



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

220348
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 3/81

(22) Přihlášeno 19 06 80
(21) (PV 7712-81)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 06 79
(7921615) Velká Británie

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 11 85

(72)
Autor vynálezu

BACKHOUSE ALAN JAMES, PALLUEL AUGUSTE LOUIS LUCIEN,
SLOUGH, BERKSHIRE (Velká Británie)

(73)
Majitel patentu

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN (Velká Británie)

(54) Povlaková hmota

1

Vynález se týká povlakové hmoty, která je pro své složení velmi vhodná pro nanášení stříkáním.

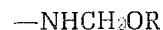
Nanášení povlakových kompozic stříkací technikou má zvláštní význam v automobilovém průmyslu a povlakové hmoty v současné době používané pro tento účel mají dva druhy nedostatků. Jeden takový nedostatek mají povlakové hmoty obsahující kovové vločky jakožto pigmenty; jsou to tak zvané úpravy s kovovým leskem (metalízy), 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 povlakové hmoty pro nanášení na substrát se zřetelem jak na filmotvornou pryskyřici tak na kapalně prostředí, které nese filmotvornou pryskyřici. Potíže se mohou vyskytovat při plnění tohoto úkolu a při současném dosahování vysokého stupně lesku konečné úpravy, jak je to zpravidla žádoucí v automobilovém průmyslu. Nyní se zjistilo, že zlepšeného řízení orientace kovových pigmentů v povlakových hmotách tohoto typu při dobrém lesku se dosahuje, jestliže povlaková hmota obsahuje podíl polymerních mikročástic sesítěných adičních poly-

2

merů připravitelných způsobem zahrnujícím disperzní polymeraci ethylenicky nenasyčených monomerů v alifatické uhlovodíkové kapalině, která je rozpouštědlem monomerů avšak zároveň nerozpouštědlem vytvářeného polymeru, v přítomnosti stabilizátoru disperze, jehož molekuly obsahují alespoň jednu polymerní složku, která je solvatovatelná uhlovodíkovou kapalinou a alespoň jednu jinou složku, která není solvatelná uhlovodíkovou kapalinou a je schopna asociace s vytvářeným polymerem, při kterém alespoň jeden z monomerů obsahuje hydroxymethylaminoskupinu vzorce



nebo alkoxymethylaminoskupinu vzorce

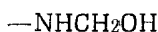


kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a alespoň jeden jiný monomer obsahuje funkční skupinu, schopnou reakce s uvedenou hydroxymethylaminoskupinou nebo s alkoxymethylaminoskupinou za podmínek polymerace, vybranou ze souboru zahrnujícího hydroxylovou skupinu, karboxylovou skupinu a karboxamidovou skupinu.

Jiným nedostatkem povlakových hmot ob-

sahujících běžné pigmenty, používaných pro tak zvané stálé barevné úpravy automobilových karosérií, u kterých je potřeba dosahovat dobrého rozlivu povlakové hmoty po nanesení stříkáním k maximalizaci lesku, je obtížné předcházet nadměrnému stékání povlakové hmoty v průběhu stříkání k předcházení závady zvané tvoření záclon nebo vytavování, zvláště na ostrých hranách a v rozích substrátu komplikovaného tvaru. Zjistilo se, že vnesení mikročastic polymerů shora definovaných do takové povlakové hmoty umožňuje nanášení povlakové hmoty stříkáním ve vhodné tloušťce pro dokonalé vyhlazení substrátu bez sklonu k vytváření záclon, bez nepříznivého vlivu na následný rozliv povlakové hmoty a při dosahování vysoce lesklé úpravy.

Vynález se tedy týká povlakové hmoty, která je vyznačena tím, že obsahuje (A) akrylový filmotvorný polymer, odvozený od alespoň jednoho alkylesteru kyseliny akrylové nebo metakrylové, popřípadě ve směsi s jinými ethylenicky nenasyčenými monomery, (B) těkavé kapalně organické rozpouštědlo polymeru (A), (C) mikročastice zesíťných adičních polymerů, výrobitelné disperzní polymerací ethylenicky nenasyčených monomerů v alifatické uhlovodíkové kapalině, která je rozpouštědlem monomerů, avšak zároveň nerozpouštědlem vytvářeného polymeru, v přítomnosti stabilizátoru disperze, jehož molekuly obsahují alespoň jednu polymerní složku, která je solvatovatelná uhlovodíkovou kapalinou a alespoň jednu jinou složku, která není solvatovatelná uhlovodíkovou kapalinou a je schopna asociace s vytvářeným polymerem, přičemž alespoň jeden z monomerů obsahuje hydroxymethylaminoskupinu vzorce



nebo alkoxymethylaminoskupinu vzorce



kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a alespoň jeden jiný monomer obsahuje funkční skupinu, schopnou reakce s uvedenou hydroxymethylaminoskupinou nebo s alkoxymethylaminoskupinou za podmínek polymerace, vybranou ze souboru zahrnujícího hydroxylovou skupinu, karboxylovou skupinu a karboxamidovou skupinu, přičemž tyto mikročastice jsou nerozpustné a jsou trvale dispergovány v roztoku polymeru (A) v rozpouštědle (B) a dále obsahuje (D) další akrylový polymer, který je asociován s mikročasticemi a který je rozpustný v rozpouštědle (B) a který je pro své složení slučitelný s polymerem (A), přičemž mikročastice (C) spolu s podílem polymeru (D), který se z mikročastice působením rozpouštědla (B) nerozpouští, tvoří hmotnostně alespoň 2 %, vztaženo na hmot-

nost polymeru (A), mikročastic (C) a nerozpouštěného podílu polymeru (D).

Filmotvornou polymerní složkou (A) povlakových hmot může být jakýkoliv známý polymer, používaný v povlakových hmotách.

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 známé pro výrobu povlaků v automobilovém průmyslu; jsou to polymery nebo kopolymery jednoho nebo několika alkylesterů akrylové nebo metakrylové kyseliny, popřípadě spolu s jinými ethylenicky nenasyčenými monomery. Tyto polymery mohou být buď teplem tvrditelného sesíťujícího 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 sesíťitelného 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)metakrylamidy, kde alkoxy skupinami mohou být například butoxy skupina, glycidylakrylát a glycidylmetakrylát. Povlakové hmoty mohou v takovém případě obsahovat také zesíťující prostředek o sobě známého typu, jako je diisokyanát, diepoxid nebo zvláště aminoprskyřice. Obzvláště vhodnými zesíťujícími prostředky jsou melaminformaldehydové kondenzáty, ve kterých je podstatný podíl methylolových skupin etherifikován reakcí s butanolem.

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

Povlaková hmota může obsahovat vhodný katalyzátor pro zesíťovací reakci akrylového polymeru zesíťovacího prostředku, například kyselý 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 akrylové 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 organické rozpouštědlo (B) povlakové hmo-

ty, nebo v kapalině, která vytváří složku tohoto kapalného rozpouštědla (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; tyto kopolymery mohou být popřípadě částečně hydrolyzovány k zavedení vinylalkoholových jednotek. Příkladem takového kopolymery je kopolymer obsahující 91 % vinylchloridu, 6 % vinylalkoholu a 3 % vinylacetátu (procenta jsou míněna hmotnostně).

Místo polymeru odvozeného od ethylenicky nenasyčených monomerů může být polymerní složkou (A) povlakové hmoty filmotvorná polyesterová pryskyřice, čímž se míní jakákoliv pryskyřice o sobě známá pro použití v povlakových hmotách, která je v podstatě produktem kondenzace několika-funkčního alkoholu s několikasytnou kyselinou. Tento výraz zahrnuje alkylové pryskyřice, které se získají s 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 včleněné žádné zbytky přírodních olejů. Všechny tyto pryskyřice obsahují normálně podíl volných hydroxylových a/nebo karboxylových skupin, které mohou reagovat se vhodnými zesíťujícími prostředky, které byly uvedeny v souvislosti s akrylovými polymery. V případě použití zesíťujícího prostředku, se pro účely tohoto vynálezu rovněž uvažuje, aby byl součástí filmotvorné složky (A).

Vhodné několikafunkční 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 a kondenzační produkty trimethylolpropanu s ethylenoxidem nebo propylenoxidem, jako jsou obchodně dobře známé trioly.

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, kyseliny 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 vysychavých olejů,

které se mohou používat, odvozuji od olejů lněných semen, od sójového oleje, rybího oleje, tallového oleje, dehydrovaného ricinového oleje nebo od čínského dřevného oleje. Jinými mastnými kyselinami olejů polovysychavého nebo nevysychavého typu, kterých se může použít, jsou kyseliny slunečnicového oleje a bavlníkového oleje. Mohou se také 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 sesíťujícím 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 nenasyčené mastné alkoholy a kondenzační produkty ethylenoxidu nebo propylenoxidu a 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 acetobutyryl celulózy a nitrát celulózy. Obzvláště vhodný je acetobutyryl celulózy 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 zesíťující prostředky pro akrylové polymery nebo pro polyesterové pryskyřice teplem tvrditelného typu. Těchto aminopryskyřic se může použít jakožto filmotvorného materiálu v jejich vlastních určení pro tento účel; výhodnými pryskyřicemi jsou však melainformaldehydové kondenzáty, ve kterých je podstatný podíl methylových skupin etherifikován reakcí s butanolem. K napomáhání vytvrzování pryskyřice se také s výhodou včleňuje do základní povlakové kompozice vhodný katalyzátor, jako je jeden ze shora popsáných 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 zesí-

tujícího prostředku a část přidavně filmotvorného prostředku.

Filmotvorný polymer (A) je ve stavu stálé disperze v kapalném rozpouštědle (B), která je v tomto případě nerozpouštědlem polymeru. Způsoby přípravy takových polymerních disperzí jsou dobře známy.

Při jiných provedeních se filmotvorný polymer (A) rozpouští v rozpouštědle (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 těžce organické kapalině, která tvoří rozpouštědlo (B), nebo v kapalině, která je součástí tohoto rozpouštědla (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 rozpouštědle (B).

Těžké organické kapalné rozpouštědlo (B) povlakové hmoty může být jakákoliv kapalina nebo směs kapalin, které se běžně používá jakožto rozpouštědla polymerů v povlakových hmotách. Například to mohou být alifatické uhlovodíky, jako je 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 aceton a methylisobutylketon a alkoholy, jako je butylalkohol. Použitá kapalina nebo směs kapalin volená jakožto rozpouštědlo (B) závisí na povaze filmotvorného polymeru (A) a volí se podle dobře známých zásad v technice povlakových hmot, aby byl polymer podle potřeby buď rozpustný nebo nerozpustný v rozpouštědle.

Podle účinnosti povahy zesítnění je mikročástice polymeru (C) buď nerozpustná v kombinaci filmotvorného polymeru (A) a kapalného rozpouštědla (B) bez zřetele na tyto složky a na to, zda je filmotvorný polymer (A) v roztoku nebo v disperzi v rozpouštědle (B). Je však možné, má-li rozpouštědlo polární povahu, aby mikročástice ve styku s rozpouštědlem byly více nebo méně zbotnány.

Vnášení mikročástic polymeru (C) do kombinace filmotvorného polymeru (A) a kapalného rozpouštědla (B) k vytvoření povlakové hmoty 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 rozpouštědle (B). Nebo se mik-

ročástečky oddělí z disperze, ve které se připravily, například odstředěním, filtrací nebo rozprašovacím sušením a pak se mísí s roztokem nebo s disperzí filmotvorného polymeru (A) v kapalném rozpouštědle (B).

Jakkoliv se vždy mohou použít mikročástice polymeru ve formě, ve které se vyrobí polymerací, může být výhodné podrobovat takto vytvořené mikročástice dalšímu zpracování před jejich vnášením do povlakových hmot podle vynálezu. Mikročástice se vyrábějí v disperzi alifatického uhlovodíku. 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 rozpouštědla (B). K tomuto případu dochází za určitých okolností, například tehdy, kdy kapalné rozpouštědlo (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 hmoty jako celku na substrát za vzniku filmu se špatným leskem.

K předcházení nebo vymýcení tohoto jevu je výhodným znakem vynálezu, že se mikročástice, vyrobené disperzní polymerací, dále spojují s polymerem, který je rozpustný v těžké organické kapalné složce (B) povlakové hmoty a je také slučitelný s filmotvornou polymerní složkou (A). Tento další polymer, označovaný zde jakožto pomocný polymer, je v podstatě nezesítněný. Mikročástice se nejběžněji spojují s pomocným polymerem při disperzní polymeraci bezprostředně spojené s polymerací v disperzi dalšího monomeru, ze kterého se pomocný polymer odvozuje, v původním inertním kapalném prostředí 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 sesítovací 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) do kapalného rozpouštědla (B) se může část pomocného polymeru rozpouštět v tomto prostředí, jestliže má poměrně vysokou polaritu, nesmí to být na úkor účinnosti pomocného polymeru při předcházení závaž-

né 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. Například se do monomeru, ze kterého se pomocný polymer odvozuje, včlení monomer obsahující skupiny, které mohou reagovat se zbytkovými reaktivními hydroxymethylaminoskupinami nebo alkoxymethylaminoskupinami v mikročásticích; takovým monomerm může být hydroxymonomer nebo karboxymonomer, podobný reaktivnímu monomeru používanému při výrobě vlastních mikročástic polymeru.

Při vnášení mikročástic upravených pomocným polymerem do povlakové hmoty může postačovat přidat silná rozpouštědla do disperze takto upravených mikročástic k rozpouštění dostatečného množství pomocného polymeru 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 popsáním způsobem.

Mikročástice polymeru (C) jsou s výhodou obsaženy v povlakové hmotě v množství alespoň 2 % hmotnostní, výhodněji v množství 5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost filmotvorného polymeru (A) a mikročástic. Přitom se „mikročástice polymerů“ 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 rozpouštědla (B).

Kromě filmotvorného polymeru (A), kapalného rozpouštědla (B) a mikročástic 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 oxid titaničitý, oxid železitý, oxid chromitý, chroman olovnatý nebo uhlíkatá čerň nebo mohou být organické povahy, jako je například ftalocyaninová modř, ftalocyaninová zeleň, karbazolová violeť antrapyrimidinová žluť, flavantronová žluť, isoindolinová žluť, indantronová modř, chinakridonová violeť a perylenová červeň.

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, (metalízy), přičemž diferenciální jev odrazu světla záleží na zorném úhlu. Kterýkoliv ze shora uvedených kovových pigmentů může být obsažen v povlakové hmotě v množství 2 až

50 %, vztaženo 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 hmoty 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 benton nebo acetobutyráť celulózy.

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

Povlakové hmoty podle vynálezu obsahující mikročástice, 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, dosahované při použití mikročástic, jsou obzvláště zřejmé při tomto způsobu, jak bylo shora uvedeno.

Pro nanášení povlakové hmoty podle vynálezu, obsahující mikročástice, se může použít jakéhokoli způsobu stříkání, jako je stříkání se stlačeným vzduchem, elektrostatické stříkání, stříkání za horka a stříkání bez vzduchu a 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 stékání při nanášení, zvláště na ostrých hranách a v rozích substrátu komplikovaného tvaru nebo se zakryje poškrábání povlékaného substrátu. Může se nanášet film o tloušťce za sucha 0,01 cm bez jakéhokoli sklonu k záclonování nebo k chybám způsobeným nevhodným řízením orientace obsažených kovových pigmentů.

Po nanesení povlakové hmoty 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 sesíťování polymeru za pomoci popřípadě také obsaženého sesíťujícího prostředku.

Místo použití povlakové hmoty s mikročásticemi pro konečnou úpravu nebo krycí povlak, se povlaková hmota podle vynálezu může také použít pro dvouvrstvové povlékání obvykle označované jako „základní povlak/čirý povlak“; tento způsob má zvláštní význam pro vytváření povlaků s kovovým leskem. Při tomto způsobu se nejdříve na-

náší na povrch substrátu základní povlak podle vynálezu obsahující mikročástice a kovový pigment a formulovaný k dosažení maximálního lesku a pak se nanáší krycí povlaková hmota nepigmentovaná k dosažení vysokého lesku bez jakéhokoliv ovlivňování základního povlakového filmu. Použitá nepigmentovaná krycí nátěrová hmota může být jakákoliv povlaková hmota dobře známá pro tyto účely. Může se tedy použít filmotvorného polymeru jako je například akrylový polymer nebo polyesterová pryskyřice shora popsaných 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 hmota pro krycí povlak obsahuje zpravidla také sesítující prostředek a popřípadě katalyzátor shora popsaného typu. V případě potřeby tepelného zpracování k vytvrzení krycího povlaku se může provádět současně případné vytvrzování základního povlaku. Nebo se základní povlakový film může vytvrzovat před nanášením krycího povlaku.

Následující příklad povlakovou hmotu podle vynálezu objasňuje.

Příklad 1

Mísí se ve sloupci I, II a III uvedená hmotnostní množství jednotlivých složek:

	I	Díly hmotnostní II	III
Butylovaná melaminformaldehydová pryskyřice (67 % roztok v butanolu)	9,13	9,13	9,13
Polymer podporující rozliv (10% roztok v xylenu)	0,37	0,37	0,37
Teplem tvrditelný akrylový polymer 65% roztok v systému xylenu-butanol	34,92	34,92	44,81
Disperze modifikovaných mikročástic podle příkladu 2 (B)	16,64	—	—
Disperze modifikovaných mikročástic podle příkladu 3 (B)	—	19,04	—
Transparentní mletý oxid železitý (16 % oxidu železitého)	1,34	1,34	1,34
Disperze hliníkových vloček (20 % pasta)	8,73	8,73	8,73
Isopropanol	9,04	9,04	15,51
Butylacetát	6,03	6,03	10,34
Alifatický uhlovodík (teplota varu 100 až 120 °C)	5,02	5,02	8,61

Obě povlakové směsi I a II se zředí xylem na viskozitu 33 sekund při teplotě 25 °C, při měření pohárkem B. S. B3. Dva povlaky každé povlakové hmoty se nanesou mokry na mokry na kovové panely se základním reaktivním povlakem, přičemž se mezi povlaky nechá vždy 1 minuta zaschnutí. Po konečném dvouminutovém zaschnutí se panely vypalují při teplotě 127 °C po dobu 30 minut.

Rízení orientace hliníkových vloček a odolnost k tvoření záclon je lepší v případě povlakových směsí I a II než v případě povlakové směsi III.

Teplem tvrditelným akrylovým polymerem, použitým ve shora uvedených směsích je kopolymer styrenu (30 %), methylmetakrylátu (15 %), butylmetakrylátu (17 %), 2-ethylhexylakrylátu (20 %), hydroxyethylakrylátu (15 %) a metakrylové kyseliny, (3 %), přičemž procenta jsou vždy míněna hmotnostně. Polymer má střední molekulovou hmotnost 10 000 až 20 000.

Příklad 2

A.

Příprava sesíťovaných polymerních mikročástic

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

Díly hmotnostní

Alifatický uhlovodík (teplota varu 140 až 156 °C, obsah aromatických látek 0,05 %)	38,689
Methylmetakrylát	2,016
Metakrylová kyselina	0,040
Roubovaný kopolymer, stabilizátor (33 % roztok dále popsaný)	0,748
Azodiisobutyronitril	0,160

Nádoba se promyje inertním plynem a

vsázka se zahřeje na teplotu 100 °C za míchání. Vsázka se pak udržuje na teplotě 100 °C po dobu 30 minut k naočkování polymerní disperze, načež se přidají následující předem smíšené složky rovnoměrnou rychlostí v průběhu tří hodin, opět za udržování teploty 100 °C:

Díly hmotnostní

Roubovaný kopolymer jakožto stabilizátor (33% roztok dále popsáný)	7,009
Methylmetakrylát	32,871
Metakrylová kyselina	0,339
N-Butoxymethylakrylamid (60% roztok v systému butanol/xylen)	0,564
2-Hydroxyethylakrylát	0,339
Azodiisobutyronitril	0,210
Alifatický uhlovodík (teplota varu 140 až 156 °C, obsah aromatických látek 0,05 %)	17,015

Když je přidávání ukončeno, udržuje se reakční směs po dobu jedné hodiny na teplotě 100 °C, aby se zajistila dokonalá konverze monomerů a teplota se pak zvýší na teplotu zpětného toku 142 °C na dobu 3 až 4 hodin, aby se zajistilo dokonalé sesíťení částic. Produktem je jemná disperze sesíťených částic polymeru, mající celkový obsah pevných látek 38,2 % hmotnostní.

Obsah gelovitěho materiálu, nerozpustného v žádném rozpouštědle (jak se stanoví extrakcí tetrahydrofuranem), je 25,8 %.

Roubovaný kopolymer, použitý jakožto stabilizátor při shora popsaném způsobu, se připraví tímto způsobem:

12-Hydroxystearová kyselina se autokondenzuje na číslo kyselosti asi 31 až 34 mg KOH/g, což odpovídá molekulové hmotnosti 1650 až 1800, a pak se nechá reagovat s ekvivalentním množstvím glycidylmetakrylátu. Výsledný nenasycený ester se kopolymeruje s methylmetakrylátem a s glycidylmetakrylátem ve hmotnostním poměru 49 : 46 : 5 a takto získaný kopolymer se nakonec nechává reagovat s metakrylovou kyselinou a s p-nitrobenzoovou kyselinou v přítomnosti terciárního aminu jakožto katalyzátoru v poměru 0,070 hmotnostních dílů metakrylové kyseliny a 0,109 hmotnostních dílů p-nitrobenzoové kyseliny vždy na 100 dílů kopolymeru.

B.

Modifikace mikročástic pomocným polymerem

Do nádoby, vybavené stejně jako je uvedeno v odstavci A., se dává 58,136 dílů disperze, získané podle odstavce A., a 12,581 dílů xylenu.

Dávka se zahřeje na 115 °C a udržuje se

na této teplotě za přidávání následujících předem smíšených složek konstantní rychlostí po dobu tří hodin:

Díly hmotnostní

Methylmetakrylát	3,036
2-Hydroxyethylakrylát	1,732
Metakrylová kyselina	0,450
Butylmetakrylát	3,355
2-Ethylhexylakrylát	3,464
Styren	5,189
terc.-Butylperbenzoát	0,411
primární oktylmerkaptan	0,096
Roubovaný kopolymer jakožto stabilizátor (33% roztok shora popsáný)	1,357

Když je přidávání ukončeno, udržuje se reakční směs na teplotě 115 °C po dobu tří hodin k zajištění dokonalé konverze monomerů. Směs se pak ochladí na teplotu 100 °C a pak se do směsi přidá 2,548 dílů butoxyethanolu a 7,645 dílů butylacetátu.

Vzniklá disperze má celkový obsah pevných látek 37,0 %, obsah nerozpustného gelu (zjišťovaný extrakcí tetrahydrofuranem) je 26,6 %.

Příklad 3

A.

Příprava zesíťených polymerních mikročástic

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

Díly hmotnostní

Alifatický uhlovodík (teplota varu 200 až 240 °C, obsah aromatických látek 0,5 %)	9,923
Alifatický uhlovodík (teplota varu 140 až 156 °C, obsah aromatických látek 0,05 %)	24,555

Nádoba se propláchne inertním plynem a vsázka se zahřeje za míchání na teplotu 100 °C.

Do reaktoru se přidají tyto předem smíšené složky:

Díly hmotnostní

Methylmetakrylát	1,795
Metakrylová kyselina	0,037
Azodiisobutyronitril	0,143
Primární oktylmerkaptan	0,022
Roubovaný kopolymer jakožto stabilizátor (33% roztok popsáný v příkladu 1)	0,666

Obsah nádoby se udržuje na teplotě 100 °C za míchání po dobu 30 minut k naočkování disperze a pak se přímo do nádoby přidávají následující předem smísené složky rovnoměrnou rychlostí po dobu tří hodin za teploty rovněž udržované na 100 °C a za míchání a promývání inertním plynem;

Díly hmotnostní

Roubovaný kopolymer jakožto stabilizátor [33% roztok popsán v příkladu 1]	6,252
Methylmetakrylát	28,406
Metakrylová kyselina	0,302
Hydroxyethylakrylát	1,207
N-Methylolakrylamid [60% roztok ve vodě]	1,932
Azodiisobutyronitril	0,188
Alifatický uhlovodík [teplota varu 140 až 156 °C, obsah aromatických látek 0,05 %]	15,175

Když je přidávání ukončeno, udržuje se teplota reakční směsi na 100 °C po dobu dalších 30 minut za míchání a za promývání inertním plynem.

Tyto složky se předmísí a přidají se do obsahu v nádobě:

Díly hmotnostní

para-Toluensulfonová kyselina	3,112
Aceton	6,224

Teplota se pak zvýší na 140 °C a při této teplotě se obsažené rozpouštědlo vyvarí a recykluje se. Malé množství vody, zavedené N-methylolakrylamidem se odstraní v malém separátoru v recykličním potrubí v průběhu tohoto zahřívání.

Takto získaným produktem je jemná disperze zesíťovaných polymerních částic s celkovým obsahem pevných látek 38,8 % a s obsahem gelovitých látek, nerozpustných v žádném rozpouštědle, 36,9 %, jak stanoveno extrakcí tetrahydrofuranem.

PŘEDMET VYNÁLEZU

Povlaková hmota, vyznačená tím, že obsahuje (A) akrylový filmotvorný polymer, odvozený od alespoň jednoho alkylesteru kyseliny akrylové nebo metakrylové, popřípadě ve směsi s jinými ethylenicky nenasycenými monomery, (B) těkavé kapalné organické rozpouštědlo polymeru (A), (C) mikročástice zesíťovaných adičních polymerů, vyrobitelné disperzní polymerací ethylenicky nenasycených monomerů v alifatické uhlovodíkové kapalině, která je rozpouštědlem monomerů avšak zároveň nerozpouštědlem vytvářeného polymeru, v přítomnosti stabilizátoru disperze, jehož molekuly obsahují

B.

Modifikace mikročástic pomocným polymerem

Do nádoby, vybavené stejně jako je uvedeno v odstavci A., se vnese 57,239 hmotnostních dílů disperze, získané způsobem podle odstavce A. Vsázka se zahřeje za míchání na teplotu zpětného toku (140 až 145 °C).

Pak se přidávají předem smísené složky po dobu tří hodin do vráceného refluxovaného rozpouštědla konstantní rychlostí tak, aby byly monomery zředěny alespoň stejným objemem vráceného destilátu ředidla. Směs má toto složení:

Díly hmotnostní

Roubovaný kopolymer jakožto stabilizátor [33% roztok popsán v příkladu 1]	3,867
Methylmetakrylát	3,267
Hydroxyethylakrylát	1,708
Metakrylová kyselina	0,170
Butylmetakrylát	3,308
2-Ethylhexylakrylát	3,415
Styren	5,116
terc.-Butylperbenzoát	0,339

Když je přidávání ukončeno, udržuje se reakční směs na teplotě zpětného toku po dobu dvou hodin k zajištění dokonalé konverze monomerů.

Směs se pak ochladí na teplotu 100 °C a pak se přidá směs:

Butoxyethanol	5,064
Butylacetát	16,507

Vzniklá disperze má celkový obsah pevných látek 41,4 % a obsah gelovitého materiálu, nerozpustného v žádném rozpouštědle, je 22,7 %, jak stanoveno extrakcí tetrahydrofuranem.

alespoň jednu polymerní složku, která je solvatovatelná uhlovodíkovou kapalinou a alespoň jednu jinou složku, která není solvatovatelná uhlovodíkovou kapalinou a je schopna asociace s vytvářeným polymerem, přičemž alespoň jeden z monomerů obsahuje hydroxymethylaminoskupinu vzorce



nebo alkoxymethylaminoskupinu vzorce



kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a alespoň jeden jiný monomer obsahuje funkční skupinu schopnou reakce s uvedenou hydroxymethylaminoskupinou nebo s alkoxyethylaminoskupinou za podmínek polymerace, vybranou ze souboru zahrnujícího hydroxylovou skupinu, karboxylovou skupinu a karboxamidovou skupinu, přičemž tyto mikročástice jsou nerozpustné a jsou trvale dispergovány v roztočném polymeru (A) v rozpouštědle (B) a dá-

le obsahuje (D) další akrylový polymer, který je asociován s mikročásticemi a který je rozpustný v rozpouštědle (B) a který je pro své složení slučitelný s polymerem (A), přičemž mikročástice (C) spolu s podílem polymeru (D), který se z mikročástic působením rozpouštědla (B) nerozpouští, tvoří hmotnostně alespoň 2 %, vztaženo na hmotnost polymeru (A), mikročástic (C) a nerozpouštěného podílu polymeru (D).