostředí hmoty, zejména melaminoformaldehydové kondenzáty, jako jsou hexa(alkoxymethyl)melaminy a jejich nízkomolekulární kondenzáty.

Místo toho, aby základová povlaková hmota obsahovala složky, ze kterých se po její aplikaci na substrát vytvoří filmotvorný polymer, může obsahovat předem vytvořený ve vodě rozpustný akrylový polymer, který hmotě neuděluje pseudoplastické vlastnosti nebo může obsahovat v disperzi částice nezesíťovaného polymeru, které jsou stabilizovány podobným způsobem, jako přítomné zesíťované mikročástice. Každá z těchto alternativních složek může popřípadě obsahovat funkční skupiny, jako hydroxyskupiny, prostřednictvím kterých může být po aplikaci hmoty na substrát zesíťována za použití síťovadla, například aminopryskyřice.

Vzájemné poměry množství různých složek základové hmoty mohou kolísat v širokých mezích a optimální poměry každého individuálního systému se často nejlépe určí experimentálně, ale nicméně lze uvést některé obecné zásady, které mohou sloužit jako vodítko. V úvahu je třeba vzít zejména fakt, že když je množství polymerních mikročástic příliš vysoké v poměru k ostatním filmotvorným látkám přítomným ve hmotě, neobsahuje hmota dostatečné množství látky pro vyplnění mezer mezi mikro-

částicemi. V takovém případě má po následující aplikaci čirého povlaku krycí povlaková hmota tendenci klesat (propadat se) do mezer základního filmu, což má za následek ztrátu lesku. Když je na druhé straně obsah mikročástic příliš nízký, nemusí částice dodat základnímu filmu požadovaný stupeň odolnosti proti napadení rozpouštědlem obsaženým v čiré krycí povlakové hmotě. V určitém rozsahu lze nižší množství mikročástic kompenzovat v tomto směru tím, že se základní film nechá déle zasychat před aplikací čiré krycí vrstvy, ale tím se zmenšuje jedna z hlavních výhod, které se mají získat při způsobu podle vynálezu. Uspokojivý obsah mikročástic je obvykle v rozmezí od 5 do 80 % hmot., vztaženo na celkový obsah netěkavých látek v základové hmotě.

Optimální obsah mikročástic však do určité míry závisí na tom, zda je pigment přítomný v základové hmotě kovový nebo nekovový. U hmot obsahujících kovové pigmenty, je přednostní rozmezí obsahu mikročástic 40 až 75 % hmot., vztaženo na shora uvedený základ. Za použití běžných stálóbarevných pigmentů je přednostní rozmezí obsahu mikročástic poněkud nižší, tj. 10 až 50 % hmot., vztaženo na shora uvedený základ, poněvadž pro dosažení vhodné neprůhlednosti při dostatečně malé tloušťce filmu je zapotřebí obvykle použít vyšších množství těchto pigmentů. Snížením množství mikročástic se lze vyhnout příliš vysokému objemovému zlomku celkového množství dispergovaných látek, který by mohl mít za následek vznik porézního základního filmu. Při aplikaci krycího průhledného povlaku na takový porézní film by mohlo docházet k zatékání (vsakování) krycí povlakové hmoty do základního povlaku, které má za následek špatný lesk krycího filmu.

Pokud se týče zahušťovadla nebo druhého polymeru, který dodává hmotě pseudoplastické vlastnosti, může se jako vodítko obecně konstatovat, že jejich množství v základní hmotě může kolísat v rozmezí od 0,3 do 50 % hmot., vztaženo na celkový obsah netěkavých látek ve hmotě. Množství jiných filmotvorných látek přítomných ve hmotě může být v rozmezí od 0 do 30 % hmot. a když je přítomno síťovadlo, jako aminokrykyřice, jeho množství může rovněž být až 30 % hmot., vztaženo na celkový obsah netěkavých látek v základové hmotě. Základová hmota může kromě toho popřípadě obsahovat katalyzátor zesíťování, které má proběhnout po aplikaci hmoty na substrát. Tímto katalyzátorem může být ve vodě rozpustná kyselá sloučenina, jako kyselina p-toluensulfonová, kyselina orthofosforečná, kyselina maleinová nebo jiná silná karboxylová kyselina, jako například kyselina tetrachlorftalová. Místo kyseliny se může použít též za tepla nestálé soli takové kyseliny s těkavým aminem.

Základové povlakové hmoty podle vyná-

lezu se hodí pro použití při způsobu výroby několikavrstvého ochranného a/nebo dekorativního povlaku na povrchu substrátu, který je předmětem čs. patentu č. 226 427. Podrobnosti vztahující se k aplikaci základové hmoty na substrát a dalšímu zpracování naneseného filmu jsou uvedeny v tomto patentu.

Vzhledem k tomu, že základové hmoty podle vynálezu jsou hmotami na vodné bázi, mají výhodu v tom, že odstraňují nebo značně snižují nevýhody spojené se znečišťováním atmosféry, které jsou vlastní hmotám na rozpouštědlové bázi. Jejich hlavní význam spočívá v tom, že pro jejich zasychání postačuje krátká doba po aplikaci na substrát a přesto se dosáhne toho, že při nanášení krycího povlaku na základní film nevzniká žádná tendence k mísení základního povlaku s krycím povlakem nebo k rozpouštění základního filmu krycím povlakem. Pokud se základových hmot podle vynálezu používá při výrobě tzv. metalýz, dosáhne se těchto výhod, aniž by byla obětována dobrá orientace kovových pigmentů. V případě tzv. trvalých odstínů podléhá základní film v mnohem menším rozsahu efektu označovanému jako „puchýřkování“ ve srovnání s povlaky na vodné bázi, které neobsahují polymerní mikročástice.

Vynález je blíže objasněn následujícími příklady, ve kterých jsou díly a procenta vždy míněny jako díly a procenta hmotnostní. Příklady mají pouze ilustrativní charakter, ale rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. Hodnoty zdánlivé viskozity η_a základních hmot byly v příkladech určovány za použití dvou různých přístrojů. Hodnoty η_a při rychlosti stříhového namáhání $10\,000\text{ s}^{-1}$ byly měřeny za použití viskozimetru s kuzelem a destičkou modifikovaného tak, aby s ním bylo možno měřit viskozitu v rozsahu od 0 do $0,2\text{ Pa} \cdot \text{s}$ při uvedené rychlosti stříhového namáhání. Tento přístroj je popsán v Journal of the Oil and Colour Chemists' Association, červenec 1966, v článku od C. H. Monka a vyrábí ho firma Research Equipment (London) Limited.

Hodnoty η_a při rychlosti stříhového namáhání $1,0\text{ s}^{-1}$ byly měřeny za použití viskozimetru se soustředným válcem, „Theomat 30“ s „A“ pohárkem a závažím. Každý vzorek byl podroben rychlosti stříhového namáhání 660 s^{-1} , dokud nebylo dosaženo konstantní hodnoty napětí ve stříhu a ihned nato byla rychlost stříhového namáhání změněna na $1,0\text{ s}^{-1}$, bylo změřeno napětí ve stříhu a z těchto dat byla vypočtena viskozita. Zařízení „Rheomat 30“ vyrábí firma Contraves AG v Zurichu.

Příklad 1

A.

Příprava disperze polymerních mikročástic v alifatickém uhlovodíku

Do reaktoru, vybaveného míchadlem, tep-
loměrem, zpětným chladičem a zařízením
pro dávkování monomeru do vraceného des-
tilátu, se předloží 35,429 dílu heptanu. Hep-
tan se zahřeje k varu pod zpětným chladi-
čem (95 až 96 °C) a přidá se směs násled-
ujících složek:

methylemethakrylát	5,425 dílu
azodiisobutyronitril	0,420 dílu
roubovaný kopolymer jako stabilizátor (33% roztok popsany dále)	1,984 dílu

Obsah reaktoru se 30 minut udržuje při
teplotě refluxu, aby vznikla „násoková“ dis-
perze polymeru a pak se začne do vrace-
ného destilátu přidávat následující směs
složek. Směs se přidává stálou rychlostí po
dobu 3 hodin.

methylemethakrylát	25,000 dílu
allylmethakrylát	0,775 dílu
azodiisobutyronitril	0,338 dílu
roubovaný kopolymer jako sta- bilizátor (33% roztok popsany dále)	5,316 dílu

Po skončení dávkování se obsah reaktoru
další hodinu udržuje při teplotě refluxu,
přidá se 12,874 dílu heptanu a směs se zno-
vu zahřeje na refluxní teplotu. Do vracené-
ho destilátu se po dobu 1 hodiny stálou
rychlostí uvádí předem vytvořená směs to-
hoto složení:

methylemethakrylát	3,883 dílu
butylakrylát	3,066 dílu
hydroxyethylakrylát	2,044 dílu
kyselina akrylová	1,226 dílu
azodiisobutyronitril	0,071 dílu
roubovaný kopolymer jako stabili- zátor (33% roztok popsany dále)	2,149 dílu

Po přidání celého množství této směsi se
reakční směs udržuje ještě 1 hodinu při tep-
lotě refluxu. Získá se stálá disperze zesí-
ťovaných polymerních mikročástic, která
má celkový obsah netěkavých pevných lá-
tek 43,5 až 44,5 % a obsah netěkavých pev-
ných látek nerozpustných v žádném polár-
ním rozpouštědle (tzv. obsah gelu) 34,5 až
35 %.

Roubovaný kopolymerní stabilizátor po-
užitý při shora uvedeném postupu se při-
praví takto: 12-hydroxystearová kyselina se
autokondenzuje do hodnoty kyselosti asi 31
až 34 mg KOH/g (což odpovídá molekulové
hmotnosti 1 650 až 1 800) a pak se ne-
chá reagovat s ekvivalentním množstvím
glycidylmethakrylátu. Výsledný nenasyce-
ný ester se kopolymeruje v hmotnostním
poměru 2:1 se směsí methylemethakrylátu
a kyseliny akrylové v hmotnostním poměru
95:5. Kopolymeru se použije ve formě 33%
roztoku ve směsi ethylacetátu (11,60 %),

toluenu (14,44 %), alifatického uhlovodí-
ku o teplotě varu 98 až 122 °C (61,29 %) a
alifatického uhlovodíku o teplotě varu
138 až 165 °C (12,67 %).

B.

Převedení polymerních mikročástic do dis-
perze ve vodném prostředí

Do reaktoru vybaveného míchadlem, tep-
loměrem a zařízením pro odstraňování tě-
kavého rozpouštědla destilací se uvede

demineralizovaná voda	72,308 dílu
butoxyethanol	10,332 dílu
dimethylaminoethanol	0,529 dílu

Obsah reaktoru se zahřeje na 100 °C a do
reaktoru se začne uvádět 46,497 dílu dis-
perze mikročástic ze stupně A takovou rych-
lostí, aby se heptan obsažený v disperzi od-
straňoval destilací, aniž by se významně
koncentroval v reaktoru. Doba potřebná pro
tuto operaci je asi 2 hodiny. Přitom se od-
dělí 29 až 30 dílů destilátu skládajícího se
hlavně z heptanu a určitého množství vo-
dy.

Jako produkt se získá stálá vodná disper-
ze polymerních mikročástic, která má ob-
sah netěkavých pevných látek 20 až 22 %
a pH 7,2 až 7,5.

C.

Příprava koncentráту hliníkového pigmen-
tu

Do míchané mísicí nádoby se uvede

hliníková pasta (obsah kovu 65 %)	5,8 dílu
butoxyethanol	2,9 dílu

Složky se spolu míchají po dobu 15 mi-
nut, pak se stálou rychlostí po dobu 30 mi-
nut přidává 2,9 dílu butoxyethanolu a směs
se pak dále míchá po dobu 1 hodiny. Pak
se přidá 4,84 dílu hexamethoxymethylmela-
minu, v míchání se pokračuje další hodinu,
dále se přidá 1,93 dílu hexamethoxymethyl-
melaminu a 0,97 dílu butoxyethanolu a směs
se ještě hodinu míchá.

D.

Příprava základové povlakové hmoty

Po dobu 1 hodiny se spolu míchají ná-
sledující složky

hliníkový koncentrát ze stupně C	19,34 dílu
disperze mikročástic ze stupně B	79,61 dílu
hexamethoxymethylmelamin	0,46 dílu
dimethylaminoethanolová sůl	
kyseliny p-toluensulfonové, 10%	
roztok v demineralizované vodě	3,47 dílu

Takto získaná základová hmota má tyto vlastnosti:

Obsah pevných látek:
27,2 %

Zdánlivá viskozita η_a :
0,35 Pa.s při rychlosti stříhového namáhání $D = 1 \text{ s}^{-1}$

$\sim 0,006 \text{ Pa.s}$ při rychlosti stříhového namáhání $D = 10\,000 \text{ s}^{-1}$

E.

Příprava akrylového polymeru pro čirou krycí vrstvu

Do reaktoru vybaveného míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem se uvede

xylen	22,260 dílu
aromatický uhlovodík o teplotě varu 190 až 210 °C	10 000 dílu

Směs se zahřeje na teplotu zpětného toku (142 až 146 °C) a v průběhu 3 hodin se k ní přidá předem vytvořená směs tohoto složení:

styren	21,49 dílu
ethylakrylát	4,51 dílu
2-ethylhexylakrylát	13,75 dílu
hydroxyethylakrylát	10,05 dílu
kyselina akrylová	0,49 dílu
kumenhydroperoxid	1,41 dílu

Reakční složky se udržují při teplotě refluxu další 2 hodiny a pak se přidá

isobutylalkohol	12,72 dílu
xylen	3,32 dílu

Získá se čirý roztok polymeru, který má obsah pevných látek 50 %.

F.

Příprava čiré krycí povlakové hmoty na rozpouštědlové bázi

Smísí se spolu tyto složky:

roztok polymeru ze stupně E	53,3 dílu
butylová melaminformaldehydová pryskyřice ve formě 67% roztoku v butanolu	26,5 dílu
dipenten	5,0 dílu
polymer zlepšující tokové vlastnosti ve formě 10% roztoku v xylenu	0,1 dílu
isobutylalkohol	2,0 dílu
xylen	13,1 dílu

Získá se čirý roztok s obsahem pevných látek 44,4 %. Jeho viskozita je 40 s (britská norma pohárek B4 při 25 °C).

G.

Aplikace základové povlakové hmoty a čiré krycí povlakové hmoty na substrát

Kovová deska se opatří vrstvou podkladové hmoty (primer), pak vyrovnávacím povlakem, pak se stříkáním aplikují dva povlaky základové hmoty obsahující kovový pigment popsané ve stupni D (hmoty se používají bez dalšího ředění) při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti 39 %. Mezi oběma nanášeními se nechá první povlak 2 minuty zasychat. Rychlost přívodu hmoty do stříkací pistole je 400 ml/min.

Po nanesení druhého povlaku základní hmoty se deska ofukuje při 25 °C vzduchem a pak se na ni nanesou dva povlaky čiré krycí hmoty popsané ve stupni F. (Čirá krycí povlaková hmota se před aplikací zředí xylenem na viskozitu 45 a podle britské normy za použití pohárku B 3 při 25 °C.) Druhý krycí povlak se nanáší na vlhký první povlak; mezi oběma nanášeními se nechá první povlak zasychat jen 2 minuty. Po závěrečném třiminutovém zasychání se deska 30 minut vypaluje při 125 až 130 °C.

Výsledný stříbřitý povlak kovového vzhledu má výborný „flip“, orientace pigmentu je dobrá a povlak se na vzhled vyrovná povlakům s nejvyšším stupněm flipu, vyrobeným za použití povlakových systémů plně na rozpouštědlové bázi. Lesk a adheze mezi povlaky je dobrá a nedochází k žádnému zatékání (propadání) čiré povlakové hmoty do základního povlaku.

Příklad 2

Kovová deska se opatří vrstvou podkladové hmoty (primer), pak vyrovnávacím povlakem, pak se stříkáním aplikují dva povlaky základové hmoty obsahující kovový pigment popsané ve stupni D příkladu 1 (hmoty se používá bez dalšího ředění) při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 58 %. Mezi oběma nanášeními se nechá první povlak 2 minuty zasychat. Rychlost přívodu hmoty do stříkací pistole je 400 ml/min.

Po nanesení druhého povlaku základové hmoty se deska 10 minut suší při 35 až 42 stupních Celsia a pak se na ni nanesou dva povlaky čiré krycí hmoty popsané ve stupni F příkladu 1. (Čirá krycí povlaková hmota se před aplikací zředí xylenem na viskozitu 45 s podle britské normy za použití pohárku B 3 při 25 °C.) Druhý krycí povlak se nanáší na vlhký první povlak; mezi oběma nanášeními se nechá první povlak zasychat jen 2 minuty. Po závěrečném třiminutovém zasychání se deska 30 minut vypaluje při 125 až 130 °C.

Takto získaný povlak má stejně výborné vlastnosti jako povlak popsaný v příkladu 1.

Příklad 3

A.

Příprava vodné disperze polymerních mikročastic

Připraví se tyto směsi látek:

(1) směs monomerů

methylemethakrylát	18,350 dílu
allylmetakrylát	1,340 dílu
styren	4,700 dílu
butylakrylát	18,800 dílu
kyselina methakrylová	1,410 dílu
primární oktylmerkaptan	0,159 dílu
amonná sůl sulfátu aduktu nonylfenolu a 5 molů ethylenoxidu	0,185 dílu

(2) roztok iniciátoru

persulfát amonný	0,130 dílu
demineralizovaná voda	4,010 dílu

(3) roztok povrchově aktivní látky

methylemethakrylát	20,000 dílu
amonná sůl sulfátu aduktu nonylfenolu a 5 molů ethylenoxidu	20,000 dílu

Do reaktoru vybaveného míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a zařízením pro regulované uvádění dvou separátních kapalných vsázek se uvede:

demineralizovaná voda	47,641 dílu
roztok povrchově aktivní látky	
(3)	0,100 dílu

Vsázka se zahřeje na 80 až 85 °C, pak se přidá 2 000 dílů monomerní směsi (1) a vzniklá směs se 15 minut udržuje při 80 až 85 °C. Pak se přidá 1,068 dílu roztoku iniciátoru (2) a reakční směs se udržuje 20 minut při stejné teplotě. Pak se stálou rychlostí během 5 hodin přidá:

monomerní směs (1)	42,944 dílu
hydroxysopropylmethakrylát	2,350 dílu

Během té samé pětihodinové periody se do reaktoru odděleně konstantní rychlostí uvádí 3,672 dílu roztoku iniciátoru. Reakční směs se udržuje 1 hodinu při 80 až 85 °C a pak se ochladí na teplotu místnosti. Získá se stálá vodná disperze zesíťovaných polymerních mikročastic. Disperze obsahuje 49,6 % pevných látek a obsah netěkavých pevných látek nerozpustných v žádném organickém rozpouštědle je 44,5 %.

B.

Příprava základové povlakové hmoty

Směs (4)

2,563 dílu obchodně dostupného zahušťovadla známého pod označením Acrysol ASE 60 (Rohm and Hass Co.) se míchá s dostatečným množstvím 25% roztoku dimethylaminoethanolu v demineralizované vodě, aby se hodnota pH upravila na 7,65. Pak se přidá další demineralizovaná voda, aby směs měla celkem hmotnost 23,956 dílu.

Směs (5)

Směs 29,299 dílu disperze mikročastic ze stupně A a 18,614 dílu demineralizované vody se upraví na pH 7,65 přidavkem dostatečného množství 25% roztoku dimethylaminoethanolu v demineralizované vodě. Pak se do vzniklé směsi vmíchá 23,956 dílu směsi (4) připravené shora popsáním způsobem.

Do běžícího mixéru se uvede:

aluminiová pasta (obsah kovu 65 %)	5,133 dílu
2-butoxyethanol	15,193 dílu

Vsázka se míchá po dobu 15 minut, pak se přidá:

hexamethoxymethylmelamin	3,696 dílu
polypropylenglykol (střední molekulová hmotnost 400)	2,464 dílu

a v míchání se pokračuje další hodinu. Pak se přidá

směs (5)	71,869 dílu
demineralizovaná voda	1,623 dílu

a směs se míchá ještě další hodinu. Takto získaná základová hmota má tyto vlastnosti:

obsah pevných látek:
20,5 procenta

Zdánlivá viskozita η_a :
3,46 Pa . s při rychlosti stříhového namáhání $D = 1 \text{ s}^{-1}$

0,042 Pa . s $D = 10\,000 \text{ s}^{-1}$

C.

Příprava akrylového polymeru pro čirou krycí povlakovou hmotu

Do reaktoru vybaveného míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem se uvede 42,20 dílu isopropylalkoholu. Isopropylalkohol se zahřeje na teplotu zpětného toku (84 °C) a pak se k němu přidá stálou rychlostí v průběhu 3 hodin následující směs látek:

methylemethakrylát	19,85 dílu
butylakrylát	24,80 dílu
hydroxyethylmethakrylát	2,48 dílu
kyselina akrylová	2,48 dílu
isopropylalkohol	7,45 dílu
benzylperoxid (60% pasta v dimethylftalátu)	0,64 dílu

Reakční složky se udržují další 2 hodiny při teplotě zpětného toku. Získá se roztok polymeru obsahující 50 % pevných látek. Z roztoku se přímou destilací odstraní 28,87 dílu isopropylalkoholu a ke zbytku se za míchání přidá 1,86 dílu dimethylaminoethanolu a pak 80,35 dílu demineralizované vody. V destilaci azeotropické směsi isopropylalkoholu a vody se pak pokračuje až do dosažení teploty 96 až 98 °C, a destilát se nahradí přísadkou demineralizované vody. Celkové množství odděleného destilátu je 118,83 dílu a celkové množství dodatečně přidané demineralizované vody je 114,65 dílu. Získá se vodný roztok akrylového polymeru obsahující 33,5 % pevných látek.

D.

Příprava čiré povlakové krycí hmoty na vodné bázi

Smísí se spolu tyto látky:

roztok polymeru ze shora uvedeného stupně C	75,16 dílu
hexamethoxymethylmelamin	6,29 dílu
butoxyethanol	12,26 dílu
demineralizovaná voda	5,50 dílu
dimethylaminoethanolová sůl kyseliny p-toluensulfonové (pH 7,6)	0,79 dílu

Takto získaná čirá povlaková hmota obsahuje 31,5 % pevných látek a má viskozitu 0,05 Pa . s.

E.

Aplikace základové povlakové hmoty a čiré krycí povlakové hmoty na substrát

Kovová deska se připravuje podkladovou hmotou (primerem), pak se nanese vyrovnaný povlak a pak se nastříkají tři povlaky základové povlakové hmoty s kovovým pigmentem popsané ve stupni B. Povlakové hmoty se používá bez dalšího ředění a nástřik se provádí při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 51 %. Druhý povlak se nanáší za 1 minutu po nanesení prvního povlaku, rychlost přívodu hmoty do stříkací pistole je 400 ml/min.

Po nanesení třetího povlaku základové hmoty se deska 10 minut suší při 35 až 42 °C. Pak se nanese tři povlaky čiré krycí povlakové hmoty popsané ve stupni D. Povlaky se aplikují bez mezizaschnutí do vlhkého předchozího povlaku, poněvadž mezi jed-

notlivými nánosy je prodleva 2 minuty a po třetím nánosu je prodleva 3 minuty. Pak se deska nejprve zahřívá na 70 °C a nakonec se 30 minut vypaluje při 150 °C.

Výsledný povlak má výborný „flip“, orientace pigmentu je dobrá a povlak se na vzhled vyrovná povlakům s nejvyšším stupněm flipu vyrobeným za použití povlakových systémů plně na rozpouštědlové bázi. Lesk a adheze mezi povlaky je dobrá a nedochází k žádnému zatékání (propadání) čiré povlakové hmoty do základního povlaku.

Příklad 4

A.

Příprava vodné disperze polymerních mikročástic

Do reaktoru vybaveného míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a zařízením pro regulované uvádění dvou oddělených kapalných vsázek se uvede

demineralizovaná voda	28,030 dílu
-----------------------	-------------

a pak předem připravená směs obsahující

methylemethakrylát	0,029 dílu
amoniovou sůl sulfátu aduktu nonylfenolu a 5 molů ethylenoxidu	0,029 dílu

Obsah reaktoru se za míchání zahřívá na 80 až 85 °C a přidá se předem připravená směs těchto složek:

butylakrylátu	0,069 dílu
methylemethakrylátu	0,069 dílu

Reakční směs se udržuje při 80 až 85 °C po dobu 15 minut a pak se k ní přidá směs

demineralizovaná vody	0,67 dílu
persíranu amonného	0,021 dílu

Obsah reaktoru se dalších 20 minut udržuje při 80 až 85 °C a pak se do reaktoru stálou rychlostí po dobu 3 hodin uvádí předem připravená směs

butylakrylátu	10,758 dílu
methylemethakrylátu	10,189 dílu
allylmethakrylátu	0,686 dílu
amoniové soli sulfátu aduktu nonylfenolu a 5 molů ethylenoxidu	0,081 dílu

Během stejného tříhodinového období se do reaktoru současně stálou rychlostí uvádí roztok 0,037 dílu persíranu amonného v 4,985 dílu demineralizované vody.

Po skončení přidávání obou shora uvedených vsázek se obsah reaktoru 1 hodinu udržuje při 80 až 85 °C. Pak se přidá 34,716

dílu demineralizované vody, teplota se upraví zpět na 80 až 85 °C a ke směsi se v průběhu 1 hodiny stálou rychlostí přidává následující předem připravená směs:

kyselina methakrylová	0,950 dílu
butylakrylát	2,035 dílu
hydroxyethylakrylát	1,357 dílu
methylethylakrylát	0,950 dílu
amoniová sůl sulfátu aduktu nonylfenolu a 5 molů ethylenoxidu	0,028 dílu

Během stejného jednohodinového období se současně do reaktoru stálou rychlostí uvádí též roztok 0,019 dílu persíranu amoniového a 0,016 dílu boritanu sodného v 0,59 dílu demineralizované vody.

Po skončení přidávání obou shora uvedených vsázek se teplota reakční směsi ještě hodinu udržuje na 80 až 85 °C. Pak se směs rychle ochladí. Získá se stálá vodná disperze polymerních mikročastic. Disperze má celkový obsah netěkavých pevných látek 30 % a obsah netěkavých pevných látek nerozpustných v organických rozpouštědlech je 27 %.

B.

Příprava základové povlakové hmoty

Hodnota pH disperze získané ve stupni A se přidávkem dimethylaminoethanolu upraví na 8,0 a 54,15 dílu této disperze se uvede do mixéru. Pak se do mixéru v dále uvedeném pořadí přidají tyto látky:

demineralizovaná voda	18,91 dílu
butoxyethanol	8,12 dílu
koncentrát aluminiového pigmentu popsaný v příkladu 1 (C)	18,02 dílu

Směs se míchá 1 hodinu. Získá se základová hmota s těmito vlastnostmi:

Obsah pevných látek:
25,8 procenta

Zdánlivá viskozita η_a :
0,20 Pa.s při rychlosti stříhového namáhání $D = 1 \text{ s}^{-1}$

0,02 Pa.s při rychlosti stříhového namáhání $D = 10\,000 \text{ s}^{-1}$

C.

Aplikace základové hmoty a čiré povlakové hmoty na substrát

Na kovovou desku preparovanou podkladovou hmotou (primerem) a vyrovnávacím povlakem se nastříkají dva nánosy základové hmoty obsahující kovový pigment popsané ve stupni B (bez dalšího ředění) při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti 39 %. Ja-

ko krycí povlaková hmota se pak nanese hmota popsaná ve stupni F příkladu 1. Postup nanášení jak základové hmoty, tak čiré krycí povlakové hmoty je jinak totožný s postupem popsaným v příkladu 1 stupni G.

Dosažené výsledky jsou podobné jako výsledky dosažené v příkladu 1 stupni G.

Srovnávací příklad A

A.

Příprava stříbřité kovové základové hmoty bez mikročastic

Do mixéru se za míchání uvede:

aluminiová pasta (obsah kovu 65 %)	6,0 dílu
2-butoxyethanol	18,7 dílu

Vsázka se míchá po dobu 30 minut, pak se přidá

hexamethoxymethylmelamin	4,3 dílu
polypropylenglykol (střední molekulová hmotnost 400)	2,9 dílu

a směs se dále míchá po dobu 1 hodiny. Pak se za míchání v průběhu 30 minut přidá 51,2 dílu vodné disperze akrylového polymeru s obsahem pevných látek 33,5 %, připravené způsobem popsaným v dále uvedeném příkladu 5 C a pak 16,9 dílu demineralizované vody.

Uvedeným způsobem se získá základová hmota, která má stejný poměr pigmentu k pojivu, stejný poměr hexamethoxymethylmelaminu k celkovému obsahu netěkavých látek a velmi podobnou hodnotu zdánlivé viskozity η_a při $D = 10\,000 \text{ s}^{-1}$ (0,03 Pa.s) jako je hodnota uvedená pro základovou hmotu vyrobenou postupem podle vynálezu popsaný v příkladu 1. Zdánlivá viskozita povlakové hmoty neobsahující mikročastice při vysoké rychlosti stříhového namáhání ukazuje, že se hmota hodí pro sprejové nanášení na substrát. Její zdánlivá viskozita při malé rychlosti stříhového namáhání $D = 1 \text{ s}^{-1}$ je však pouze asi 0,1 Pa.s, což ukazuje, že hmota má slabé pseudoplastické nebo thixotropické vlastnosti.

Základová hmota se nanese na desku a na základní nános se aplikuje čirá krycí vrstva akrylové hmoty způsobem popsaným v příkladu 1G. Složení čirého krycího povlaku odpovídá složení uvedenému v příkladu 1E a F. Stříbřitý metalýzový povlak, který se takto získá má velmi nízký „flip“ a jsou na něm patrné stopy nehomogenního rozdělení a orientace pigmentu. Během vypalování se navíc na povlaku tvoří puchýřky.

Příklady 1 až 4 ilustrovaly aplikaci způsobu podle vynálezu při výrobě metalýzo-

vých povlaků. Následující příklad ilustruje jeho aplikaci na povlaky pigmentované běžnými stálobarevnými pigmenty.

Příklad 5

A.

Příprava třeného základu bílého pigmentu

V kulovém mlýně se po dobu 16 hodin spolu melou tyto složky:

oxid titaničitý, jako pigment	31,3 dílu
2-butoxyethanol	18,9 dílu
demineralizovaná voda	18,9 dílu
dimethylaminoethanol	0,2 dílu
hexamethoxymethylmelamin	7,7 dílu

Výsledný třený základ, který má velikost částic pod $0,5 \mu\text{m}$ se pak zředí 11,6 dílu 2-butoxyethanolu a 11,6 dílu demineralizované vody.

B.

Příprava třeného základu modrého pigmentu

V kulovém mlýně se po dobu 16 hodin spolu melou tyto přísady:

ftalocyaninový modrý pigment	12,9 dílu
2-butoxyethanol	23,8 dílu
demineralizovaná voda	23,8 dílu
dimethylaminoethanol	0,2 dílu
hexamethoxymethylmelamin	9,7 dílu

Výsledný třený základ, který má velikost částic pod $0,5 \mu\text{m}$, se pak zředí 14,8 dílu 2-butoxyethanolu a 14,8 dílu demineralizované vody.

C.

Příprava vodného roztoku akrylového polymeru

Smísí se spolu následující složky:

methylemethakrylát	19,9 dílu
butylakrylát	24,8 dílu
hydroxyethylmethakrylát	2,5 dílu
kyselina akrylová	2,5 dílu
isopropylalkohol	7,4 dílu
benzoylperoxid	0,7 dílu

Směs 15,0 dílu shora uvedené směsi a 42,2 dílu isopropylalkoholu se uvede do baňky vybavené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a zařízením pro přidávání kapalné vsázky regulovanou rychlostí. Obsah baňky se zahřeje na teplotu zpětného toku (84°C) a zbytek shora uvedené směsi (42,8 dílu) se do baňky uvádí v průběhu 3 hodin stálou rychlostí. Reakční směs se vaří další 2 hodiny pod zpětným chladičem,

čímž se získá roztok polymeru obsahující 51,0 % pevných látek. K roztoku se pak přidá 1,8 dílu dimethylaminoethanolu, směs se znovu zahřeje na teplotu zpětného toku, zpětný chladič se přestaví na sestupný a během 10 hodin se oddestiluje celkem 33 dílů destilátu a přidá se 85,0 dílu demineralizované vody. Vodný roztok akrylového polymeru, který se nakonec získá, obsahuje 33,5 % pevných látek.

D.

Příprava modré základové hmoty

V uvedeném pořadí se smísí následující složky:

třený základ bílého pigmentu popsaný v odstavci A	52,25 dílu
třený základ modrého pigmentu popsaný v odstavci B	8,39 dílu
disperze mikročástic popsaná v příkladu 1 B	14,62 dílu
roztok akrylového polymeru popsaný v odstavci C	24,33 dílu
10% vodný roztok kyseliny p- toluensulfonové neutralizovaný na pH 7,6 přidavkem dimethyl- aminoethanolu	0,41 dílu

Výsledná základová povlaková hmota má viskozitu $1,6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ při rychlosti stříhového namáhání 1 s^{-1} a $0,053 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ při rychlosti stříhového namáhání $10\,000 \text{ s}^{-1}$.

E.

Aplikace základové povlakové hmoty a čiré krycí povlakové hmoty na substrát

Kovová deska se opatří podkladovým povlakem primeru, povlakem vyrovnávací hmoty a dvěma nánosy modré základové hmoty popsané v odstavci D. Modrá povlaková hmota použitá bez dalšího ředění se na povrch stříká při teplotě 22°C a relativní vlhkosti 39 %, přičemž mezi oběma nánosy je prodleva 2 minut. Po aplikaci druhého nánosu základové hmoty se deska ofukuje vzduchem o teplotě 25°C a pak se aplikují dva nánosy krycí čiré povlakové hmoty popsané v příkladu 1 F. Čirá krycí povlaková hmota se před nástřikem zředí xylenem na viskozitu 45 s měřenou podle britské normy v pohárku B 3 při 25°C . Druhý nános krycí povlakové hmoty se aplikuje na ještě vlhký první nános, poněvadž prodleva mezi prvním a druhým nanášením je 2 minuty. Po aplikaci druhého nánosu se nechá povlak 3 minuty zasychat a pak se deska vypaluje 30 minut při 125 až 130°C .

Výsledný povlak má dobrou opacitu a lesk a nedochází k zatékání čiré povlakové hmoty do základního filmu.

Srovnávací příklad B

A.

Příprava modré základové povlakové hmoty neobsahující polymerní mikročástice

V uvedeném pořadí se spolu smísí tyto složky:

třený základ bílého pigmentu popsaný v příkladu 5 A	54,8 dílu
třený základ modrého pigmentu popsaný v příkladu 5 B	8,8 dílu
hexametoxymethylmelamin	0,3 dílu
roztok akrylového polymeru popsaný v příkladu 5 C	35,7 dílu
10% vodný roztok kyseliny p- toluensulfonové neutralizovaný na pH 7,6 přidavkem dimethyl- aminoethanolu	0,4 dílu

Výsledná základová hmota má viskozitu 0,1 Pa.s při rychlosti stříhového namáhání 1 s^{-1} a 0,083 Pa.s při rychlosti střího-

vého namáhání $10\,000 \text{ s}^{-1}$, tj. má velmi slabý pseudoplastický či thioxotropický charakter.

B.

Aplikace základové povlakové hmoty a čiré povlakové hmoty na substrát

Opakuje se postup popsany v příkladu 5 E s tím rozdílem, že se místo základové hmoty popsané v příkladu 5 D použije základové hmoty popsané ve shora uvedeném odstavci A. V tomto případě je pozorováno značné puchýřkování základního povlaku, tj. vzduch stržený do základního povlaku se oddělí ve formě bublinek, které deformují povrch filmu a poškozují jeho hladký vzhled. Kromě toho je nutno použít delší prodlevy než 3 minuty mezi aplikací druhého nánosu základové hmoty a prvního nánosu čiré krycí hmoty, poněvadž jinak čirá povlaková hmota narušuje základní film, což má škodlivý vliv na výsledný vzhled desky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Základová hmota vhodná pro výrobu několikavrstvého ochranného a/nebo dekorativního povlaku na povrchu substrátu, zahrnující filmotvornou látku, těkavé kapalně prostředí pro tuto filmotvornou látku a částice pigmentu dispergované v tomto prostředí, vyznačující se tím, že systém filmotvorné látky a těkavého kapalně prostředí zahrnuje disperzi zesíťovaných mikročástic z akrylových adičních polymerů ve vodném prostředí, které mají průměr v rozmezí od 0,01 do $10 \mu\text{m}$, jsou nerozpustné v použitém vodném prostředí a jsou stále vůči hrubé flokulaci, přičemž tato disperze má pseudoplastický nebo thixotropní charakter.

2. Základová hmota podle bodu 1, vyznačující se tím, že polymerní mikročástice jsou vytvořeny z akrylových adičních polymerů, odvozených zejména od jednoho ne-

bo více alkylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové.

3. Základová hmota podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že obsahuje kovový pigment, má obsah netěkavých pevných látek nižší než 30 % hmot. a má zdánlivou viskozitu pod 0,05 Pa.s při rychlosti stříhového namáhání $10\,000 \text{ s}^{-1}$ a více než 2 Pa.s při rychlosti stříhového namáhání 1 s^{-1} .

4. Základová hmota podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že obsahuje jiný než kovový pigment, má obsah netěkavých pevných látek pod 30 % hmot. a má zdánlivou viskozitu pod 0,1 Pa.s při rychlosti stříhového namáhání $10\,000 \text{ s}^{-1}$ a více než 0,5 Pa.s při rychlosti stříhového namáhání 1 s^{-1} .

5. Základová hmota podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že obsahuje 5 až 80 % hmot. polymerních mikročástic, vztaženo na celkový obsah netěkavých látek ve hmotě.