



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.07.78 (P. 208197)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.03.80

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1983

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³

C08F 220/14
B41M 3/12

Twórcy wynalazku: Ireneusz Morawski, Grażyna Kęsicka, Stanisław Trybuła, Daniel Maksymiec, Władysława Wasilewska, Irena Hetper, Jacek Hetper, Stanisław Tanasiewicz, Henryk Zachwyc

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania lakieru błonotwórczego do maskowania kalkomanii

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania lakieru błonotwórczego służącego do maskowania kalkomanii przesuwankowej, nanoszonej zwłaszcza na ceramikę, szkło i metale.

Kalkomanię wytwarza się w znany sposób przez nanoszenie wzoru dekoracyjnego na papier odbijankowy typu Meta, po czym metodą sitodruku całość pokrywa się warstwą lakieru błonotwórczego. Znanie dotychczas lakiery do powlekania kalkomanii posiadają różny skład, jednak wszystkie są roztworami polimerów w rozpuszczalnikach organicznych.

Znany z brytyjskiego opisu patentowego nr 1018.844 lakier składa się z 40—44 części polimeru zawierającego 80—100% metakrylanu butylu a resztę (do 20%) metakrylanu metylu. Jako rozpuszczalniki tego polimeru stosowano glikolan butylu, czterohydronaftalen, eter jednoetylowy glikolu etylenowego oraz lotne alkilobenzeny, lotny destylat smoły.

Z opisów patentowych: Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3215575 oraz RFN nr 2156542 znany jest lakier będący 40% roztworem polimetakrylanu butylu w octanie etylu, 35% roztworem polimetakrylanu butylu lub roztworem żywicy akrylowej w eterze metylowym glikolu etylenowego. Jako plastifikator stosowano 3% ftalan dwubutylu.

Dobrymi własnościami fizycznymi i dobrym wypalaniem charakteryzowały się lakiery znane z japońskiego opisu patentowego nr 75161310 otrzymywane w temperaturze 70—80°C przez kopolimeryzację metakrylanów metylu i etylu, akrylanu butylu

2

oraz propionianu winylu. Jako rozpuszczalnik stosowano octan eteru metylowego glikolu etylenowego a jako plastifikator ftalany dwuetylowy i benzylowo-butyłowy oraz estry mono- i dwufenylowe.

Z opisu patentowego RFN nr 1902632 znana jest kalkomania samoprzylepna stosowana do nanoszenia wzorów dekoracyjnych na powierzchnie gięte, odporne na wysoką temperaturę, zawierająca warstwę środka przyczepnego, na bazie polimerów akrylowych i kopolimerów typu akrylany (octan winylu). W skład środka przyczepnego wchodzi również modyfikatory w postaci polimeryzowanych i uwodarnianych żywic kalafonii, estrów kalafonii, chlorowanych związków dwufenylowym i izomazlanem octanu sacharozy, oraz rozpuszczalniki, zwłaszcza alkohole i węglowodory alifatyczne.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania lakieru do maskowania kalkomanii przesuwankowej, szczególnie stosowanej w zdobieniu metodą przemysłową ceramiki, szkła, emalii.

Lakier do maskowania kalkomanii powinien posiadać własności umożliwiające łatwe nanoszenie go na powierzchnie dekoracyjne, tak aby dekoracje te nie ulegały zniszczeniu oraz powinien wysychać w czasie do 2 godzin: Powierzchnia arkusza pokrytego warstwą lakieru powinna być gładka. Powłoka wytworzona z lakieru przy przenoszeniu kalki na wyroby powinna być elastyczna i wytrzymała na zerwanie (R_r około 5 KG/cm² tj. około 490 kPa) aby w trakcie przenoszenia nie uległa zniszczeniu.

W trakcie wypalania ceramiki z naniesioną kalkomanią powłoka lakiernicza powinna ulec całkowitemu wypaleniu nie niszcząc dekoracji.

Istota wynalazku polega na tym, że lakier błonotwórczy do maskowania kalkomanii wytwarzany na drodze kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej metakrylanu butylu z metakrylanem metylu w obecności nadtlenu benzoilu jako katalizatora otrzymuje się w sposób dwuetapowy.

W pierwszym etapie mieszaninę składającą się z 30—38 części wagowych metakrylanu butylu, 7—15 części wagowych metakrylanu metylu, 30—40 części wagowych pozostałości po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów technicznych i 0,05—0,2 części wagowych 80% nadtlenu benzoilu poddaje się procesowi kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej intensywnie mieszając w temperaturze 90—125°C do otrzymania roztworu polimeru o lepkości $\eta^{20} = 18\text{--}40 \text{ N} \cdot \text{S/m}^2$ tj. 18—40 Pas, a następnie w drugim etapie roztwór polimeru schładza się wprowadzając 5—7 części wagowych ftalanu dwubutylu lub dwuoktylu oraz 5—15 części wagowych pozostałości po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów technicznych i 3—5 części wagowych mieszaniny składającej się z alkoholu dwuacetonowego i tlenu mezytylu w stosunku wagowym od 12:1 do 9:1 z domieszką niewielkiej ilości acetonu, wody, zasadowych fosforanów sodu i wyższych produktów kondensacji aldolowej acetonu, do otrzymania roztworu polimeru o lepkości $\eta^{20} = 1,5 \text{ N} \cdot \text{S/m}^2\text{--}3,5 \text{ N} \cdot \text{S/m}^2$ tj. 1,5 Pa·s do 3,5 Pa·s, a w przypadku otrzymywania lakieru barwnego barwnika korzystnie w postaci nigrozyny tłuszczowej, rozpuszcza się w mieszaninie alkoholu dwuacetonowego i tlenu mezytylu w stosunku wagowym od 12:1 do 9:1 z domieszką niewielkiej ilości acetonu, wody, zasadowych fosforanów sodu i wyższych produktów kondensacji aldolowej acetonu a następnie wprowadza się go do ochłodzonego do temperatury poniżej 80°C rozcieńczonego ftalanem dwubutylu i pozostałością po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów technicznych roztworu polimeru.

W sposobie według wynalazku korzystnie jest stosować pozostałość po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów, która destyluje w granicach temperatur 135—180°C i posiada gęstość $d_4^{20} = 865\text{--}920 \text{ kg/m}^3$.

Otrzymanym sposobem według wynalazku lakierem, pokryto metodą sitodruku arkusz dekoracyjny do uzyskania warstwy lakieru o grubości 20 μm w celu wytworzenia kalkomanii przesuwankowej a następnie całość poddaną suszeniu w temperaturze otoczenia. Tak otrzymaną kalkomanie przeniesiono na wyrób ceramiczny, który następnie wypalono. Stwierdzono całkowite wypalenie się lakieru. Uzyskano wzór o pożądanej kolorystyce, bez spryszczeń.

Lakier według wynalazku charakteryzuje się dobrymi własnościami dzięki zastosowaniu, jako rozpuszczalnika w drugim etapie kopolimeryzacji, pozostałość po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów technicznych oraz mieszaniny składającej się z alkoholu dwuacetonowego i tlenu mezytylu z niewielką ilością acetonu, wody, zasadowych fosforanów sodu i wyższych produktów kondensacji aldolowej acetonu.

W przypadku wprowadzenia w drugim etapie kopolimeryzacji jako rozpuszczalnika tylko pozostałości po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów, uzyskany lakier nie nadawał się do maskowania kalkomanii ze względu na gorszą klarowność, utrudnione powlekanie oraz tworzenie się pęcherzyków powietrza w powłoce.

Zastosowanie w tym etapie jako rozpuszczalnika tylko mieszaniny składającej się z alkoholu dwuacetonowego i tlenu mezytylu z niewielką ilością acetonu, wody, zasadowych fosforanów sodu i wyższych produktów kondensacji aldolowej acetonu prowadzi z kolei do wytworzenia lakieru kruchego, mało wytrzymałego na rozrywanie.

W celu zwiększenia elastyczności powłok lakierniczych do lakieru wprowadzono plastifikator w postaci ftalanu dwubutylu lub dwuoktylu w ilości 5—7% w stosunku do ilości lakieru. Stwierdzono, że zwiększenie ilości plastifikatora do 10% około dwukrotnie pogarsza wytrzymałość na zerwanie powłok z tego lakieru oraz powoduje zwiększenie wydłużenia pod obciążeniem, co wpływa na odkształcenie powłok przy przenoszeniu kalki na wyroby ceramiczne. Wydłuża się także czas schnięcia powłok. Użycie plastifikatora w ilości poniżej 5% powoduje zbyt małą elastyczność powłok oraz ich kruchość.

W przypadku otrzymywania lakieru barwnego barwnik rozpuszcza się w mieszaninie alkoholu dwuacetonowego i tlenu mezytylu z niewielką ilością acetonu, wody, zasadowych fosforanów sodu i wyższych produktów kondensacji aldolowej acetonu, a następnie roztwór wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w drugim etapie kopolimeryzacji, gdy temperatura obniży się do 80°C, ponieważ obecność barwnika w mieszaninie reakcyjnej utrudnia proces kopolimeryzacji, a wprowadzenie go do mieszaniny mającej wyższą temperaturę od 80°C powoduje zmianę jego barwy.

Zawartość mieszaniny alkoholu dwuacetonowego i tlenu mezytylu z niewielką ilością acetonu, wody, zasadowych fosforanów sodu i wyższych produktów kondensacji aldolowej acetonu w lakierze musi być mniejsza niż 5%, gdyż przy większej ilości tej mieszaniny powłoki z lakieru są kruche.

Lakier według wynalazku znajduje zastosowanie do wytwarzania kalkomanii przesuwankowej, szczególnie stosowanej w zdobieniu metodą przemysłową ceramiki, szkła, emalii. Kierunek stosowania uzależniony jest od rodzaju farb użytych do wytwarzania motywów dekoracyjnych.

Przykład I. Mieszaninę składającą się z 34 g metakrylanu butylu i 11 g metakrylanu metylu poddaje się procesowi kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej w obecności 0,125 g 80% nadtlenu benzoilu używając jako rozpuszczalnika 35 g pozostałości po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów technicznych, która destyluje w granicach temperatur 135—180°C i posiada gęstość $d_4^{20} = 865\text{--}920 \text{ kg/m}^3$.

Proces prowadzi się w temperaturze 100—115°C. Po upływie 12 godzin roztwór polimeru uzyskuje lepkość $\eta^{20} = 30 \text{ N} \cdot \text{S/m}^2$ tj. 30 Pa·s. W drugim etapie roztwór polimeru schładza się a następnie wprowadza 7 g ftalanu dwubutylu oraz 8 g pozostałości po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów i 0,02 g nigrozyny tłuszczowej I rozpuszczonej w 5 g mieszaniny

alkoholu dwuacetonowego i tlenku mezytylu w stosunku wagowym od 12:1 do 9:1, z domieszką niewielkiej ilości acetonu, wody, zasadowych fosforanów sodu i wyższych produktów kondensacji aldolowej acetonu. Otrzymany roztwór polimeru posiada lepkość $\eta = 2,5 \text{ N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$ tj. $2,5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Przykład II. Mieszaninę, w skład której wchodzi 30 g metakrylanu butylu i 15 g metakrylanu metylu poddaje się kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej w obecności 0,05 g 80% nadtlenu benzoilu, stosując jako rozpuszczalnik 40 g pozostałości jak w przykładzie I. Proces prowadzi się w temperaturze 90–100°C w czasie 6 godzin do uzyskania roztworu polimeru o lepkości $\eta^{20} = 18 \text{ N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$ tj. $18 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. W drugim etapie roztwór polimeru schładza się, następnie wprowadza się 7 g ftalanu dwubutylu oraz 5 g pozostałości jak w przykładzie I i 3 g mieszaniny jak w przykładzie I. Uzyskany roztwór polimeru posiada lepkość $\eta^{20} = 1,5 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ tj. $1,5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Przykład III. Mieszaninę składającą się z 38 g metakrylanu butylu i 7 g metakrylanu metylu poddaje się kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej w obecności 0,2 g 80% nadtlenu benzoilu, stosując jako rozpuszczalnik 30 g pozostałości jak w przykładzie I. Proces prowadzi się w temperaturze 100–125°C w czasie 18 godzin do uzyskania roztworu polimeru o lepkości $\eta^{20} = 40 \text{ N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$ tj. $40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. W drugim etapie roztwór polimeru schładza się, następnie wprowadza się 5 g ftalanu dwuoktylu oraz 15 g pozostałości jak w przykładzie I i 5 g mieszaniny jak w przykładzie I. Uzyskany roztwór polimeru posiada lepkość $\eta^{20} = 3,5 \text{ N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$ tj. $3,5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania lakieru błonotwórczego do maskowania kalkomanii na drodze kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej metakrylanu butylu z metakrylanem metylu w obecności nadtlenu benzoilu jako

katalizatora i ftalanu dwubutylu lub dwuoktylu jako plastyfikatora, **znamienny tym**, że proces kopolimeryzacji prowadzi się w sposób dwuetapowy, przy czym w pierwszym etapie mieszaninę składającą się z 30–38 części wagowych metakrylanu butylu, 7–15 części wagowych metakrylanu metylu, 30–40 części wagowych pozostałości po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów technicznych i 0,05–0,2 części wagowych 80% nadtlenu benzoilu poddaje się procesowi kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej intensywnie mieszając w temperaturze 90–125°C do otrzymania roztworu polimeru o lepkości $\eta^{20} = 18–40 \text{ N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$ tj. $18–40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, a następnie w drugim etapie roztwór polimeru schładza się wprowadzając 5–7 części wagowych ftalanu dwubutylu lub dwuoktylu oraz 5–15 części wagowych pozostałości po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów technicznych i 3–5 części wagowych mieszaniny składającej się z alkoholu dwuacetonowego i tlenku mezytylu w stosunku wagowym od 12:1 do 9:1 z domieszką niewielkiej ilości acetonu, wody, zasadowych fosforanów sodu i wyższych produktów kondensacji aldolowej acetonu, do otrzymania roztworu polimeru o lepkości $\eta^{20} = 1,5 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2–3,5 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ tj. $1,5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ do $3,5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, a w przypadku otrzymywania lakieru barwnego, barwnik korzystnie w postaci nigrozyny tłuszczowej, rozpuszcza się w mieszaninie alkoholu dwuacetonowego i tlenku mezytylu w stosunku wagowym od 12:1 do 9:1 z domieszką niewielkiej ilości acetonu, wody, zasadowych fosforanów sodu i wyższych produktów kondensacji aldolowej acetonu a następnie wprowadza się go do roztworu polimeru ochłodzonego do temperatury poniżej 80°C rozcieńczonego ftalanem dwubutylu i pozostałością po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów technicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się do kopolimeryzacji pozostałość po wydzieleniu p-ksylenu z ksylenów destylującą w granicach temperatur 135–180°C i posiadającą gęstość $d_4^{20} = 865–920 \text{ kg}/\text{m}^3$.