



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.05.74 (P. 170926)

Pierwszeństwo: 11.05.73 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP C09d 1/04

Int. Cl.² C09D 1/04

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: USS Engineers and Consultants, Inc., Pittsburgh
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek powłokowy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek powłokowy w postaci wodnego roztworu lub wodnej dyspersji.

Przy wytwarzaniu elektrycznej stali o ziarnach zorientowanych stosowanej do wyrobu magnetycznych rdzeni transformatorów lub silników, gdy wymagane są możliwie najlepsze właściwości magnetyczne, zwykle w końcowym etapie obróbki wytwarza się nieorganiczną powłokę, np. powłokę zwaną „Core Plate 5”. Taka stal o ziarnach zorientowanych ma już powłokę tlenkową, wytworzoną z tlenku magnezu, stosowanego w czasie obróbki stali do ochrony przy wyżarzaniu i z połączenia tego tlenku z żelazem i tlenkami krzemu pochodzącymi ze stali. Nieorganiczna powłoka „Core Plate 5” ma za zadanie polepszyć izolację elektryczną i stworzyć na blasze powłokę bardziej równomierłą, mocniej przylegającą i ściślejszą od powłoki z naturalnych tlenków.

Znane środki powłokowe stosowane do tego celu stanowią zawiesinę kwasu fosforowego i tlenku glinowego lub fosforanu glinowego oraz obojętnych wypełniaczy, takich jak mika. Z zawiesiny tej wytwarza się cienką powłokę i wypala ją w piecu w celu wysuszenia i spowodowania reakcji z pierwotnymi tlenkami. Powłoka ta powinna zachować właściwości izolacyjne po wyżarzaniu odprężającym w temperaturze do 845°C, stosowanym po przecinaniu, perforowaniu, wykrawaniu lub zwijaniu stalowych arkuszy. Niekiedy procesowi wyżarzania

2

odprężającego lub ogrzewania poddaje się stale elektryczne nie zorientowane, toteż wymagające nieorganicznej powłoki izolującej, ale przeważnie nie zorientowane stale elektryczne nie wymagają wyżarzania odprężającego i zwykle pokrywa się je lakierem organicznym, np. typu fenolo-formaldehydowego, takiego jak „Core Plate 3” lub typu asfaltowego, takiego jak „Core Plate 1”, w celu zapewnienia izolacji, smarowania i ochrony przed koro-

zją. Wady różnych znanych powłok polegają na tym, że do ich wytwarzania stosuje się organiczne rozpuszczalniki, które są dość trudne w użyciu i stwarzają problem zanieczyszczenia środowiska, a powłoki takie stają się lepkie podczas wyżarzania, zaś powłoki nieorganiczne są zwykle silnie kwaśne, działają korodująco i są nietrwałe w magazynowaniu. Poza tym znane powłoki niedostatecznie przylegają i mają złą spoiwość, co powoduje ich odpryskiwanie lub odtłuszczanie się oraz ścieranie podczas wytłaczania, perforowania lub obcinania. Dodatkową wadą znanych powłok jest to, że zwykle trzeba je specjalnie dobierać w zależności od potrzeb.

Aczkolwiek pewne czwartorzędowe krzemiany amoniowe stosowano już jako spoiwa i do wytwarzania pewnych typów powłok, zwłaszcza zabezpieczających przed rdzewieniem i chociaż pewne kopolimery etylenu stosuje się do powlekania niektórych podłoży, to jednak nie proponowano dotych-

czas kombinowania obu tych tworzyw powłokowych w sposób taki, jaki stosuje się zgodnie z wynalazkiem, to jest w celu uzyskania powłoki izolującej elektrycznie, stanowiącej ochronę i smarującą.

Powłoki ze środka według wynalazku mogą być wytwarzane tak, że spełniają wszystkie wymagania stawiane powłokom na stali elektrycznej i mają pewne zasadnicze zalety w porównaniu ze znanymi środkami stosowanymi do tego celu. Są one bowiem oparte na wodzie, toteż nie stwarzają problemu zapalności i zanieczyszczenia środowiska, jak to ma miejsce w przypadku lakierów zawierających rozpuszczalniki organiczne. Stosunek wzajemny składników organicznych i nieorganicznych środków według wynalazku można dobierać tak, że otrzymuje się powłoki o smarowności, wytrzymałości i zdolności przylegania takiej, jaką mają żywice organiczne, a równocześnie po wypaleniu większości składników organicznych podczas wyżarzania pozostawiają dostatecznie dużą powłokę krzemianową o dobrych właściwościach izolacyjnych. Manipulowanie środkami według wynalazku jest dogodniejsze niż posługiwanie się znanymi nieorganicznymi materiałami powłokowymi, stanowiącymi silnie kwaśne zawiesiny, korodujące i nie-trwałe podczas składowania.

Środki według wynalazku mogą mieć małą lepkość przy dużej zawartości składników stałych, toteż można z nich wytwarzać powłoki cienkie, stosując znane sposoby, np. powlekanie za pomocą walców, skrobaków, dysz rozpylających lub przez zanurzanie. Ponieważ taki sam środek według wynalazku może być stosowany zamiast znanej powłoki organicznej (Core Plate 3) lub nieorganicznej (Core Plate 5) na wszystkich typach stali elektrycznej, przeto wytwarzanie powłok jest łatwiejsze i wymaga prostych urządzeń.

Środek powłokowy według wynalazku składa się z wodnego roztworu krzemianu organiczno-amoniowego, np. takiego jak krzemian czteroetanolamoniowy lub metylotrójetanoloamoniowy, zmieszanego z organiczną żywicą, korzystnie w postaci dyspersji lub roztworu, takiego jak roztwór kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym albo w postaci amoniakalnych dyspersji lub dyspersja kopolimeru, terpolimeru lub jonomeru etylenowego. Krzemiany organiczno-amoniowe stosowane zgodnie z wynalazkiem różnią się od zwykłych nieorganicznych krzemianów alkalicznych tym, że czwartorzędowy kation amoniowy jest lotny i może być usuwany przez ogrzewanie w umiarkowanej temperaturze, przy czym pozostaje zasadniczo tylko krzemionka.

Czwartorzędowe krzemiany organiczno-amoniowe stosowane zgodnie z wynalazkiem są znane z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 689 245 3 239 521, 3 239 549 i 3 248 237. Mają one ogólny wzór $WM_2O.X(N_nR_p)_2O.YSiO_2.ZH_2O$, w którym W oznacza liczbę 0 lub 1, X oznacza liczbę 0,33—1,5, Y oznacza liczbę 2—10, Z oznacza liczbę 1—20, M oznacza metal alkaliczny, R oznacza rodnik organiczny, który z atomem azotu tworzy zasadę o wzorze NR, w którym poszczególne podstawniki R niezależne od siebie oznaczają rodniki alkilowe lub alkanolowe, lub tworzą grupy hetero-

cykliczne i zawierają po 1—20 atomów węgla, n oznacza liczbę całkowitą 1—10, a p oznacza co najmniej 4.

Typowymi przykładami takich krzemianów są krzemiany metylotrójetanoloamoniowe lub czteroetanolamoniowe. Zwykle stanowią one wodne roztwory o małej lepkości, w których stosunek molarowy SiO_2 do organicznego kationu wynosi 0,5—22,5, przy czym zawartość krzemionki wynosi do 45% wagowych. Występują one również w postaci suchych proszków o stosunku molowym 7,5:1 lub wyższym i zawierających do 70% wagowych krzemionki. W celu zastosowania w środku według wynalazku proszek taki należy rozpuścić w wodzie. Korzystnie stosuje się gotowe wodne roztwory, takie jak Quram 220, w którym stosunek molarowy SiO_2 do organicznego kationu wynosi 12,5:1.

Stwierdzono, że około 75% pierwotnego krzemianu organiczno-amoniowego o wyżej podanym wzorze ogólnym można zastąpić oddzielnym roztworem krzemianu metalu alkalicznego, np. krzemianu sodowego o stosunku molowym $SiO_2:Na_2O$ wynoszącym około 1,60—3,75. Oznacza to, że środek według wynalazku może zawierać rozpuszczalny krzemian metalu alkalicznego w ilości do około 3 razy większej od zawartości czwartorzędowego krzemianu amoniowego.

Etylenowe kopolimery terpolimery i jonomery są żywicami termoplastycznymi, mającymi wiele właściwości polietylenu, ale ponieważ zawierają w łańcuchach grupy karboksylowe i hydroksylowe, przeto mają bardzo dobrą przyczepność do powierzchni metalowych i w pewnych warunkach mogą być poddawane przemianom lub sieciowaniu. Stosowane w opisie określenie „jonomer oznacza kopolimer etylenu i monomeru takiego jak kwas akrylowy, metakrylowy lub krotonowy, w postaci soli, który może być sieciowany za pomocą wiązań jonowych. Określenie „zobojętniony” lub częściowo zobojętniony polimer etylenu i monomeru zawierającego kwas karboksylowy, obejmuje także jonomery. Korzystnie stosuje się kopolimery etylenu z kwasem akrylowym o dużej zawartości kwasu, np. 18—24%, które przez ogrzewanie z wodorotlenkiem amonu lub innymi alkaliimi mogą być przeprowadzane w roztwory ciekłe, roztwory o konsystencji mydeł lub dyspersje. Zobojętnianie lotnymi alkaliimi, takimi jak wodny roztwór amoniaku lub aminy, jest korzystne przy wytwarzaniu powłok sposobem według wynalazku, ponieważ lotne alkalia można usuwać przez ogrzewanie, pozostawiając powłokę z pierwotnej żywicy nierozpuszczalnej w wodzie. Dyspersje kopolimerów stosowane zgodnie z wynalazkiem, wytwarza się umieszczając żywiczny kopolimer w zamkniętym naczyniu wraz z wodnym roztworem amoniaku, korzystnie użytego w ilości większej niż wynikająca z obliczeń stechiometrycznych i mieszając w temperaturze 90—130°C aż do otrzymania roztworu.

Środki według wynalazku o szczególnie korzystnych właściwościach wytwarza się sporządzając roztwór lub dyspersję czwartorzędowego krzemianu amoniowego w uprzednio przygotowanym roztworze lub dyspersji kopolimeru etylenu z kwasem karboksylowym zawierającym około 60—90% wago-

wych etylenu, przy czym polimer etylenowy jest w roztworze w lotnych alkaliach. W roztworach takich kopolimer etylenu z kwasem akrylowym może być w całości lub częściowo zastąpiony innymi kopolimerami, terpolimerami lub jonomerami etylenu z innymi etylenowo nienasyconymi kwasami karboksylowymi, takimi jak kwas metakrylowy lub krotonowy, albo z ich estrami lub z etylenowo nienasyconymi estrami, takimi jak octan winylu. Stosuje się kopolimery etylenu z octanem winylu zawierające 60–90% wagowych etylenu, dostępne w postaci koloidalnych dyspersji zawierających łącznie 42–50% substancji stałych, ale można też stosować dyspersję o innym stężeniu. Ponieważ te żywice zwykle nie rozpuszczają się w alkaliach, przeto dyspersje przeważnie wytwarza się prowadząc polimeryzację emulsyjną i następnie utrwalając za pomocą środków powierzchniowo czynnych. Takie dyspersje żywic przyczyniają się do zwiększenia trwałości środków według wynalazku i zmniejszają ich koszt, ale przeważnie korzystnie jest stosować znaczny udział dyspersji kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym, ponieważ może on być sieciowany i w powłokach wytworzonych z środków według wynalazku wykazuje lepsze właściwości w wysokiej temperaturze, jak również ułatwia zdyspergowanie małych ilości dodatków, takich jak wypełniacze lub oleje.

Środki według wynalazku mogą zawierać utrwalające aminy, takie jak etanoloamina lub morfolina, które zapobiegają żelowaniu mieszanym dyspersji. W środkach według wynalazku można bardzo łatwo wytwarzać zawieszinę wypełniaczy, takich jak gliny, talk lub mika, które dodaje się w celu polepszenia właściwości powłoki lub zmniejszenia jej kosztu. W celu uzyskania powłok zabarwionych lub nieprzezroczystych można stosować dodatek pigmentów, takich jak tlenek żelaza lub tlenek tytanu. W celu polepszenia zdolności zwilżania lub dyspergowania albo zapobiegania powstawaniu piany, można stosować dodatek środków powierzchniowo czynnych. W celu polepszenia smarowności i odporności powłok na ścieranie można w środkach tych emulgować substancje smarne, takie jak oleje, a w celu regulowania lepkości dyspersji można dodawać zagęszczacze. W celu spowodowania sieciowania polimerów etylenowych można stosować dodatki innych żywic lub substancji tworzących żywice, takich jak dwuacetonokryloamid lub sześciometoksymetylomelamina lub fenoloformaldehyd.

Stwierdzono, że te dyspersje lub roztwory polimerów etylenowych można mieszać z roztworami alkalicznymi krzemianów, otrzymując ciekłą mieszaninę, którą można stosować jako ciekłą warstwę na różnych podłożach i następnie suszyć ją, otrzymując trwałe, gładkie powłoki. Powłoki te mogą być wytwarzane przy użyciu stosunku SiO_2 , pochodzącego z czwartorzędowego krzemianu amoniowego, do polimeru wynoszącym od około 20 : 1 do 1 : 20, ale korzystnie ten stosunek wagowy wynosi około 1 : 1 do 10 : 1.

Zadowolające wyniki uzyskuje się susząc te powłoki w piecu w ciągu kilku minut w temperaturze 150°C lub kilku sekund w temperaturze oko-

ło 400°C. Powłoki wytworzone z środka według wynalazku mają bardzo dobre właściwości izolowania elektrycznego, zwłaszcza nałożone na grubość około 1–5 mikronów powłoki na blasze ze stali elektrycznej do wyrobu magnetycznych rdzeni. Organiczna faza tych powłok zmniejsza ich ścieralność i nadaje im wytrzymałość lub elastyczność większą od osiąganą przy użyciu znanych powłok nieorganicznych na stali elektrycznej. Gdy stal elektryczna z powłokami z środka według wynalazku wyżarza się w temperaturze do około 843°C, wówczas większość składników organicznych ulega spaleni i pozostaje powłoka składająca się praktycznie biorąc wyłącznie z krzemionki, o barwie nieco zaciemnionej przez pozostałości węgliste. Wypalona powłoka zachowuje bardzo dobrą zdolność elektrycznego izolowania i nie działa nawęglająco lub szkodliwie na elektryczną stal.

Środki według wynalazku można też stosować do wytwarzania powłok na innych podłożach i innych metalach, gdy pożądana jest ich ochrona przed działaniem ciepła w stopniu większym niż można to uzyskać przy stosowaniu większości znanych powłok żywicznych oraz duża wytrzymałość powłok, dobra przyczepność i smarność oraz ścieralność mniejsza niż powłok czysto nieorganicznych, jak również odporność na czynniki chemiczne, zużywanie się i ochrona przed korozją. Z środków według wynalazku można też wytwarzać powłoki lub impregnować tymi środkami papier, drewno i inne tworzywa porowate, czyniąc je odpornymi na działanie wilgoci, olejów i ciepła lub zwiększając ich wytrzymałość. Ze względu na bardzo dobrą zdolność izolowania elektrycznego, odporność na działanie ciepła, wysoką przyczepność i wytrzymałość, z środków według wynalazku można wytwarzać dobre powłoki na drutach.

W tablicy I zestawiono przykładowo skład środków według wynalazku omówionych w przykładach I–IV. Skład ten podano w częściach wagowych.

Przykłady I i II. Kopolimer etylenu z kwasem akrylowym (20% kwasu akrylowego) w postaci roztworu zawierającego 22% stałej żywicy w wodorotlenku amoniowym miesza się z roztworami krzemianu organiczno-amoniowego w różnych stosunkach, podanych w tablicy. Przed zmieszaniem, w celu zapobiegania żelowaniu do dyspersji kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym dodaje się monoetanoloaminy (przykład I). Dodatek morfolidy (przykład II) wprowadza zapobieganie żelowaniu, ale zwiększa lepkość środka i przy większym stosunku składnika organicznego do krzemianu żelowanie następuje szybciej niż przy dodaniu monoetanoloaminy.

Stabilność mieszaniny zależy także od stosunku składnika żywicznego do składnika krzemianowego, a mianowicie przy większej zawartości krzemianu (przykład II) środek jest trwały w ciągu kilku miesięcy, podczas gdy środek o stosunkowo większej zawartości żywicy (przykład I) gęstnieje już po kilku tygodniach i trzeba go przed użyciem rozcieńczać. Środek zawierający stosunkowo więcej kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym żeluje szybciej, a środki zawierające kopolimery o wyższym wskaźniku topnienia są trwalsze niż środki

Tablica 1

Składniki	Zawartość składników środka w przykładach					
	I	II	III	IV	V	VI
Zywica						
22% roztwór amoniakalny kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym	100	100	—	—	100	100
Dyspersja kopolimeru etylenu z octanem winylu	—	—	100	—	—	—
Dyspersja jonimeru etylenowego	—	—	—	100	52	60
Krzemian						
Roztwór krzemianu metylo-trójetanolamoniowego	100	200	100	330	272	200
Krzemian sodowy, w którym stosunek procentowy $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,22$	—	—	—	—	—	67
Różne dodatki						
Monoetanolamina	2—4	—	0	0—2	8	5,6
Morfolina	—	2—4	—	—	—	—
Wypełniacz kaolinowy	—	—	—	—	—	110
Środek smarny — olej mineralny lub tłuszcz	—	—	—	—	—	14
Substancje powierzchniowo czynne	—	—	—	—	—	0,78

zawierające te kopolimery o niskim wskaźniku topnienia.

Z środków opisanych w przykładach I i II wykonano metodą walcową powłoki na zorientowanej i nie zorientowanej stali elektrycznej i ogrzewano je w temperaturze 300°C w ciągu 1—5 minut, otrzymując suche powłoki o grubości około 1—2,5 mikrona. Powłoki otrzymane z środka opisanego w przykładzie I są gładkie i bardziej zwarte niż powłoki z środka opisanego w przykładzie II. Gdy powłoki na stali zorientowanej poddaje się wyżarzaniu odpuszczającemu w temperaturze około 800—850°C w atmosferze redukującej, to przy użyciu środka opisanego w przykładzie I otrzymuje się powłoki połyskujące, o barwie czarnej i bardzo silnie przyczepne, natomiast powłoki z środka opisanego w przykładzie II są bardziej matowe, szare i nieco mniej przyczepne. Oba te typy powłok nie mają szkodliwego wpływu na właściwości magnetyczne określane metodą Epsteina (ASTM A 343), a ich zdolność izolowania, nawet przy tak małej grubości, mierzona metodą Franklina (ASTM A 344) przed i po wyżarzaniu, jest dobra.

Przykłady III i IV. Dyspersje kopolimerów etylen-octan winylu lub jonimerów miesza się z czwartorzędowym krzemianem amoniowym, otrzymując mieszaniny bardzo trwałe w szerokich granicach stosunku obu składników, toteż nie ma potrzeby dodawania monoetanolaminy lub innej aminy jako substancji stabilizującej, co jest konieczne przy stosowaniu kopolimerów etylenu z kwasem akrylowym. Powłoki wykonane z tych środków w sposób analogiczny do opisanego w przykładach I i II mają właściwości takie, jak podano w przykładach I i II.

Przykład V. Dyspersję kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym oraz dyspersję jonimeru ety-

lenowego miesza się z czwartorzędowym krzemianem organiczno-amoniowym w stosunku podanym w tablicy I, otrzymując środek o właściwościach korzystniejszych od właściwości środków opisanych w przykładach I—IV, gdyż jest on trwalszy i daje powłoki gładkie, bardziej jednolite, o lepszej przyczepności i odporniejsze na ścieranie niż powłoki z środków opisanych w poprzednich przykładach. Z środka tego, zawierającego 38—40% substancji stałych, wytwarza się metodą walcowania powłoki na stali elektrycznej i wyprąza je w temperaturze około 300°C w ciągu 1—3 minut lub w temperaturze około 400°C w ciągu 30 sekund. Powłoki te są gładkie, i dobrze przyczepne, a po wyżarzeniu stali w temperaturze około 845°C pozostają gładkie, są ciemno zabarwione i bardzo dobrze przylegają, a ich zdolność izolowania elektrycznego ustalana metodą Franklina (ASTM A 344.68) w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 21 atmosfer wynosi 0,00—0,10 A.

Przykład VI. W próbie tej zamiast części krzemianu organiczno-amoniowego stosuje się krzemian sodowy, a w celu obniżenia kosztu środka dodaje się kaolin jako wypełniacz. Stwierdzono, że korzystnie jest emulgować w tym środku niewielką ilość oleju smarnego lub tłuszczu, gdyż zwiększa to odporność powłok na ścieranie, gdy powierzchnie mające te powłoki pociera się jedną o drugą. Powłoki wytworzone z tego środka i wyprązane w warunkach podanych w przykładzie V mają właściwości podobne do powłok z środka opisanego w przykładzie V, lecz są nieco mniej połyskujące.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek powłokowy, **znamienny** tym, że stanowi wodny roztwór lub dyspersję czwartorzę-

dowego krzemianu amoniowego o ogólnym wzorze $WM_2O.X(N_nR_p)_2O.YSiO_2.ZH_2O$, w którym W oznacza liczbę 0—1, X oznacza liczbę 0,33—1,5, Y oznacza liczbę 2—10, Z oznacza liczbę 1—20, M oznacza metal alkaliczny, R oznacza rodnik organiczny, który z atomem azotu tworzy zasadę o wzorze NR, w którym poszczególne podstawniki R niezależnie od siebie oznaczają rodniki alkilowe lub alkanolowe albo tworzą grupy heterocykliczne i zawierają po 1—20 atomów węgla, n oznacza liczbę całkowitą 1—10, a p oznacza co najmniej 4, z polimerem etylenowym takim jak kopolimer etylenu z etylenowo nienasyconym kwasem karboksylowym lub estrem, terpolimery lub jonomer i stosunek wagowy SiO_2 zawartego w czwartorzędowym krzemianie amoniowym do polimeru etylenowego wynosi od 20:1 do 1:20, przy czym środek może ewentualnie zawierać również znane dodatki.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera czwartorzędowy krzemian amoniowy w postaci wodnego roztworu i polimer etylenowy w postaci wodnego roztworu, dyspersji lub lateksu.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera polimer etylenowy będący jonomerem zawierającym amon, metal alkaliczny lub lotne alkalia.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że część zawartego w nim polimeru etylenowego pochodzącego od etylenu stanowi około 60—90% wagowych.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera krzemian o ogólnym wzorze podanym w zastrz. 1, w którym (N_nR_p) oznacza grupę o wzorze $CH_3N(CH_2CH_2OH)_3$.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera krzemian o ogólnym wzorze podanym w zastrz. 1, w którym grupa (N_nR_p) oznacza grupę $N(CH_2CH_2OH)_4$.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera krzemian o ogólnym wzorze podanym w zastrzeżeniu 1, w którym stosunek wagowy zawartego w nim SiO_2 do polimeru etylenowego wynosi od około 1:1 do około 10:1.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polimer etylenowy zawiera kopolimer etylenu i octanu winylu w postaci wodnej dyspersji lub lateksu.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polimer etylenowy zawiera kopolimer etylenu z kwasem akrylowym w postaci wodnego roztworu lub zawiesiny.

10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera polimer etylenowy będący mieszaniną kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym w postaci wodnego roztworu soli amonowej i jonomeru etylenu z kwasem metakrylowym w postaci wodnej dyspersji.

11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera rozpuszczalny krzemian metalu alkalicznego w ilości około 3 razy większej od ilości zawartego czwartorzędowego krzemianu amoniowego.

12. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję przeciwdziałającą żelowaniu, zwłaszcza aminę działającą utrwalająco.

13. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polimer etylenowy zawiera mieszaninę kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym w postaci wodnego roztworu soli amonowej i kopolimeru etylenu z octanem winylu w postaci wodnej dyspersji.

14. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polimer etylenowy zawiera mieszaninę kopolimeru etylenu z kwasem akrylowym w postaci wodnego roztworu soli amonowej i terpolimeru etylenu, octanu winylu i kwasu metakrylowego w postaci wodnej dyspersji.