



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

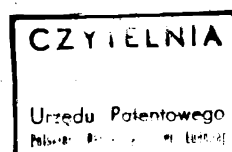
Zgłoszono: 25.11.76 (P. 193924)

Pierwszeństwo: 27.11.75 Republika Federalna  
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 29.08.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1981

Int. Cl.<sup>2</sup> B05D 7/04  
C09D 3/81



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Alkor GmbH Kunststoffverkauf, Monachium  
(Republika Federalna Niemiec)

### Sposób wytwarzania przezroczystych powłok ochronnych na foliach z tworzyw sztucznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przezroczystych, powłok ochronnych na foliach z tworzyw sztucznych odpornych pod względem mechanicznym i chemicznym, zwłaszcza odpornych na zarysowanie, przy użyciu lakieru składającego się z rozpuszczalnika albo mieszaniny rozpuszczalników i rozpuszczonego w nich i/albo zawieszonego polimeru.

Sposoby tego rodzaju są znane. Wiadomo, że lakiery o najróżnorodniejszych recepturach, których składniki rozpuszczone są i/albo zawieszone w rozpuszczalnikach organicznych albo mieszaninach rozpuszczalników, nanosi się na folie z tworzyw sztucznych w celu zabezpieczenia ich powierzchni przed wpływem mechanicznym i chemicznym. Znane jest również nanoszenie takich lakierów na drukowane powierzchnie folii z tworzyw sztucznych w celu zabezpieczenia przed uszkodzeniem mechanicznym i chemicznym przeważnie bardzo wrażliwego nadruku. Lakiery stosowane w znanych sposobach są na bazie kopolimerów chlorku winylu, poliuretanów, polimetakrylanów, polimerów izocyjanian — poliester itd. Potrzebne do tego rodzaju lakierów mieszaniny rozpuszczalników organicznych atakują powierzchnię tworzywa traktowanego lakierem i dyfundują w głąb folii, co powoduje silne naruszenie mechanicznych właściwości tak lakierowanych folii z tworzyw sztucznych. Poważnym i o dużym zasięgu problemem jest usuwanie rozpuszczalników z traktowanej folii z tworzyw sztucznych. Do

2

obecnej chwili nie znane są sposoby odzyskania w ekonomiczny sposób z powietrza odlotowego reszty drogich rozpuszczalników i w związku z tym nieuniknione są duże straty rozpuszczalników. Resztki rozpuszczalników stanowią pod względem technicznym pewne zagrożenie, ponieważ nie można całkowicie wykluczyć niebezpieczeństwa tworzenia się wybuchowych mieszanin par rozpuszczalników z powietrzem. Poza tym stosowanie takich mieszanin rozpuszczalników połączone jest bezwzględnie z dużym zagrożeniem otoczenia ze względu na emisję reszty rozpuszczalników.

Znany jest lakier na bazie kopolimerów akrylowych i rozpuszczalnych w wodzie żywic melaminowo-formaldehydowych. Znane te lakiery zawierają dodatkowo szereg składników sieciujących takich jak kwasy alkenokarboksylowe, akrylonitryl, styren i/lub winylotoluen. Składniki te powodują sieciowanie lakierów; lakiery te nie nadają się do wytwarzania powłok ochronnych na foliach z tworzyw.

Lakier stosowany w sposobie według wynalazku nie zawiera tych dodatków sieciujących. Ponadto różni się od wymienionego lakieru tym, że zawiera polimetakrylan metylu, który jest istotnym i nowym składnikiem.

Zadaniem wynalazku omawianego jest uniknięcie tych niedogodności i opracowanie sposobu, w którym stosuje się nowy lakier, który nie atakuje powierzchni folii z tworzyw sztucznych drukowanych albo bez nadruku i poza tym z trakto-

wanych folii usuwa się rozpuszczalnik całkowicie i w którym unika się zagrożenia bezpieczeństwa oraz emisji trujących par rozpuszczalników.

Sposób według wynalazku polega na tym, że lakier zawierający jako aktywne składniki kopolimer akrylanu z wolnymi grupami karboksylowymi, polimetakrylan metylu i żywicę melaminową w środowisku wodno-alkoholowym nanosi się w znany sposób w postaci cienkiej warstewki na folie z tworzyw sztucznych ewentualnie drukowane i utrwała go drogą kondensacji aktywnych składników.

Sposobem według wynalazku wytwarza się bardzo wytrzymałe, odporne na zarysowanie i jednocześnie o wysokiej przezroczystości powłoki lakierowe, zwłaszcza na drukowanych foliach z tworzyw sztucznych, bez tracenia dużych ilości drogich rozpuszczalników, bez występowania emisji trujących, łatwo zapalnych albo nawet wybuchowych par rozpuszczalników, bez technicznego ryzyka albo niebezpieczeństwa dla otoczenia.

W sposobie według wynalazku stosuje się lakier zawierający dodatkowo silny kwas jako środek kondensacyjny, oraz dwutlenek krzemu i/albo niskocząsteczkowe poliolefiny jako środek matujący, a wartość pH lakieru ustawia się na 7,5—8,5 za pomocą amoniaku albo aminy. Lakier naniesiony na folie utrwała się w temperaturze 140—160°C a naniesiony na ewentualnie drukowane folie z tworzyw sztucznych dodatkowo pokrywa się dającą się zdejmować folią ochronną z tworzywa sztucznego.

W sposobie według wynalazku kondensacja składników aktywnych lakieru przebiega szybciej niż w sposobach dotychczas stosowanych i przez to w sposób bardziej ekonomiczny. Dzięki dodatkowi dwutlenku krzemu i/albo niskocząsteczkowych poliolefin powstaje powłoka lakieru, która zamiast wysokiego połysku wykazuje mat i pomimo to jest jeszcze przezroczysta, odporna na zarysowanie i posiada dobrą przyczepność do folii z tworzyw sztucznych jak również do farb drukarskich. Dodatkowa folia ochronna z tworzywa sztucznego na lakierowanych i ewentualnie drukowanych foliach z tworzyw sztucznych stwarza jeszcze dodatkowe zabezpieczenie powierzchni, jeżeli to jest konieczne przy dalszej obróbce lakierowanych nośników. Dodatkowe folie ochronne nie uszkadzają ani naniesionego lakieru ani chronionego przezeń nadruku i dają się łatwo zdejmować po przeróbce nośników.

Lakier do przeprowadzenia sposobu według wynalazku zawiera jako aktywne składniki kopolimer akrylanu z wolnymi grupami karboksylowymi, polimetakrylan metylu i żywicę melaminową, przy czym składniki te są rozpuszczone albo zawieszone w mieszaninie alkoholu i wody.

Korzystne cechy lakieru stosowanego w sposobie według wynalazku polegają na tym, że kopolimer akrylanu jest rozpuszczony w wodno-alkoholowym i alkalicznym środowisku anionotwórczym, że lakier zawiera 20—40 części objętościowych 40% wodno-alkoholowego roztworu kopolimeru akrylanu, że zawiera 5—10 części wagowych polimetakrylanu metylu zdyspergowanego

w środowisku wodno-alkoholowym, że żywicą melaminową jest sześciometoksymetylomelamina, że lakier zawiera 5—10 części wagowych sześciometoksymetylomelaminy, że mieszanina alkohol-woda zawiera co najmniej 50% alkoholu, że mieszanina alkohol-woda jest mieszaniną azeotropową, i poza tym polega na tym, że lakier zawiera dodatkowo 1,2—2,5 wagowych silnego kwasu jako środka kondensacyjnego, że jako silny kwas zawiera organicznie podstawiony kwas, że jako organicznie podstawiony kwas zawiera kwas p-toluenosulfonowy, że dodatkowo zawiera amoniak albo aminę w takiej ilości, jaka potrzebna jest do ustawienia pH na wartość 7,5—8,5, i że dodatkowo zawiera dwutlenek krzemu i/albo niskocząsteczkowe poliolefiny jako środek matujący.

Przy użyciu lakieru na bazie wodnego środowiska rozpuszczającego wytwarza się na foliach z tworzyw sztucznych, zwłaszcza na foliach z polichlorku winylu, powłoki o dobrej przyczepności, odporne pod względem mechanicznym i chemicznym oraz o dającym się ustawiać dowolnym stopniu zmatowienia. Poza tym powłoki wykazują wybitną przyczepność do farb drukarskich, jakimi ewentualnie drukuje się folie z tworzyw sztucznych, na przykład do farb drukarskich dyspersyjnych, i chronią druk przed ścieraniem i wpływami chemicznymi oraz nadają jego powierzchni doskonałą odporność na zarysowanie. Lakier ten jest poza tym elastyczny i po całkowitej kondensacji tworzy błonę lakierową nie dającą białego przełomu oraz wykazującą dobrą przyczepność nie tylko do folii z tworzyw sztucznych, jak na przykład folii z akrylanów, polichlorku winylu, poliuretanów i zmodyfikowanych folii poliestrowych, które mogą być drukowane albo bez nadruku, ale także do nośników celulozowych, na przykład do papieru, a nawet szkła. Lakiery powyższe można powierzchniowo wytłaczać znanymi sposobami, przy czym utworzona przezeń warstwa ochronna nie traci przezroczystości nawet wówczas, gdy lakier jest matowy. Można na przykład wytłaczać słoje na drewnie o bardzo dużej wyrazistości, bez względu na to czy nośniki posiadały wysoki połysk czy były matowe.

Szczególna korzyść powyższego lakieru polega na tym, że bardzo szybko schnie i nie posiada tendencji do zlepiania się tak, że nanosi się go na drukowane folie z taką samą szybkością, z jaką odbywa się drukowanie nośnika, na przykład folii z tworzywa sztucznego, przy czym nie występuje niebezpieczeństwo zlepiania się. Poza tym lakier ten daje się przelakierowywać zwykłymi lakierami nitrocelulozowymi stosowanymi w przemyśle meblarskim do lakierowania drewna. W związku z tym pokrytą lakierem według wynalazku folię meblarską drukowaną i wytłoczoną można również traktować zwykłymi fornierami.

Nałożony lakier ewentualnie matuje się przez dodatek dwutlenku krzemu i/albo niskocząsteczkowych poliolefin, na przykład wosku polietylenowego albo polipropylenowego. Inna możliwość matowania polega na tym, że kopolimer akrylanu rozpuszcza się niecałkowicie, a więc wykazuje wartość pH przy dolnej granicy podanego wyżej zakresu. Przezroczystość otrzymanych w ten spo-

sób powłok jest jeszcze tak duża, że obraz druku nie jest zasłonięty.

Stosowany w sposób według wynalazku lakier wytwarza się w ten sposób, że najpierw kopolimer akrylanu przeprowadza się do roztworu przez dodanie zasady, na przykład amoniaku albo aminy, potem do roztworu dodaje się metakrylan metylu, który pozostaje w stanie zdyspergowanym. Następnie dodaje się melaminę i ewentualnie silny kwas, na przykład p-toluenosulfonowy. Stale stosuje się środowisko wodno-alkoholowe, zwłaszcza mieszaninę azeotropową alkohol-woda. Po dodaniu zasady wartość pH musi wynosić co najmniej 7,5, korzystnie 8,0 tak, że otrzymuje się przezroczysty roztwór. Większy dodatek zasady nie jest wprawdzie szkodliwy, ale musi on być zrównoważony odpowiednio większym dodatkiem kwasu.

Korzystny zakres wartości pH wynosi 7,5–8,5. Przy dodaniu kwasu w ilości 1,2–2,5% wagowych, w stosunku do suchej masy żywicy melaminowej i kopolimeru akrylanu, kondensację lakieru prowadzi się w temperaturze 140–160°C w ciągu 45–70 sekund.

Poniżej przykłady objaśniają bliżej przedmiot wynalazku.

**Przykład I.** W sposób opisany wyżej zmieszano 25–30 części kopolimeru akrylanu w postaci 40% roztworu w mieszaninie etanolu i wody, 6–9 części metakrylanu metylu, 6–9 części sześciometoksymetylomelaminy, 1,2–2,5 części kwasu p-toluenosulfonowego, 0,8–1,2 części wodnego 25% roztworu amoniaku i 35–50 części mieszaniny azeotropowej alkohol-woda, przy czym alkohol posiada 1–4 atomów węgla. Tak otrzymaną mieszaninę naniesiono na różne, już wymienione nośniki i utrwalało drogą kondensacji aktywnych składników. Lakier nanoszono na nośniki techniką wkleśdruku, druku anilinowego z możliwością pokrywania dwustronnego, raklem spiralowym, walcowym i raklem z obciążeniem gumowego, techniką drutu sitowego i rotacyjnego druku sitowego oraz za pomocą natrysku. Otrzymywano powłokę lakierowaną o bardzo dobrej przyczepności, odporną na zarysowanie, posiadającą wysoki połysk i nie wykazującą tendencji do sklejanja.

**Przykład II.** W taki sam sposób wytworzono drugi lakier z 25–35 części kopolimeru akrylanu w postaci 40% wodno-alkoholowego roztworu, 6–9 części metakrylanu metylu, 6–9 części sześciometoksymetylomelaminy, 1,2–2,5 części kwasu p-toluenosulfonowego, 0,8–1,2 części wodnego 25% roztworu amoniaku, 0,5–3,5 części dwutlenku krzemu, 4–6 części wodnej dyspersji niskocząsteczkowych poliolefin i 35–50 części mieszaniny azeotropowej alkohol-woda, przy czym alkohol posiada 1–4 atomów węgla. Lakier naniesiono na różne nośniki w sposób podany w przykładzie I. Otrzymana powłoka lakierowa wykazywała dobry efekt matujący i przy doskonałej odporności na zarysowanie posiadała dobrą przezroczystość i nie miała tendencji do sklejanja.

Właściwości lakierowanych folii z polichlorku winylu, które pokryto lakierami wytworzonymi według przykładu I i II w ilości 10–25 g/m<sup>2</sup>,

licząc na substancję stałą, porównano z foliami z polichlorku winylu, które pokryto takimi samymi ilościami znanych materiałów pokrywających, stosując takie same metody nanoszenia ich. Jako znane materiały pokrywające zastosowano lakiery na bazie nitrocelulozy, połączenia polichlorek winylu-akrylan, czystego kopolimeru akrylanu, kopolimeru izocyjanian-poliester i polimetakrylanu. Odporność na zarysowanie tak pokrytych folii z polichlorku winylu badano na przyrządzie do mierzenia odporności na cięcie, według Oesterle, typ 435, produkcji firmy Erichsen.

Dane odnośnie odporności na zarysowanie, mierzone w N, dla różnych lakierów podane są w tablicy 1.

Tablica 1

| Substancja błonotwórcza lakieru                         | Odporność na zarysowanie (N) |
|---------------------------------------------------------|------------------------------|
| nitroceluloza                                           | 1–2                          |
| polichlorek winylu-poliakrylan                          | 2                            |
| kopolimer akrylanowy                                    | 2                            |
| kopolimer izocyjanian-poliester                         | 2–3                          |
| polimetakrylan                                          | 3                            |
| lakier wytworzony według przykładu I, o wysokim połysku | 15–20                        |
| lakier wytworzony według przykładu II, matowy           | 10–12                        |

Z danych zawartych w tablicy 1 widać, że odporność na zarysowanie powłok wytworzonych ze znanych lakierów jest znacznie gorsza niż powłok ochronnych wytworzonych sposobem według wynalazku.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania przezroczystych, odpornych pod względem mechanicznym i chemicznym, zwłaszcza odpornych na zarysowanie, powłok ochronnych na foliach z tworzyw sztucznych, zwłaszcza na drukowanych foliach z tworzyw sztucznych, przy zastosowaniu lakieru składającego się z rozpuszczalnika albo mieszaniny rozpuszczalników oraz rozpuszczonych i/albo zawieszonych w nich polimerów, **znamienny tym**, że lakier, który jako składniki aktywne zawiera kopolimer akrylanu z wolnymi grupami karboksylowymi, polimetakrylan metylu i żywicę melaminową w środowisku wodno-alkoholowym, nanosi się w postaci cienkiej warstewki na folie z tworzyw sztucznych ewentualnie drukowane i utrwala drogą kondensacji aktywnych składników.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się lakier zawierający dodatkowo silny kwas jako środek kondensacyjny.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się lakier zawierający dodatkowo dwutlenek krzemu i/albo niskocząsteczkowe poliolefiny jako środek matujący.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się lakier zawierający amoniak albo aminy o pH 7,5—8,5.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że lakier utrwała się w temperaturze 140—160°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że lakier naniesiony na ewentualnie drukowane folie z tworzyw sztucznych dodatkowo powleka się dającą się ściągać folią ochronną z tworzyw sztucznych.