



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209819

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 2/14

[22] Přihlášeno 18 07 79

[21] [PV 5022-79]

[32] [31] [33] Právo přednosti od 19 07 78
(30356/78) Velká Británie

[40] Zveřejněno 27 02 81

[45] Vydáno 15 05 84

[72]

Autor vynálezu

BACKHOUSE ALAN JAMES, SOUTH ASCOT, PALLUEL AUGUSTE LOUIS
LUCIEN, WINDSOR (Velká Británie)

[73]

Majitel patentu

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN
(Velká Británie)

[54] Způsob výroby mikročástic sesíťného adičního polymeru

1

Vynález se týká způsobu výroby mikročástic sesíťných adičních polymerů, kterých se používá do povlakových hmot.

Způsob výroby mikročástic z polymerů a jejich vnášení do povlakových kompozic obsahujících filmotvorný polymer je známé například z britského patentového spisu č. 967051; 1242051; 1451948 a 1538151 a z amerického patentového spisu č. 4 025474. V některých těchto spisech jsou uvedené částice označovány jakožto „mikrogelové“ částice, přičemž polymer těchto částic je sesíťn více nebo méně a je tudíž nerozpustný v jakémkoliv inertním kapalném ředidle filmotvorného polymeru povlakové hmoty; může však být ředidlem zbobtnáván. V jiných případech mohou být mikročástice nesesíťny a ponechávají si svoji identitu v povlakové kompozici, jelikož je polymer, který je tvoří, nerozpustný v ředidle povlakové kompozice.

Obecně se takové mikročástice vyrábějí emulzní nebo disperzní polymerací monomerů ve vhodných kapalinách v přítomnosti stabilizačních látek pro částice, které se vytvářejí, čímž se předchází flokulaci nebo agregaci částic.

Při použití vodné emulzní polymerace se vznikající mikročástice stabilizují způsobem dobře známým ze stavu techniky. Při použí-

2

tí procesu disperzní polymerace v nevodné kapalině se mikročástice stericky stabilizují způsobem popsaným v publikaci „Dispersion Polymerisation in Organic Media“ (Disperzní polymerace v organickém prostředí), K.E.J. Barrett (John Wiley, 1975) a v četných patentových spisech, jako například v britských patentových spisech číslo 934038; 941305; 1 052242; 1 122397; 1 143404 a číslo 1 231614.

Případné sesíťnění mikročástic se provádí různými způsoby. Jedním způsobem je zabudování do polymerovaných monomerů polyfunkčních látek se zřetelem na polymerační reakci, například v případě monomerů vinylového typu zabudováním komonomeru obsahujícího dvě nebo několik ethylenicky nenasycených skupin. Při obměně tohoto způsobu pro případě disperzní polymerace zahrnující stericky bráněný stabilizátor se polyfunkčnosti se zřetelem na polymerační reakci dosahuje ve stabilizátoru buď přídavně nebo místo polyfunkčnosti v samotných monomerech.

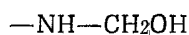
Odlišným způsobem dosažení sesíťnění mikročástic je zavádění do polymerované monomerní násady dvou komonomerů majících dvojice navzájem chemicky reaktivních skupin vedle polymerovaných nenasycených skupin, přičemž se reakcí těchto skupin mo-

hou vytvářet kovalentní vazby mezi polymerními řetězci. Jakožto dvojice navzájem reaktivních skupin se například uvádějí epoxyskupina a karboxylová skupina, aminoskupina a karboxylová skupina, epoxyskupin a skupina anhydridu karboxylové skupiny, aminoskupina a skupina anhydridu karboxylové skupiny, hydroxylová skupina a skupina anhydridu karboxylové skupiny, aminoskupina a skupina chloridu karboxylové skupiny alkyleniminoskupina a karboxylová skupina, organoalkoxysilanová skupina a karboxylová skupina.

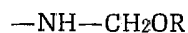
Nyní se zjistilo, že se může při výrobě mikročastic sesíťených polymerů způsobem disperzní polymerace sesíťení s výhodou dosáhnout prováděním polymerace v přítomnosti reaktivní aminopryskyřice, která je nerozpustná v kapalině, ve které se disperze vytváří, monomery, které se polymerují, mají alespoň jednu skupinu schopnou reakce s aminopryskyřicí.

Vynález se tedy týká způsobu výroby mikročastic sesíťených adičních polymerů zahrnující disperzní polymeraci alkylesterů akrylové nebo metakrylové kyseliny v alifatické kapalině uhlovodíkové, která je rozpouštědlem monomerů avšak zároveň nerozpouštědlem vytvářeného polymeru, v přítomnosti roubovaného kopolymeru jakožto stabilizátoru disperze, přičemž roubovaný kopolymer obsahuje jako jednu polymerní složku, nesolvatovatelnou uhlovodíkovou kapalinou, akrylový polymerní řetězec, odvozený převážně od methylmetakrylátu a četné zbytky poly-(2-hydroxystearové kyseliny), zavěšené na akrylovém polymerním řetězci a solvatovatelné uhlovodíkovou kapalinou, který je vyznačen tím, že uhlovodíková kapalina obsahuje v množství 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost všech reakčních složek polymerační směsi, reaktivní aminopryskyřice, volené ze souboru zahrnujícího hexamethoxymethylmelamin, tetramethoxymethylmočovinu, tetramethoxymethylbenzoguanamin a plně methylované další kondenzáty formaldehydu s melaminem, močovinou nebo benzoguanaminem, přičemž je aminopryskyřice nerozpustná v uhlovodíkové kapalině a má rozpustnost v lakovém benzínu menší než 100 podle ASTM D1198-73 a má molekulární hmotnost menší než 2000 a alespoň jeden z monomerů obsahuje hydroxylovou nebo karboxylovou skupinu schopnou reakce s aminopryskyřicí za sesíťení řetězců adičního polymeru.

„Reaktivní aminopryskyřicí“ se zde míní kondenzát formaldehydu se sloučeninou obsahující aminoskupinu, který se následně nechává reagovat s nižším alkoholem k převedení alespoň části hydroxymethylaminoskupin vzorce



vzniklých při kondenzaci s formaldehydem na alkoxyethylaminoskupiny vzorce



kde znamená R alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

Je známo, že se formaldehydové kondenzáty tohoto typu odvozují od nejrozličnějších sloučenin obsahujících aminoskupiny, zvláště od močoviny, thiomčoviny, melaminu, benzoguanaminu a je také dobře známé převádění těchto kondenzátů na odpovídající alkylethery reakcí s alkoholy s 1 až 4 atomy uhlíku, tedy s methanolem až butanolem. Pro účely způsobu podle vynálezu jsou reaktivní aminopryskyřice omezeny na ty členy této třídy, které mají nízkou rozpustnost v alifatických uhlovodících, zvláště na členy mající rozpustnost v lakovém benzínu menší než 100 podle ASTM D1198-73 a které mají tedy molekulární hmotnost menší než 2000.

Ethylenicky nenasycené monomery, vhodné pro způsob podle vynálezu, zahrnují zvláště akrylové monomery, jako jsou alkylestery akrylové a metakrylové kyseliny, jako je methylmetakrylát, ethylmetakrylát, propylmetakrylát, butylmetakrylát, ethylakrylát, butylakrylát a 2-ethylhexylakrylát. Jak již bylo shora uvedeno, alespoň jeden z polymerovaných monomerů musí mít skupinu, která je schopna reakce s aminopryskyřicí.

Výhodnou skupinou, která je v tomto smyslu reaktivní, je hydroxylová skupina, z jiných skupin jsou výhodné karboxylová a karboxamidová skupina. Všechny tyto skupiny jsou schopny za vhodných podmínek reakce s N-methylovou nebo N-alkoxymethylovou skupinou, obsaženou v aminopryskyřici, za vytváření kovalentní vazby. Vhodné monomery akrylového typu mající takové skupiny zahrnují akrylovou a metakrylovou kyselinu, jejich amidy a hydroxyalkylestery, jako je hydroxyethylakrylát, hydroxyethylmethylakrylát a 2-hydroxypropylmetakrylát.

Popřípadě polymerované monomery mohou sestávat výhradně z těchto monomerů majících skupiny reaktivní s aminopryskyřicí, normálně jsou však s výhodou kopolymerovány s jedním nebo s několika akrylovými monomery reaktivních skupin, jak bylo shora uvedeno. Nebo, popřípadě přídavně mohou být kopolymerovány s jinými ethylenicky nenasycenými monomery neakrylového typu, jako je například vinylacetát, vinylpropionát, akrylonitril, styren a vinyltoluen.

Když je monomermem obsahujícím reaktivní skupinu jeden ze shora uvedených hydroxymonomerů, může být zároveň výhodné zahrnout přídavně monomer s karboxylovou skupinou, jelikož takové karboxylové skupiny mohou katalyzovat sesíťující reakci mezi řetězci adičního polymeru a aminopryskyřice.

S výhodou polymerované monomery mají 1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost vsazeného monomeru, mo-

nomerů s jednou nebo několika hydroxylovými skupinami a 1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na stejnou bázi, monomeru obsahujícího karboxylovou skupinu.

Je důležité, aby polymerované monomery byly rozpustné v alifatickém uhlovodíku použitým jakožto kontinuální fáze, ve které se mikročástice polymeru vytvářejí, tato podmínka je však zpravidla splněna v případě kteréhokoliv shora uvedeného monomeru.

Vhodné alifatické uhlovodíky pro způsob podle vynálezu zahrnují hexan, heptan a směsné ropné frakce s různými obory teplot varu, které jsou převážně alifatické povahy, mohou však obsahovat menší podíly aromatických uhlovodíků. Zpravidla se volí alifatický uhlovodík nebo směs uhlovodíků s teplotou varu v oboru optimální teploty pro polymeraci ethylenicky nenasycených monomerů, takže se polymerace může provádět za refluxních podmínek. Takovou vhodnou teplotou pro mnohé běžné akrylové monomery je teplota v oblasti 100 °C.

Při způsobu podle vynálezu se mikročástice polymeru vyrábějí způsobem disperzní polymerace monomerů v přítomnosti stabilizátoru disperze, který je schopen stabilizovat mikročástice proti flokulaci nebo agregaci vytvořením sterické bariery okolo mikročástic. Stabilizátorem disperze může být předtvořená látka, která je rozpuštěna v uhlovodíkové kapalině, ve které se monomery polymerují, nebo se může vytvářet in situ v průběhu polymerace z prekursoru polymeru, který je rozpustný v uhlovodíkové kapalině a který se kopolymeruje nebo roubuje s částí polymerovaných monomerů. Takový způsob disperzní polymerace je dobře znám a je podrobně popsán ve shora uvedené literatuře.

Při všech takových způsobech disperzní polymerace je amfipatickým stabilizačním prostředkem látka, jejíž molekula obsahuje polymerní složku, která je solvatovatelná kapalinou ve které se disperze vytváří, a jinou složku, která je poměrně nesolvatovatelná touto kapalinou a je schopná asociace s vytvářenými částicemi polymeru. Takový stabilizační prostředek bude rozpustný jako celek v disperzní kapalině, avšak vzniklý roztok bude zpravidla obsahovat jak jednotlivé molekuly tak micelární agregáty molekul ve vzájemné rovnováze. Výhodným typem stabilizačního prostředku pro způsob podle vynálezu je blokový nebo roubovaný kopolymer obsahující dva typy polymerní složky: jeden typ sestává z polymerních řetězců, které jsou solvatovatelné uhlovodíkovou kapalinou a druhý typ sestává z polymerních řetězců odlišné polaritě od polymerních řetězců prvního typu a není tudíž solvatovatelný uhlovodíkovou kapalinou a je schopen zakotvení na mikročásticích polymeru.

Obzvláště užitečnou formou takového stabilizačního prostředku je roubovaný kopolymer obsahující polymerní základní řetězec,

který je nesolvatovatelnou nebo „zakotvující“ složkou a četné solvatelné polymerní řetězce visící ze shora uvedeného řetězce. Specifické příklady takových roubovaných kopolymerů zahrnují kopolymery, ve kterých je základním řetězcem akrylový polymerní řetězec, odvozený převážně od methylmetakrylátu a navěšenými řetězci jsou zbytky poly(12-hydroxystearové kyseliny), které se snadno solvují alifatickými uhlovodíky.

Tyto kopolymery se mohou připravovat například nejdříve reakcí poly(12-hydroxystearové kyseliny) s glycidylakrylátem nebo s glycidylmetakrylátem, čímž se koncové karboxylové skupiny —COOH v polymerní kyselině převádějí na esterový derivát obsahující polymerovatelné nenasycené skupiny a pak kopolymerací tohoto derivátu s methylmetakrylátem popřípadě s menším množstvím jiných kopolymerovatelných monomerů. Při použití akrylové nebo metakrylové kyseliny jakožto takového komonomeru v menším množství je možné zavádět karboxylové skupiny do základního řetězce roubovaného kopolymeru s příznivými výsledky, jelikož základní řetězec je pak více polární než když je tvořen pouze samotnými methylmetakrylátovými jednotkami. Tento vzrůst polaritě způsobuje že základní řetězec je méně solvatovatelný alifatickým uhlovodíkem a podporuje proto pevnost zakotvení na mikročásticích.

Úspěšné ovládnutí způsobu podle vynálezu závisí na aminopryskyřici mající větší sklon začleňovat se do mikročástic polymeru, které se vytvářejí, než zůstat v uhlovodíkové kapalině, ve které jsou mikročástice dispergovány. Proto se dává přednost aminopryskyřicím vyhovujícím shora uvedené definici, které mají větší sklon k reakci hydroxylové skupiny nebo jiné reaktivní skupiny monomeru nebo monomerů které se polymerují než ke vzájemné reakci, například k samovolné kondenzaci. Obecně tuto podmínku nejdostatečněji splňují methylestery formaldehydových kondenzátů, kondenzáty obsahující methoxymethylaminoskupiny a obzvláště ethery, ve kterých většina nebo všechny hydroxymethylaminoskupiny jsou etherifikovány.

Příklady takových výhodných aminopryskyřic zahrnují hexamethoxymethylamin, tetramethoxymethylmočovinu, tetramethoxymethylbenzoguanamin a plně methylované další kondenzáty formaldehydu s aminem, močovinou nebo benzoguanaminem o nízké molekulární hmotnosti. Je možné, aby část etherifikovaných skupin byla odvozena od vyšších alkoholů než je ethanol, isopropanol a n-butanol, tato část je však omezena shora uvedenými požadavky, aby rozpustnost v lakovém benzínu aminopryskyřice byla nižší než 100 podle ASTM D1198-73. Obzvláště s výhodou má být tato rozpustnost aminopryskyřice menší než 50 měřeno shora uvedenou metodou ASTM.

Jak bylo shora uvedeno, má být molekula

lární hmotnost aminopryskyřice menší než 2000 a s výhodou menší než 1000. Toto omezení zajišťuje, že má pryskyřice nízký stupeň kondenzace vyjádřený počtem jednotek melaminu, močoviny atd. v molekule a je tudíž schopna vytvářet disperzi nebo emulzi v uhlovodíkové kapalině v přítomnosti stabilizátoru polymerní disperze a polymerovaných monomerů. V závislosti na velikosti koncentrace monomeru v polymerované směsi je možné, aby byla část aminopryskyřic v roztoku v časných stádiích polymerace, avšak jak obsah monomeru klesá konverzí na polymer, klesá rozpouštěcí schopnost směsi pro pryskyřici a veškerá pryskyřice se nakonec včlení do mikročástic a zreaguje s polymerem, který mikročástice vytváří.

Aminopryskyřice se používá s výhodou v množství 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na všechny reaktivní složky polymerační směsi.

Popřípadě může také polymerační směs obsahovat katalyzátor pro sesítující reakci mezi adičním polymerem a aminopryskyřicí. Jakožto příklady takových katalyzátorů se uvádějí p-toluensulfonová kyselina, methansulfonová kyselina, kyselý butylmaleát a kyselý butylfosfát.

Jak již však bylo shora uvedeno, může se katalyzy sesítující reakce přiměřeně dosahovat použitím jakožto polymerovaných monomerů menšího podílu monomerů obsahujících karboxylové skupiny, jako je například kyselina akrylová. Tomuto způsobu katalyzy se zpravidla dává přednost před použitím „externího“ katalyzátoru, který může nepříznivě ovlivňovat skladovatelnost povlakové kompozice obsahující mikročástice dále popsáných typů. Nenasycená kyselina v nepolymerovaném stavu má normálně vyšší disociační konstantu a je tak schopna působit jako dobrý sesítující katalyzátor, zatímco jakmile se kopolymeruje s jinými monomery, klesá její disociační konstanta a její přítomnost již nemůže způsobovat nestabilitu produktu.

Při shora popsaném způsobu se disperze v uhlovodíkové kapalině může získat při velikosti mikročástic sesítěného polymeru v disperzní fázi 0,1 až 0,5 mikrometrů.

Chemické složení a stupeň sesítnění polymeru mikročástic může být takový, že teplota přechodu sklovitý stav - kaučukovitý stav je pod teplotou místnosti, v kterémžto případě jsou mikročástice kaučukovité povahy nebo může být tato teplota nad teplotou místnosti a v tom případě jsou pak částice tvrdé a sklovité. Ze shora uvedených nenasycených monomerů je methylmetakrylát vhodnou volbou, jestliže mikročástice polymeru mají mít vysokou teplotu přechodu sklovitý stav — kaučukovitý stav. Jestliže se žádají částice s nízkou hodnotou této teploty, může se použít ethylakrylátu nebo vinylacetátu, vhodnější však může být kopolymerace methylmetakrylátu s menším podílem „změkčujícího“ monomeru jako je bu-

tylakrylát nebo butylmetakrylát. Je však výhodné, aby tyto změkčující monomery nepřesahovaly 15 % hmotnostních monomerní směsi; jinak je nebezpečí, že by mohl být vzniklý polymer příliš rozpustný i v nízko-polární uhlovodíkové kapalině pro disperzní polymeraci než aby vedl ke stálé disperzi mikročástic. Může se použít určitých jiných změkčovacích monomerů, jako je 2-ethoxyethylakrylát nebo 2-ethoxyethylmetakrylát popřípadě ve větším podílu než 15 %, tyto monomery však nejsou tak snadno dostupné, jako odpovídající nižší alkylestery.

Polymerní mikročástice připravené způsobem podle vynálezu jsou vhodné pro vnášení do povlakových kompozit k modifikaci jejich vlastností, zvláště jejich aplikovatelnosti stříkáním.

Nanášení povlakových kompozic stříkací technikou má zvláštní význam v automobilovém průmyslu a kompozice v současné době používané pro tento účel mají dva druhy nedostatků. Jeden takový nedostatek mají kompozice obsahující kovové vločky jakožto pigmenty; jsou to tak zvané úpravy s kovovým leskem, přičemž odlišný jev odrazu světla je dosahován v závislosti na úhlu pohledu. Maximální efekt vyžaduje vysokého stupně řízení orientace kovových vloček při nanášení a vytvrzování povlakového filmu; což na druhé straně znamená pečlivou formulaci kompozice nanášené na substrát se zřetelem jak na filmtvornou pryskyřici tak na kapalně prostředí, které nese filmtvornou pryskyřici. Potíže se mohou vyskytovat při plnění tohoto úkolu a při současném dosahování vysokého stupně lesku konečné úpravy, jak je zpravidla žádoucí v automobilovém průmyslu. Nyní se zjistilo, že zlepšení orientace kovových pigmentů v povlakových kompozicích tohoto typu při dobrém lesku se dosahuje, jestliže povlaková kompozice obsahuje podíl polymerních mikročástic připravených způsobem podle vynálezu.

Jiným nedostatkem povlakových kompozic obsahujících běžné pigmenty, používaných pro tak zvané stále barevné úpravy automobilových karosérií, u kterých je potřeba dosahovat dobrého rozlivu povlakové hmoty po nanesení stříkáním k maximalizaci lesku je obtížné sladění s prevencí nadměrného stékání kompozice v průběhu stříkání k předcházení závady zvané tvoření závěsů nebo vytahování, zvláště na ostrých hranách a v rozích substrátu komplikovat něho tvaru. Zjistilo se, že vnesení mikročástic polymeru, připravených podle vynálezu, do takové kompozice umožňuje nanášení povlakové hmoty stříkáním ve vhodné tloušťce pro dokonalé vyhlazení substrátu beze sklonu k vytváření závěsů, bez nepříznivého vlivu na následný rozliv povlakové hmoty a při dosahování vysoce lesklé úpravy.

Mikročástice připravené způsobem podle vynálezu jsou tudíž také vhodné pro povlakové kompozice obsahující:

- (A) filmotvorný polymer,
- (B) těkavé organické kapalné ředidlo polymeru,
- (C) shora definované mikročástice sesítěného polymeru, které jsou nerozpustné a stále dispergovány v kombinaci polymeru (A) a ředidla (B).

Filmotvornou polymerní složkou (A) povlakových kompozic může být jakýkoliv známý polymer používaný v povlakových kompozicích.

Jednou ze vhodných tříd polymerů jsou polymery odvozené od jednoho nebo několika ethylenicky nenasyčených monomerů. Obzvláště vhodnými členy této třídy jsou akrylové adiční polymery, které jsou dobře známy pro výrobu povlaků v automobilovém průmyslu; jsou to polymery nebo kopolymery jednoho nebo několika alkylesterů akrylové kyseliny nebo metakrylové kyseliny popřípadě spolu s jinými ethylenicky nenasyčenými monomery. Tyto polymery mohou být buď teplem tvrditelného sesítujícího typu nebo termoplastického typu.

Vhodné akrylové estery obou typů polymerů zahrnují methylmetakrylát, ethylmetakrylát, propylmetakrylát, butylmetakrylát, ethylakrylát, butylakrylát a 2-ethylhexylakrylát. Jiné vhodné kopolymerovatelné monomery zahrnují vinylacetát, vinylpropionát, akrylonitril, styren a vinyltoluen. Jestliže má být polymer sesítitelného typu, může se použít vhodných funkčních monomerů kromě dále uvedených sloučenin, jako je kyselina akrylová, kyselina metakrylová, hydroxyethylakrylát, hydroxyethylmetakrylát, 2-hydroxypropylakrylát, 2-hydroxypropylmetakrylát, N-(alkoxymethyl)akrylamidy a N-(alkoxymethyl)methakrylamidy, kde alkoxy skupinami mohou být například butoxy skupina, glycidylakrylát a glycidylmetakrylát. Povlakové kompozice mohou v takovém případě obsahovat také sesítující prostředek o sobě známého typu, jako je diisokyanát, diepoxid nebo zvláště aminopryskyřice stejné obecné třídy, jako byla shora popsána v souvislosti s mikročásticemi polymeru, nemá však uvedená omezení se zřetelem na rozpustnost v lakovém benzínu a se zřetelem na molekulární hmotnost. Obzvláště vhodnými sesítujícími prostředky jsou melaminformaldehydové kondenzáty, ve kterých je podstatný podíl methylových skupin etherifikován reakcí s butanolem.

Pro účely shora uvedené obecné definice má být případně přítomné sesítující činidlo součástí filmotvorného polymeru (A).

Povlaková kompozice může obsahovat vhodný katalyzátor pro sesítovací reakci akrylového polymeru a sesítovacího prostředku, například kysele reagující sloučeninu, jako je kyselý butylmaleát, kyselý butylfosfát nebo p-toluensulfonová kyselina. Nebo se může katalytického jevu dosahovat včleněním volných kyselých skupin do akrylového polymeru, například při použití akry-

lové kyseliny nebo metakrylové kyseliny jakožto komonomeru při přípravě polymeru.

Akrylový polymer se může připravovat rozpouštědlovou polymerací monomeru popřípadě monomerů, v přítomnosti vhodných katalyzátorů nebo iniciátorů, jako jsou organické peroxidy nebo azosloučeniny, například benzoylperoxid nebo azodiisobutyronitril. Zpravidla se polymerace provádí v téže organické kapalině, která vytváří organickou ředicí složku (B) povlakové kompozice, nebo v kapalině, která vytváří složku tohoto kapalného ředidla (B). Nebo se akrylový polymer může připravovat v oddělené předchozí operaci (například vodnou emulzní polymerací) a pak se může rozpouštět ve vhodné organické kapalině.

Jinými vhodnými monomery třídy polymerů odvozených od ethylenicky nenasyčených monomerů jsou vinylové kopolymery, tedy kopolymery vinylesterů anorganických nebo organických kyselin, například vinylchloridu, vinylacetátu a vinylpropionátu; tato kopolymery mohou být popřípadě částečně hydrolyzovány k zavedení vinylalkoholových jednotek. Příkladem takového kopolymeru je kopolymer obsahující 91 % vinylchloridu, 6 % vinylalkoholu a 3 % vinylacetátu (procenta jsou míněna hmotnostně), obchodního názvu „Vinylit VAGH“ společnosti Union Carbide Corporation.

Místo polymeru odvozeného od ethylenicky nenasyčených monomerů, může být polymerní složkou (A) povlakové kompozice filmotvorná polyesterová pryskyřice, čímž se míní jakákoliv pryskyřice o sobě známá pro použití v povlakových kompozicích, která je v podstatě produktem kondenzace několikamocného alkoholu s několikasytnou kyselinou. Tento výraz zahrnuje alkydové pryskyřice, které se získají z takových výchozích látek adicí složek zavádějících zbytky mastných kyselin odvozených od přírodních vysychavých olejů nebo polovysychavých olejů nebo dokonce olejů bez schopnosti zasychat na vzduchu. Tento výraz zahrnuje také polyesterové pryskyřice, které nemají včleněny žádné zbytky přírodních olejů. Všechny tyto pryskyřice obsahují normálně podíl volných hydroxylových a/nebo karboxylových skupin, které jsou dostupné pro reakci s vhodnými sesítujícími prostředky, které byly uvedeny v souvislosti s akrylovými polymery. V případě použití sesítujícího prostředku se pro účely tohoto vynálezu rovněž uvažuje, aby byl součástí filmotvorné složky (A).

Vhodné několikamocné alkoholy pro výrobu polyesterových pryskyřic zahrnují ethylenglykol, propylenglykol, butylenglykol, 1,6-hexylenglykol, neopentylglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, tetraethylenglykol, glycerin, trimethylolpropan, trimethylol-ethan, pentaerytritol, dipentaerytritol, tri-pentaerytritol, hexantriol, oligomery styrenu a allylalkoholu (například značky RJ 100

společnosti Monsanto Chemical Company) a kondenzační produkty trimethylolpropanu s ethylenoxidem nebo propylenoxidem, jako jsou obchodně dobře známé trioly „Niax”.

Vhodné několikasytné kyseliny zahrnují kyselinu jantarovou nebo její anhydrid, kyselinu adipovou, azelainovou, sebakovou, maleinovou nebo její anhydrid, kyselinu fumarovou, mukonovou, itakonovou, ftalovou nebo její anhydrid, kyselinu isoftalovou, tereftalovou, trimellitovou nebo její anhydrid, kyselinu pyromellitovou nebo její anhydrid.

V případě, kdy je žádoucí vyrábět na vzduchu zasychající alkydové pryskyřice, se vhodné mastné kyseliny olejů, které se mohou použít, odvozují od lněného oleje, sojového oleje, tallového oleje, dehydrogenovaného ricinového oleje, rybího oleje nebo čínského dřevného oleje. Jinými mastnými kyselinami olejů polovysychavého nebo nevysychavého typu, kterých se může použít, jsou kyseliny slunečnicového oleje a bavlníkového oleje. Normálně je výhodné, aby délka řetězce oleje takových alkydových pryskyřic nepřesahovala 50 %.

Do polyesterů se také mohou vnášet jednosytné nasycené karboxylové kyseliny k dodání plasticity polyesteru. Takovými kyselinami jsou například nasycené alifatické kyseliny s 4 až 20 atomy uhlíku, benzoová kyselina, p-terc.butylbenzoová kyselina a abietová kyselina. Ve skutečnosti mohou být přítomny jediné mastné kyseliny v těch případech, kdy se má polyesterová pryskyřice vytvrzovat následující reakcí zbytkových hydroxylových nebo karboxylových skupin se sesítujícím prostředkem.

Kromě monofunkčních hydroxysloučenin se mohou vnášet pro řízení délky řetězce polyesteru nebo pro dodání určité žádané slučitelnosti vhodné monohydroxysloučeniny zahrnující benzylalkohol, cyklohexylalkohol, nasycené nebo nenasycené mastné alkoholy a kondenzační produkty ethylenoxidu nebo propylenoxidu s monofunkčními alkoholy (například methoxypropylenglykol získaný reakcí ethylenoxidu s methanolem).

Vhodné polyesterové filmotvorné pryskyřice také zahrnují „modifikované” alkydové pryskyřice například styrenované nebo metakrylované alkydové pryskyřice, urethanové alkydy a epoxyalkydy.

Jakožto další alternativa polymerní složky (A) povlakové kompozice se uvádějí estery celulózy, jako je acetobutyrát celulózy a nitrát celulózy. Obzvláště se uvádí vhodná značka acetobutyrátu celulózy společnosti Eastman Kodak EAB 531-1 mající obsah acetylů 3 % a obsah butyrylu 50 % a viskozitu 1 až 2 sekundy měřeno způsobem podle ASTM D-1343154T.

Ještě dalším typem polymeru, kterého je možno použít jakožto složky (A) jsou aminopryskyřice, které byly shora popsány jakožto sesítující prostředky pro akrylové polymery nebo pro polyesterové pryskyřice

ce teplem tvrditelného typu. Těchto aminopryskyřic se může použít jakožto filmotvorného materiálu v jejich vlastním určení pro tento účel; výhodnými pryskyřicemi jsou však melaminformadehydové kondenzáty, ve kterých je podstatný podíl methyloxyvých skupin etherifikován reakcí s butanolem. K napomáhání vytvrzování pryskyřice se také s výhodou včleňuje do základní povlakové kompozice vhodný katalyzátor, je-li jeden se shora popsaných katalyzátorů.

Ze shora uvedeného je jasné, že se jakožto filmotvorné složky (A) může také použít směs teplem tvrditelného akrylového polymeru nebo polyesterové pryskyřice a dusíkaté pryskyřice v takových podílech, aby část dusíkaté pryskyřice měla funkci sesítujícího prostředku a část přidavně filmotvorného sobě vlastního prostředku.

Filmotvorný polymer (A) je ve stavu stále disperze v kapalném ředidle (B), která je v tomto případě nerozpouštědlem polymeru. Způsoby přípravy takových polymerních disperzí jsou dobře známy a bylo na ně odkazováno v souvislosti s výrobou mikročástic polymeru (C).

Při jiných provedeních se filmotvorný polymer (A) rozpouští v ředidle (B); polymer se pak připravuje rozpouštědlovou polymerací monomeru nebo monomerů, které ho vytvářejí, v přítomnosti vhodných katalyzátorů nebo popřípadě inhibitorů. Zpravidla se polymerace provádí v téže organické kapalině, která tvoří ředidlo (B), nebo v kapalině, která je součástí tohoto ředidla (B). Nebo se filmotvorný polymer (A) vytváří v oddělené předchozí operaci, například v případě akrylového polymeru vodnou emulzní polymerací monomeru nebo v případě polyesterové pryskyřice polymerací v tavenině a pak se rozpouští ve vhodné organické kapalině.

Při ještě dalším způsobu provedení může být filmotvorný polymer (A) částečně v disperzi a částečně ve formě roztoku v kapalném ředidle (B).

Těkává organická kapalná složka (B) povlakové kompozice může být jakákoliv kapalina nebo směs kapalin, které se běžně používá jakožto rozpouštědla polymerů v povlakových kompozicích. Například to mohou být alifatické uhlovodíky, jako hexan a heptan, aromatické uhlovodíky, jako je toluen a xylen, a ropné frakce s různou teplotou bodu varu, které jsou převážně alifatického charakteru mohou však obsahovat značné množství aromatických látek, estery, jako je butylacetát, ethylenglykoldiacetát a 2-ethoxyethylacetát, ketony, jako je acetón a methylisobutylketon a alkoholy, jako je butylalkohol. Použitá kapalina nebo směs kapalin, volená jakožto ředidlo (B), závisí na povaze filmotvorného polymeru (A) a volí se podle dobře známých zásad v technice povlakových hmot, aby byl polymer

bud' rozpustný nebo nerozpustný v ředidle podle toho, jak je třeba.

Podle účinnosti povahy sesíťení je mikročástice polymeru (C) bud' nerozpustná v kombinaci filmotvorného polymeru (A) a kapalného ředidla (B) bez zřetele na tyto složky a na to, zda je filmotvorný polymer (A) v roztoku nebo v disperzi v ředidle (B). Je však možné, má-li ředidlo polární povahu, aby mikročástice ve styku s ředidlem byly více nebo méně zbobtnány.

Vnášení mikročástic polymeru (C) do kombinace filmotvorného polymeru (A) a kapalného ředidla (B) k vytvoření povlakové kompozice je možné různým způsobem.

Tak se disperze mikročástic polymeru v alifatickém uhlovodíku získaná při shora popsaném způsobu přímo mísí s roztokem nebo disperzí filmotvorného polymeru (A) v kapalném ředidle (B). Nebo se mikročástice oddělí z disperze, ve které se připravily, například odstředěním, filtrací nebo rozprašováním sušením a pak se mísí s roztokem nebo s disperzí filmotvorného polymeru (A) v kapalném ředidle (B).

Jakkoliv se vždy mohou použít mikročástice polymeru ve formě, ve které se vyrobí disperzní polymeraci shora popsanou, může být výhodné podrobovat takto vytvořené mikročástice dalšímu zpracování před jejich vnášením do povlakových kompozic podle vynálezu. Jak bylo shora uvedeno, vyrábějí se mikročástice v disperzi alifatického uhlovodíku. Se shora uvedeného však vyplývá, že stericky bráněné stabilizační prostředky, které jsou vhodné pro stabilizaci mikročástic v jednoduchém prostředí nízkopolární kapaliny, nemají dostatečný stabilizační účinek, jestliže se přenesou do prostředí, které je směsí filmotvorného polymeru (A) a kapalného ředidla (B). K tomuto případu dochází za určitých okolností, například tehdy, kdy kapalně ředidlo (B) je poměrně vysokopolární kapalina, nebo když filmotvorný polymer (A) se špatně snáší se stabilizačními řetězci na mikročásticích, což vede k vytváření „kousků“ v získané směsi nebo dokonce ke flokulaci nebo agregaci mikročástic polymeru. K takové destabilizaci může také docházet následně po nanesení povlakové kompozice jako celku na substrát za vzniku filmu se špatným leskem.

K předcházení nebo vymýcení tohoto jevu je výhodným znakem způsobu podle vynálezu, že se mikročástice, vyrobené disperzní polymerací shora popsanou, dále spojují s polymerem, který je rozpustný v těkavé organické kapalně složce (B) povlakové kompozice a je také slučitelný s filmotvornou polymerní složkou (A). Tento další polymer, označovaný zde jakožto pomocný polymer, je v podstatě nesesíťený. Mikročástice se nejběžněji spojují s pomocným polymerem při disperzní polymeraci bezprostředně s polymerací v disperzi s dalším monomermem, ze kterého se pomocný polymer odvozuje, v původním inertním kapalném pro-

středí a v přítomnosti původního stabilizačního prostředku. Popřípadě se další stabilizační prostředek může přidat v tomto stupni.

Obecně má mít pomocný polymer takové složení, které je slučitelné s filmotvorným polymerem (A) zahrnujícím jakýkoliv sesíťovací prostředek pro polymer. Dokonce může být totožný s tímto polymerem a za určitých okolností, jak bude dále uvedeno, ho může dokonale nahrazovat. Monomer, nebo monomery, ze kterých se pomocný polymer odvozuje, se volí se zřetelem na tento požadavek, jak je ostatně pracovníkům v oboru známo.

Při zavedení takto upravených mikročástic do kombinace filmotvorného polymeru (A) a kapalného ředidla (B) se může část pomocného polymeru rozpouštět v tomto prostředí, jestliže má poměrně vysokou polaritu, nesmí to však být na úkor účinnosti pomocného polymeru při předcházení závažné flokulaci nebo agregaci. Popřípadě se asociace pomocného polymeru s mikročásticemi může podporovat zajištěním, aby se kovalentní vazby vyvíjely mezi řetězci pomocného polymeru a řetězci mikročástic. Toho se například může dosáhnout tak, že se do monomeru, ze kterého se pomocný polymer odvozuje, včlení monomer obsahující skupiny, které mohou reagovat se zbytkovými reaktivními hydroxymethylaminoskupinami nebo alkoksymethylaminoskupinami v aminopryskyřici; takovým monomermem může být hydroxymonomer nebo karboxymonomer, podobný reaktivnímu monomeru používanému při výrobě vlastních mikročástic polymeru.

Při vnášení do povlakové kompozice mikročástic, které byly upraveny pomocným polymerem, může být dostatečně jednoduché přidat silná rozpouštědla do disperze takto upravených mikročástic, přičemž se spoléhá na to, že se dostatečně pomocného polymeru rozpustí z upravených mikročástic, aby sám o sobě vytvořil veškerou filmotvornou polymerní složku (A), zatímco stále ještě dostatečné množství pomocného polymeru zůstane asociováno s mikročásticemi k zajištění jejich stabilizace. Nebo se disperze upravených mikročástic smísí s jiným filmotvorným polymerem shora popsaným způsobem.

Mikročástice polymeru (C) jsou s výhodou obsaženy v povlakové kompozici v množství alespoň 2 % hmotnostní, výhodněji v množství 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost filmotvorného polymeru (A) a mikročástic. Přitom se „mikročásticemi polymeru“ míní v případě použití pomocného polymeru vlastní mikročástice spolu s podílem pomocného polymeru, který je s mikročásticemi asociován a který se nemůže rozpustit z mikročástic působením kapalného ředidla (B).

Kromě filmotvorného polymeru (A), ka-

palného ředidla (B) a mikročastic polymeru (C) může povlaková kompozice obsahovat ještě pigmenty běžně používané v technice nátěrových hmot.

Velikost částic takových pigmentů má být 1 až 50 mikrometrů a mohou být anorganické povahy, jako je například kysličník titaničitý, kysličník železitý, kysličník chromitý, chroman olovnatý nebo uhlíkatá čern nebo mohou být organické povahy, jako je například ftalocyaninová modř, ftalocyaninová zeleň, karbolozová violet, antrapyrimidinová žluť, flavantronová žluť, isoindolinová žluť, indantronová modř, chinakridonová violet a perylenová červen.

Zvláštní význam v této souvislosti mají kovové pigmenty, sestávající z plochých vloček hliníku, mědi, cínu, niklu a nerezavějící oceli, při jejichž použití se mohou získat úpravy s kovovým leskem, přičemž diferenční jev odrazu světla záleží na zorném úhlu. Kterýkoliv ze shora uvedených kovových pigmentů může být obsažen v povlakové kompozici v množství 2 až 50 %, vztaheno na celkovou hmotnost veškerého filmotvorného materiálu.

Výrazem pigment se zde míní také běžná plnidla a nastavovače, jako je mastek nebo kaolin.

Takové pigmenty, ať kovové nebo jiné, se mohou vnášet do povlakové kompozice pomocí známých dispergačních prostředků, jako jsou akrylové polymery, které jsou slučitelné s filmotvorným polymerem (A).

Popřípadě se do povlakové kompozice mohou vnášet jiné známé přísady, například přísady k modifikaci viskozity, jako je bentonit nebo acetobutyrlát celulózy.

Jak již bylo shora uvedeno, mohou se dále vnášet sesítující prostředky k dosažení nebo k napomáhání sesítní filmotvorného polymeru (A) a také vhodné katalyzátory pro sesítující reakci.

Povlakové kompozice obsahující mikročastice podle vynálezu, se mohou nanášet na substrát jakýmkoliv způsobem známým ze stavu techniky, jako je nanášení štětcem, stříkáním, máčení nebo polévání, zvláštní význam má však nanášení stříkáním, jelikož výhody, dosažované při použití mikročastic podle vynálezu, jsou obzvláště zřejmé při tomto způsobu, jak bylo shora uvedeno.

Pro nanášení povlakové kompozice, obsahující mikročastice podle vynálezu, se může použít jakéhokoli způsobu stříkání, jako je stříkání se stlačeným vzduchem, elektrostatické stříkání, za horka a stříkání bez vzduchu vhodné jsou jak ruční tak automatické způsoby. Za těchto podmínek nanášení se získají povlaky s vynikajícím leskem, které jsou výhodnější než povlaky, získané způsoby známými ze stavu techniky, jelikož se snižuje nadměrné tečení při nanášení, zvláště na ostrých hranách a v rozích substrátu komplikovaného tvaru nebo se zakryje poškrábání povlékaného substrátu. Může se nanášet film 0,01 cm bez jakéhokoli

sklonu k tvorbě závěsů nebo chybám způsobeným nevhodným řízením orientace obsažených kovových pigmentů.

Po nanesení povlakové kompozice na substrát v případě, kdy je filmotvorný polymer (A) termoplastického typu, se provádí odpaření při teplotě místnosti nebo se na povlak působí zvýšenou teplotou, například až do 160 °C. Jestliže je filmotvorný polymer (A) teplem tvrditelného typu, je nutné zpracovávat povlak při zvýšené teplotě například 80 až 140 °C, aby se dosáhlo sesítní polymeru za pomoci popřípadě také obsaženého sesítujícího prostředku.

Místo použití povlakové kompozice s mikročasticemi podle vynálezu pro konečnou úpravu nebo krycí povlak, může se také použít pro dvousložkové povlékání obvykle označované jako „základní povlak/čirý povlak“; tento způsob má zvláštní význam pro vytváření povlaků s kovovým leskem. Při tomto způsobu se nejdříve nanáší na povrch substrátu základní povlak obsahující mikročastice podle vynálezu a kovový pigment a formulovaný k dosahování maximálního lesku a pak se nanáší krycí povlaková hmota nepigmentovaná k dosažení vysokého třpytu bez jakéhokoli ovlivňování základního povlakového filmu. Použitá nepigmentovaná krycí nátěrová kompozice může být jakákoliv kompozice dobře známá jakožto vhodná pro tyto účely. Může se tedy použít filmotvorného polymeru jako je například akrylový polymer nebo polyesterová pryskyřice shora popsanych typů a polymer nebo pryskyřice mohou být rozpuštěny nebo dispergovány ve vhodném nosiči. Tento filmotvorný polymer může být termoplastického nebo teplem tvrditelného typu a v případě teplem tvrditelného typu kompozice pro krycí povlak obsahuje zpravidla také sesítující prostředek a popřípadě katalyzátor shora popsaneho typu. V případě potřeby tepelného zpracování k vytvrzení krycího povlaku se může provádět současně případně vytvrzování základního povlaku. Nebo se základní povlakový film může vytvrzovat tepelným zpracováním před nanesením krycí povlakové kompozice.

Způsob podle vynálezu je objasněn, nikoliv však omezen v následujících příkladech, kde jsou díly a procenta míněny hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

A. Příprava mikročastic sesítněného polymeru

Do nádoby, vybavené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem se vnese:

	díly
alifatický uhlovodík (teplota varu 170 až 210 °C, obsah	
arometických látek 5 %)	21,48
hexan	5,26
heptan	28,13

Vše se zahřívá na teplotu zpětného toku (100 °C) a do předmíslených reakčních složek se přidá:

methylnmetakrylát	1,73
metakrylová kyselina	0,04
azodiisobutyronitril	0,14
roubovaný kopolymer	
stabilizátor ve formě dále	
popsaného 33% roztoku	0,64

Reakční směs se udržuje na teplotě 100 °C po dobu 30 minut, aby se vytvořilo „naočkované“ disperze polymerních částic. Následující předmíslené složky se pak přidávají rovnoměrnou rychlostí v průběhu tří hodin za udržování refluxu do vráceného destilátu:

	díly
methylnmetakrylát	27,95
melaminformaldehydová	
pryskyřice („Cymel“ 301 společnosti	
Cyanamid of Great Britain Ltd)	5,03
hydroxyethylakrylát	1,58
metakrylová kyselina	0,67
roubovaný kopolymerový stabilizátor	6,91
ve formě dále popsáného 33% roztoku	
azodiisobutyronitril	0,44

Reakční složky se udržují na teplotě zpětného toku po dobu dalších dvou hodin k ukončení konverze monomerů. Získá se disperze jemných částic sesítěného akrylového polymeru. Celkový obsah pevných látek je 38,6 % a obsah nerozpustného sesítěného polymeru je 30,5 %.

Roubovaný kopolymerový stabilizátor, použitý při shora uvedeném způsobu, se získá tímto způsobem. 12-Hydroxystearová kyselina se autokondenzuje na číslo kyselosti 31 až 34 mg KOH/g (odpovídá molekulární hmotnosti 1650 až 1800) a pak se nechává reagovat s ekvivalentním množstvím glycidylmetakrylátu. Výsledný nenasycený ester se kopolymeruje při hmotnostním poměru 2 : 1 a směsí methylnmetakrylátu a akrylové kyseliny v poměru 95 : 5. Kopolymeru se používá jakožto 33% roztoku ve směsi alifatického uhlovodíku, toluenu a ethylacetátu v hmotnostním poměru 74 : 14 : 12.

B. Modifikace mikročástic pomocným polymerem

Do nádoby, vybavené stejně jako podle odstavce A, se vnese:

	díly
disperze mikročástic podle	
odstavce A	56,32
xylén	14,97

Směs se zahřívá na teplotu zpětného toku a dva až čtyři díly destilátu se odstraní, konečná teplota zpětného toku se udržuje na 112 až 113 °C. Předmíslené složky se pak vnesou do vráceného destilátu konstantní rychlostí v průběhu tří hodin:

	díly
methylnmetakrylát	2,96
hydroxyethylakrylát	1,69
metakrylová kyselina	0,44
butylmetakrylát	3,27
2-ethylhexylakrylát	3,38
styren	5,06
terc.-butylbenzoát	0,40
prim.-oktylmerkaptan	0,19
roubovaný kopolymerový	
stabilizátor ve formě 33% roztoku	
podle odstavce A	1,32

Po ukončeném přidávání se obsah nádoby udržuje na teplotě 115 °C po dobu dalších dvou hodin k dosažení plné konverze monomerů. Pak se přidá:

	díly
butylalkohol	3,01
butylacetát	7,00

za vzniku disperze mikročástic sesítěného polymeru modifikovaného pomocným polymerem; celkový obsah pevných látek v disperzi je 38,7 % a obsah nerozpustných částic je 21,0 %.

C. Příprava povlakové kompozice

i) Příprava teplem tvrditelné akrylové povlakové kompozice s kovovým pigmentem

Mísí se složky v množství uvedeném v sloupci I a II

	I díla	II díla
butylovaná melaminformaldehydová pryskyřice (67% roztok v butanolu)	46,62	46,62
teplem tvrditelný akrylový polymer (65% dále popsáný roztok)	91,86	124,47
modř ftalocyaninu mědi ve formě disperze 9,7% v xylenu	23,7	23,7
indantrenová modř ve formě disperze 16,3% v xylenu	4,8	4,8
hliníkové vločky, hrubý druh, ve formě 20% pasty v xylenu	18,6	18,6
hliníkové vločky, jemný druh, ve formě 20% pasty v xylenu	6,6	6,6
modifikované mikročástice ve formě disperze podle odstavce B	54,84	—
silikonový olej ve formě 10% roztoku v xylenu	0,9	0,9
butylacetát	16,4	23,0
xylén	16,3	23,0
methylethylketon	16,3	23,0
dipenten	9,0	9,0

Obě vzniklé povlakové kompozice I a II se zředí xylenem na viskozitu 35 sekund měřeno při teplotě 25 °C v pohárku B.S. B3. Čtyři povlaky z každé povlakové kompozice se vytvoří mokřý na mokřý na kovové panely se základním povlakem při 1 minutovém odpaření mezi jednotlivými povlaky. Po konečném 10 minutovém odpaření se panely vypalují po dobu 10 minut při teplotě 130 stupňů Celsia.

Povlaky dosažené s povlakovou hmotou složení I jsou lepší než povlaky dosažené s povlakovou hmotou II se zřetelem na černé hrany a na třpyt povlaků, přičemž povlaky s povlakovou hmotou I jsou prosty vad, které mají povlaky dosažené s povlakovou hmotou II.

Teplem tvrditelným akrylovým polymerem, použitým ve shora uvedených formulacích, je kopolymer styrenu, methylmetakrylátu, butylmetakrylátu, 2-ethylhexylakrylátu, hydroxyethylakrylátu a metakrylové kyseliny ve hmotnostních poměrech 30/15/17/20/15/3. Používá se ve formě 65% roztoku ve směsi butylacetátu a aromatického uhlovodíku o teplotě varu 160 až 180 °C.

ii) Příprava teplem tvrditelné alkydové povlakové kompozice pigmentované kyslíč-níkem titaničitým

Mísí se složky v množství uvedeném v sloupci I a II

	I díly	II díly
butylovaná melaminformaldehydová pryskyřice (62% roztok v butanolu)	60,0	60,0
mletý kysličník titaničitý (68,7% pigmentu a 6,6 % dispergační pryskyřice v xylenu)	119,2	119,2
roztok alkydové pryskyřice níže popsany	113,58	149,6
disperze modifikovaných mikročástic podle odstavce B	65,22	—
silikonový olej ve formě 10% roztoku v xylenu	1,2	1,2
dipenten	20,0	20,0
isobutanol	8,0	8,0
xylen	60,0	85,0

Povlaková kompozice I a II se nastříká na svislé panely se základním reaktivním povlakem, ve kterých jsou vyvrtané otvory o průměru 0,63 cm ve vzdálenosti 2,54 cm tak, že tloušťka filmu postupně vzrůstá od horního konce panelu k jeho dolnímu konci. Nanesené povlaky se odpařují po dobu 45 minut a pak se vypalují po dobu 10 minut při teplotě 130 °C.

Pak se stanoví tloušťka filmu, při které dochází k závojování povlaků na krajích otvorů. Povlaková kompozice I, obsahující mikročástice polymeru, vykazuje minimální tloušťku filmu 0,0074 cm, přičemž minimální tloušťka filmu povlakové kompozice II, prosté mikročástic, je pouze 0,0048 cm.

Alkydová pryskyřice, použitá ve shora uvedené formulaci, je pryskyřice vyrobená kondenzací kokosového oleje, trimethylolpropanu, glycerinu a ftalanhydridu v molárních poměrech 1/4,05/0,5/5,14. Pryskyřice se používá ve formě roztoku v xylenu obsahujícího 70 % pevných látek.

Příklad 2

A. Příprava mikročástic sesítěného polymeru

Do nádoby, vybavené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem se vnese:

	díly
alifatický uhlovodík (teplota varu 170 až 210 °C, obsah aromatických látek 5 %)	21,85
hexan	5,35
heptan	27,75

Vše se zahřívá na teplotu zpětného toku (100 °C) předmísené reakční složky se pak přidávají do směsi:

	díly
methylmetakrylát	1,76
metakrylová kyselina	0,04
azodiisobutyronitril	0,14
roubovaný kopolymerový stabilizátor ve formě 33% roztoku podle přík. 1	0,65

Reakční směs se udržuje na teplotě 100 °C po dobu 30 minut k vytvoření očkované disperze polymerních částic. Předmísené reakční složky se pak přidají rovnoměrnou rychlostí v průběhu tří hodin za udržování refluxních podmínek do vráceného destilátu:

	díly
methylmetakrylát	24,87
(„Cymel” 1125 společnosti Cyanamid of Great Britain Ltd, 85% roztok v butoxyethanolu)	6,01
hydroxyethylakrylát	3,41
metakrylová kyselina	0,68
roubovaný kopolymerový stabilizátor ve formě 33% roztoku podle přík. 1	7,03
azodiisobutyronitril	0,45

Reakční složky se udržují na refluxní teplotě po dobu dalších dvou hodin k ukončení konverze monomerů. Získá se disperze o jemných částicích sesítěného polymeru ve formě mikročástic; celkový obsah pevných látek je 39,2 % a obsah nerozpustného sesítěného polymeru je 29,1 %.

B. Modifikace mikročástic pomocným polymerem.

Opakuje se způsob popsany v příkladu 1 B, nahradí se však 56,32 dílů disperze mikročástic získané způsobem podle příkladu 1 A stejnou hmotností mikročástic ve formě

disperze získané podle odstavce A tohoto příkladu.

Disperze takto získaných mikročástic sesíťného polymeru modifikovaného pomocným polymerem má celkový obsah pevných látek 40,4 % a obsah nerozpustných částic 24,4 %.

Příklad 3

A Příprava mikročástic sesíťného polymeru

Do nádoby, vybavené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem, se vnese:

	díly
alifatický uhlovodík (teplota varu 170 až 210 °C, obsah aromatických látek 5 %)	21,414
hexan	5,245
heptan	28,044

Směs se zahřívá na teplotu zpětného toku (100 °C) a předsmísené reakční složky se pak přidají do směsi:

	díly
methylmetakrylát	1,723
metakrylová kyselina	0,036
azodiisobutyronitril	0,137
roubovaný kopolymerový stabilizátor ve formě 33% roztoku podle přík. 1	0,642

Reakční směs se udržuje na teplotě 100 °C po dobu 30 minut k vytvoření očkované disperze polymerních částic. Předsmísené složky se pak přidají rovnoměrnou rychlostí v průběhu tří hodin za udržování refluxních podmínek do vráceného destilátu:

	díly
methylmetakrylát	26,093
močovinoformaldehydová pryskyřice („Resimene“ 980 Monsanto)	5,020
hydroxyethylakrylát	3,380
metakrylová kyselina	0,668
roubovaný kopolymerový stabilizátor ve formě 33% roztoku podle příkladu 1	6,890
azodiisobutyronitril	0,708

Reakční složky se udržují na teplotě zpětného toku po dobu dalších dvou hodin k ukončení konverze monomerů. Získá se disperze o jemných částicích sesíťného polymeru ve formě mikročástic. Celkový obsah pevných látek v disperzi je 38,3 %, obsah nerozpustného polymeru je 33,8 %.

B. Modifikace mikročástic pomocným polymerem

Opakuje se způsob popsaný v příkladu 1 B, 50,32 dílů disperze mikročástic, získaných podle příkladu 1 A se však nahradí stejnou hmotností disperze mikročástic získané podle odstavce A tohoto příkladu.

Takto získaná disperze sesíťného polymeru ve formě mikročástic modifikovaného pomocným polymerem má celkový obsah pevných látek 38,7 % a obsah nerozpustných částic 21,0 %.

Příklad 4

A. Příprava mikročástic sesíťného polymeru

Do nádoby, vybavené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem, se vnese:

	díly
alifatický uhlovodík (teplota varu 140 až 156 °C, nulový obsah aromatických látek)	22,452
methylmetakrylát	1,172
metakrylová kyselina	0,024
azodiisobutyronitril	0,093
roubovaný kopolymerový stabilizátor ve formě 33% roztoku, který bude níže popsán	0,436

Nádoby a její obsah se promyjí inertním plynem a pak se teplota zvýší na 100 °C a udržuje se na této hodnotě po dobu jedné hodiny k vytvoření očkované disperze polymeru. Následující složky se předsmísí a zavedou se do nádoby rovnoměrnou rychlostí v průběhu šesti hodin, za stálého míchání a udržování teploty 100 °C;

	díly
methylmetakrylát	12,830
hydroxyethylakrylát	0,944
metakrylová kyselina	0,378
azodiisobutyronitril	0,122
benzoguanaminformaldehydová pryskyřice („Cymel“ 1125 : 85% roztok v butoxyethanolu)	5,550
roubovaný kopolymerový stabilizátor ve formě níže popsaného roztoku	4,075
alifatický uhlovodík (teplota varu 140 až 156 °C)	9,922

Obsah nádoby se udržuje na teplotě 100 stupňů Celsia po dobu dalších dvou hodin; teplota se pak zvýší na 145 °C a udržuje se po dobu 45 minut k ukončení konverze monomerů na jemnou disperzi obsahující nerozpustný polymerní gel mikročástic (23 až 25 % celkové disperze) spolu s nesesíťnými polymerními částicemi (20 % celkové disperze).

Roubovaný kopolymerový stabilizátor ve formě roztoku, použitý při způsobu podle tohoto příkladu se připraví tímto způsobem:

12-Hydroxystearová kyselina se autokonkdenzuje na číslo kyselosti 31 až 34 mg KOH (g) odpovídá molekulární hmotnosti 1650 až 1800) a pak se nechá reagovat s ekvivalentním množstvím glycidylmetakrylátu. Výsledný nenasycený ester se kopolymeruje s methylmetakrylátem a glycidylmetakrylátem v hmotnostním poměru 49 : 46 : 5 a tak-

to získaný kopolymer se nakonec nechá reagovat s metakrylovou kyselinou a s p-nitrobenzoovou kyselinou v přítomnosti terciárního aminu jakožto katalyzátoru v podílech 0,070 dílů metakrylové kyseliny a 0,109 dílů p-nitrobenzoové kyseliny na každých 100 dílů kopolymeru.

B. Modifikace mikročástic pomocným polymerem

Do nádoby, vybavené jako v odstavci A se vnese 57,998 dílů disperze získané podle odstavce A.

Disperze se zahřívá na teplotu zpětného toku (145 °C) a nádoba se promyje inertním plynem. Následující složky se předmísí a přidávají se při konstantní rychlosti po dobu tří hodin do vráceného refluxovaného rozpouštědla. Refluxní rychlost se udržuje tak, aby předmísené složky byly stále zředěny alespoň dvojnásobným množstvím vráceného refluxního rozpouštědla:

	díly
methylnmetakrylát	3,306
hydroxyethylakrylát	1,732

metakrylová kyselina	0,450
butylakrylát	3,355
2-ethylhexylakrylát	3,464
styren	5,189
di-terciární butylperoxid	0,344
roubovaný kopolymerový stabilizátor popsaný v odstavci A	1,357

Po ukončeném přidávání se obsah nádoby udržuje na teplotě zpětného toku (145 °C) po dobu dalších dvou hodin k dosažení dokonalé konverze monomerů a nakonec se přidá 18,030 dílů butylacetátu a 5,000 dílů 2-butoxyethanolu, čímž se celkové množství směsi upravuje na 100,000. Tak se získá disperze mikročástic sesítěného polymeru modifikovaného pomocným polymerem, která má obsah pevných látek 38 až 40 %; obsah nerozpustných, sesítěných částic je 22,0 až 22,5 %.

C. Příprava teplem tvrditelné akrylové povlakové kompozice

Mísí se složky v množství uvedeném v sloupci I a II

	I díly	II díly
butylovaná melaminformaldehydová pryskyřice (65,3% roztok v butanolu)	44,1	44,1
mletý kysličník titaničitý (68,7 % pigmentu a 6,6 % dispergační pryskyřice v xylenu)	29,7	29,7
mletá žluť kysličníku železitého (49,4 % pigmentu a 11,4 % dispergační pryskyřice v xylenu)	3,9	3,9
teplem tvrditelný akrylový polymer (65% roztok podle příkladu 1 C)	97,95	128,91
disperze modifikovaných mikročástic (podle odstavce B tohoto příkladu)	51,96	—
methylethylketon	24,6	24,6
dipenten	18,0	18,0
aromatický uhlovodík s teplotou varu 165 až 195 °C, Aromasol H, společnosti Shell Chemical Company	24,6	24,6
polymer podporující rozliv (10% roztok v xylenu)	2,4	2,4

Získaná povlaková kompozice se zředí xylenem na viskozitu 24 sekund, měřeno při teplotě 25 °C pohárkem podle B.S. B4. Pak se nastříká na panely se základním reaktivním povlakem s otvory o průměru 0,63 cm způsobem popsaným v příkladu 1 C. Pro povlakovou kompozici I obsahující mikročástice zjištěna tloušťka filmu, při které dochází k závojení 0,00089 cm a pro povlakovou kompozici bez mikročástic jen 0,00061 cm.

Příklad 5

A Příprava povlakové kompozice obsahující mikročástice sesítěného polymeru pro systém základní povlak/čirý povlak

Mísí se složky uvedené ve sloupci I, II a III za vzniku různých kompozic pro základní povlak

	I díly	II díly	III díly
butylovaná melaminformaldehydová pryskyřice (67% roztok v butanolu)	13,74	13,74	13,74
teplem tvrditelný akrylový polymer (65% roztok popsaný v příkladu 1)	27,84	—	—
disperze karbazolové violeti (6,1% v xylenu)	3,66	3,66	3,66
disperze ftalocyaninové modři (9,7% v xylenu)	7,32	7,32	7,32
disperze uhlíkaté černě (14,2% v xylenu)	0,92	0,92	0,92
disperze hliníkových vloček (35,0% pasta v xylenu)	29,31	29,31	29,31
disperze modifikovaných mikročástic (podle příkladu 1 B)	—	46,84	—
disperze modifikovaných mikročástic (podle příkladu 3 B)	—	—	48,31
2-ethoxylovaný acetát	18,32	18,32	18,32
butylacetát	6,40	—	—

Vzniklé povlakové kompozice mají toto složení v procentech vztažených na hmotnost sušiny pryskyřice jako celku

	I díly	II díly	III díly
celková sušina akrylové filmotvorné pryskyřice	75,0	75,0	75,0
sušina nerozpustného sesítěného akrylového polymeru	—	26,6	33,5
sušina butylované melaminformaldehydové pryskyřice	25,0	25,0	25,0

B Proces povlákání

100 dílů každé kompozice pro základní povlak, připravené způsobem podle odstavce A, se zředí přidáním butylacetátu, aby se dosáhlo viskozity 22 sekund měřeno pohárkem B.S. B.3 při obsahu 16 % sušiny. Zředěné povlakové hmoty se nanášejí stříkáním na kovové panely se základním reaktivním povlakem tak, aby vznikl film o tloušťce 0,002 cm po odpaření veškerého rozpouštědla. Po dvouminutovém zaschnutí při teplotě místnosti se na panely nanese druhý povlak použitím čiré kompozice obsahující teplem tvrditelnou akrylovou pryskyřici za 2 minutového odpaření. Tloušťka suchého filmu čirého povlaku je 0,006 cm. Po konečném odpaření po dobu 10 minut se panely s povlaky vypalují při teplotě 127 °C po dobu 30 minut.

Takto získané povlaky sestávající z povlaku základního II a III mají vynikající vzhled, mají efekt kovového hliníku beze stopy pohybu vložek a nevykazují černé hrany. Neexistuje průnik čirého krycího povlaku do základního povlaku, takže se dosahuje velmi vysokého lesku ve spojení s čirým krycím povlakem, který nijak nepoškozuje základní povlak, přičemž dochází k dokonalému přilnutí obou povlaků na vypálených pa-

nelech. Povlaky mají dobrou odolnost proti vlhkosti a dobrou ohebnost.

Na rozdíl od toho povlaky získané s kompozicí pro základní povlak I mají velmi špatný vzhled, mají nerovnoměrný efekt kovového hliníku, světlou barvu při pohledu na panel při nízkém úhlu k povrchu (nevykazují třpyt). Na stranách panelu jsou oblasti tmavě pigmentované („černé hrany”).

Čirá akrylová kompozice pro krycí povlak se vyrobí tímto způsobem.

	díly
butylovaná melaminformaldehydová pryskyřice, 60% roztok v butanolu	22,0
dipenten	9,5
butylglykolát	4,5
butanol	2,5
2% roztok silikonového oleje	0,4
nevodná disperze ve směsi alifatického a aromatického uhlovodíku teplem tvrditelné akrylové pryskyřice, obsah sušiny 42 %	50,0
roztok teplem tvrditelné akrylové pryskyřice ve směsi xylenu a butanolu, obsah sušiny 50 %	19,8

Kompozice má viskozitu 60 sekund, měřeno při teplotě 25 °C v pohárku B3 podle B.S. 1733 : 1955.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby mikročástic sesítěného adičního polymeru zahrnující disperzní polymeraci alkylesterů akrylové nebo metakrylové kyseliny v alifatické uhlovodíkové kapalině, která je rozpouštědlem monomerů avšak zároveň nerozpouštědlem vytvářeného polymeru, v přítomnosti roubovaného kopolymeru jakožto stabilizátoru disperze, přičemž roubovaný kopolymer obsahuje jako jednu polymerní složku, nesolvatovatelnou uhlovodíkovou kapalinou, akrylový polymerní řetězec odvozený převážně od methylmetakrylátu a zbytky poly-(2-hydroxystearové kyseliny) zavěšené na akrylovém polymerním řetězci a solvatovatelné uhlovodíkovou kapalinou, vyznačený tím, že uhlovodíková kapalina obsahuje v množství 0,5 až 20 % hmot. vztaženo na hmotnost všech reakčních složek polymerační směsi, reaktivní aminopryskyřice, volené ze souboru zahrnujícího hexamethoxymethylmelamin, tetra-

methoxymethylmočovinu, tetramethoxymethylbenzoguanamin a plně methylované další kondenzáty formaldehydu s melaminem, močovinou nebo benzoguanaminem, přičemž aminopryskyřice je nerozpustná v uhlovodíkové kapalině a má rozpustnost v lakovém benzínu menší než 100 podle ASTM D1198-73 a má molekulární hmotnost menší než 2000 a alespoň jeden z monomerů obsahuje hydroxylovou nebo karboxylovou skupinu schopnou reakce s aminopryskyřicí za sesítní řetězců adičního polymeru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že polymerované monomery obsahují 1 až 5 procent hmotnostních, vztaženo na hmotnost násady monomeru jako celku, monomeru majícího karboxylovou skupinu a 1 až 20 procent hmotnostních, vztaženo na tentýž základ, monomeru majícího hydroxylovou skupinu.