



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244671

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 3/80
C 09 D 3/76
C 08 F 220/14

(22) Přihlášeno 22 12 80
(21) PV 1634-82
(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 12 79
(79/44210) Velká Británie

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 04 88

(72) Autor vynálezu

BACKHOUSE ALAN JAMES, THORNE STEPHEN JAMES, SLOUGH;
HUNT PATRICK ARTHUR, WELWYN GARDEN CITY (Velká Británie)

(73) Majitel patentu

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, LONDÝN (Velká Británie)

(54) Poviaková hmota

Povlaková hmota obsahující kapalně ředidlo a filmotvorné složky A/ a B/ v hmotnostním poměru A:B v rozmezí od 95:5 do 85:15, kde představuje
A/ filmotvorný polymer a
B/ mikročástice zesíťovaného adičního polymeru, připravitelné tak, že se v disperzi v kapalném alifatickém uhlovodíku polymeruje směs etylenicky nenasycených monomerů.
V přítomnosti sterického stabilizátoru disperze, kterým je roubovaný kopolymer obsahující v kapalném uhlovodíku nesolvatovatelný hlavní řetězec z akrylového polymeru a větší počet v kapalném uhlovodíku solvatovatelných vedlejších řetězců tvořených zbytky kyseliny poly/12-hydroxystearové/, připojených k hlavnímu polymernímu řetězci, kterýžto roubovaný kopolymer je obsažen v kapalném uhlovodíku.

Vynález se týká povlakových hmot obsahujících polymerní mikročástice.

Příprava polymerních částic a jejich přidávání do povlakových hmot obsahujících filmotvorný polymer bylo popsáno například v BP č. 967 051, 1 242 051, 1 451 948 a 1 538 151, v USP č. 4 025 474, v DT-OS 2 818 093, 2 818 094, 2 818 095, 2 818 100, 2 818 102 a v přihláškách evropského patentu č. 78 300 095 a 78 300 419. V některých z těchto publikací se uvedené částice označují jako mikrogelové částice. V takovém případě je polymer, ze kterého jsou částice vytvořeny, ve větším nebo menším rozsahu zesíťovaný, což jej činí nerozpustným ve všech inertních kapalných ředidlech použitých jako nosné prostředky pro filmotvorný polymer povlakové hmoty. Mikrogelové částice však mohou být tímto ředidlem zbotnány. V jiných případech mohou být mikročástice nezesíťované a přesto si mohou podržovat svou totožnost v povlakových hmotách z toho důvodu, že je polymer, ze kterého jsou vytvořeny, nerozpustný v použitém ředidle.

Takové mikročástice se obvykle vyrábějí postupy disperzní polymerace monomerů ve vhodných kapalinách, v přítomnosti polymerních stabilizátorů, stabilizujících disperzi částic vzniklého polymeru. Mikročástice mohou pak být stericky stabilizovány proti flokulaci nebo agregaci způsobem popsaným v "Dispersion Polymerisation in Organic Media", vyd. K. E. J. Barrett (John Wiley, 1975) a v mnoha patentových publikacích, jako v BP č. 934 038, 941 305, 1 052 241, 1 122 397, 1 143 404 a 1 231 614.

Lze rozlišovat dva typy takových postupů polymerace v disperzi. V prvním případě, který je popsán ve shora uvedeném BP č. 1 451 948, vznikají mikrogelové částice jako vedlejší produkt disperzní polymerace etylenicky nenasycených monomerů v přítomnosti tzv. polyfunkčních stabilizátorů. Tyto stabilizátory mají charakteristické rysy, pokud se týče struktury jejich molekul, které jsou společné pro všechny stericky stabilizující látky, tj. obsahují polymerní složku molekuly, která je solvatovaná spojitou fází disperze a další složku, která se asociuje s dispergovanou fází. Kromě toho však obsahují větší počet skupin, které jsou schopny kopolymerovat s monomery polymerovanými v disperzi. Hlavním výsledkem použití takového stabilizátoru (které je obecněji popsáno v BP č. 1 231 614) je, že stabilizátor je kovalentně vázaný k disperznímu polymeru. Je zde však i vedlejší důsledek spočívající v tom, že zatímco větší část polymeru, vzniklého jako disperzní fáze, je nezesíťovaná, malá část je zesíťovaná. K zesíťování této malé části polymeru dochází působením kopolymerovatelných skupin stabilizátoru. Když se k takto získané disperzi přidá dostatečné množství účinného rozpouštědla nezesíťovaného disperzního polymeru, může se vyrobit povlaková hmota roztokového typu, ve které nezesíťovaný polymer tvoří hlavní filmotvornou látku, ale ve které zesíťovaný mikrogel zůstává ve formě nerozpustných oddělených a stericky stabilizovaných částic. Při této metodě se však obtížně reguluje vzájemný poměr množství vzniklého mikrogelu a nezesíťovaného polymeru a rovněž se obtížně reguluje molekulová hmotnost nezesíťovaného polymeru, aniž by se nepříznivě ovlivnil výtěžek mikrogelu. Přitom regulace molekulové hmotnosti nezesíťovaného polymeru může být žádoucí, aby se optimalizovaly jeho filmotvorné vlastnosti.

Kromě toho je samozřejmě nevyhnutelné, že mikrogel vyrobený tímto způsobem, má v podstatě stejné monomerní složení, jako nezesíťovaný polymer.

Při druhém způsobu výroby mikročástic, který je popsán v BP č. 1 538 151 a v DT-OS a evropských patentových přihláškách citovaných shora se částice vyrábějí v podstatě jako jediná disperzní látka. Zde se zesíťování dosahuje tím, že jsou v polymerované monomerní násadě přítomny dvojice komonomerů nesoucích vzájemně chemicky reaktivní skupiny (kromě kopolymerovatelných skupin). Reakcí těchto skupin mohou vznikat kovalentní příčné vazby mezi řetězci polymeru. Byly navrženy různé kombinace vzájemně reaktivních skupin, například epoxyskupina - karboxyskupina, aminoskupina - karboxyskupina, epoxyskupina - skupina anhydridu karboxylové kyseliny, aminoskupina, -skupina anhydridu karboxylové kyseliny, hydroxyskupina - skupina anhydridu karboxylové kyseliny, aminoskupina - skupina chloridu karboxylové kyseliny, alkylaniminoskupina - karboxyskupina a organoalkoxy-silanová skupina - karboxyskupina.

Poněvadž mikročástice vyrobené tímto postupem nejsou doprovázeny větším množstvím jiných polymerních produktů, mohou se snadno v jakémkoliv množství přidávat do povlakových hmot na bázi filmotvorných pryskyřic jakéhokoliv typu.

Jednou třídou povlakových hmot, ke kterým se mohou s výhodou přidávat polymerní mikročástice, tvoří hmoty na bázi roztoků thermosetických akrylových pryskyřic. Tyto povlakové hmoty mají obzvláštní význam pro lakování karoserií automobilů a jiných kovových předmětů, které lze podrobit poměrně vysokým teplotám vypalování po aplikaci hmot. Při vypalování se povlaková hmota mění reakcí pryskyřice se síťovadlem, jako s melaminoformaldehydovou pryskyřicí, na tvrdý nerozpustný povlak. Do monomerní vsázky pro výrobu těchto thermosetických akrylových pryskyřic se obvykle přidává až do 40 % hmotnostních styrenu. Dělá se to ze dvou hlavních důvodů. Prvním důvodem je, že polystyren má podstatně vyšší index lomu ve srovnání s indexem lomu většiny nemodifikovaných polymerů esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové (1,59 oproti 1,46 až 1,49). Zavedením styrenu se zvýší odrazivost světla na fázovém rozhraní vzduchu a polymeru a zvýší se tak lesk povlaku.

Druhým důvodem je, že kopolymery obsahující určité množství styrenu vykazují zlepšené tokové vlastnosti během vypalování ve srovnání s kopolymery metylmetakrylátu. Na druhé straně existuje praktická horní hranice množství styrenu, která činí asi 50 % hmotnostních, vztaheno na všechny monomery. Tato horní hranice je dána vysokou absorbcí ultrafialového světla polystyrenu, která má nepříznivý účinek na trvanlivost venkovních povlaků.

Při přidávání polymerních mikročástic do povlakové hmoty je třeba brát v úvahu, že jestliže index lomu polymeru, ze kterého jsou vyrobeny mikročástice se dost přesně neshoduje s indexem lomu hlavní filmotvorné pryskyřice, bude docházet k rozptylu světla na rozhraní mezi dvěma polymerními fázemi a povlakový film bude na vzhled zakalený. To je samozřejmě lhostejné v povlakových hmotách obsahujících pigmenty rozptylující světlo, jako oxid titaničitý, ale u hmot vybarvených na hluboké odstíny pomocí pigmentů absorbujících světlo, zejména u barevných metalíz obsahujících malý podíl aluminiových složek a hlavně pak u vůbec nepigmentovaných hmot, určených pro výrobu čirých povlaků to může znamenat vážnou závadu. V případě, že thermosetický kopolymer obsahuje podstatné množství styrenu, přidání mikročástic skládajících se v podstatě z polymethylmetakrylátu bude mít tento nežádoucí důsledek a navíc se tento problém ještě zhorší tím, že melaminoformaldehydové pryskyřice, kterých se nejčastěji používá jako síťovadel v těchto systémech, mají samy poměrně vysoký index lomu (okolo 1,52).

Když se částice mikrogelů vyrábějí prvním ze dvou shora uvedených metod disperzní polymerace, je zřejmé, že mikrogelový polymer bude mít vždycky přibližně stejné monomerní složení, jako hlavní filmotvorný polymer, který se spolu s ním vyrábí, takže shora uvedený problém s indexem lomu nevzniká. Nevýhodou této metody kromě nevýhod již zmíněných je však to, že právě ty polymery, kterých se účelně používá jako hlavní filmotvorné složky v řadě povlakových hmot určených pro čiré povlaky a hmot s vysokým obsahem pevných látek, nelze snadno připravit disperzní polymerací v nevodném prostředí. Z různých důvodů se taková polymerace nejúčelněji provádí v organických kapalinách s nízkou polaritou zejména v alifatických uhlovodících. Zatímco polymery výlučně, nebo převážně na bázi metylmetakrylátu jsou v těchto kapalinách prakticky nerozpustné, kopolymery obsahující v podstatném množství jiné monomery, jako je styren, se v nich mohou značně rouspouštět. To může způsobovat obtíže při získávání stálých disperzí kopolymeru.

Při shora uvedené diskuzi se uvažovalo o problémech, ke kterým dochází, když je hlavní filmotvorný polymer adičního typu, tj. když se jedná o polymer vyrobený z etylenicky nenasycených monomerů. Avšak stejná potřeba zajistit shodu indexu lomu mikrogelových částic s indexem lomu filmotvorné látky může vyvstat i v tom případě, že se jako filmotvorné látky používá určitých alkydových nebo polyesterových pryskyřic, zejména alkydových pryskyřic, které jsou zčásti odvozeny od aromatických výchozích látek, jako ftalanhydridu, a které mají v důsledku toho poměrně vysoký index lomu.

Jako síťovadel se i zde může používat melaminoformaldehydových pryskyřic, které mají rovněž vysoký index lomu.

Zřejmý způsob jak vyřešit tyto obtíže při druhé ze shora uvedených dvou metod disperzní polymerace, ať již je povaha filmotvorného polymeru, ke kterému se mikrogelové částice přidávají, jakákoliv, je vyrábět mikrogelový polymer, který obsahuje podstatné množství styrenu. Jak již však bylo ukázáno, disperzní polymerace styrenu v alifatických uhlovodících za použití radikálových iniciátorů přináší některé další problémy: polymerace postupuje pomalu a vytvořený polymer při obvykle používané teplotě v uhlovodících silně botná, takže vzniká hrubozrnná disperze (viz "Dispersion Polymerisation in Organic Media", vyd. K. E. J. Barrett: John Wiley, London, 1975: str. 213 až 214).

S těmito problémy se střetají i postupy, při kterých se používá monomerních směsí obsahujících podstatné množství styrenu, například množství nad 20 % hmotnostních.

Nyní se v souvislosti s vynálezem zjistilo, že disperzní polymerace takových monomerních směsí se může provádět bez těchto obtíží, jestliže monomerní směs obsahuje kromě styrenu určitý specifický derivát kyseliny maleinové nebo kyseliny fumarové.

Předmětem vynálezu je povlaková hmota, která se vyznačuje tím, že obsahuje kapalně ředidlo a filmotvorné složky A/ a B/ v hmotnostním poměru A:B v rozmezí od 95:5 do 85:15, kde představuje

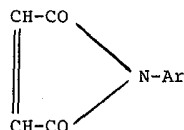
- A/ filmotvorný polymer a
- B/ mikročástice zesíťovaného adičního polymeru, připravitelné tak, že se v disperzi v kapalném alifatickém uhlovodíku polymeruje směs etylenicky nenasycených monomerů, která sestává z
 - 1/ 10 až 40 % hmotnostních styrenu nebo jeho homologu nebo jejich chlórs substituovaných derivátů,
 - 2/ 2 až 30 % hmotnostních derivátů kyseliny maleinové nebo kyseliny fumarové, který je rozpustný v kapalném uhlovodíku při teplotě polymerace a
 - 3/ 30 až 88 % hmotnostních jednoho nebo většího počtu jiných etylenických nenasycených monomerů zvolených ze skupiny zahrnující kyselinu akrylovou, kyselinu metakrylovou a alkylestery těchto kyselin, přičemž tyto jiné etylenicky nenasycené monomery obsahují buď
 - a/ 0,2 až 10 % hmotnostních, vztaženo na celou monomerní směs, dvojice monomerů obsahujících jednak epoxyskupiny a jednak karboxyskupiny, nebo
 - b/ 1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na celou monomerní směs, monomeru obsahujícího hydroxyskupinu a 1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celou monomerní směs, monomeru obsahujícího karboxyskupinu, přičemž v případě alternativy b/, se polymerace monomerní směsí provádí v přítomnosti 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na celou monomerní směs, alkylovaného melaminoformaldehydového kondenzátu,

celkové množství monomeru je 100 % a polymerace se provádí v přítomnosti sterického stabilizátoru disperze, kterým je roubovaný kopolymer obsahující v kapalném uhlovodíku nesolvatovatelný hlavní řetězec z akrylového polymeru a větší počet v kapalném uhlovodíku solvatelných vedlejších řetězců tvořených zbytky kyseliny poly(12-hydroxystearové), připojených k hlavnímu polymernímu řetězci, kterýžto roubovaný kopolymer je obsažen v kapalném uhlovodíku.

Při výrobě mikročástic se může použít jakéhokoliv derivátu kyseliny maleinové nebo fumarové, který je rozpustný v kapalném alifatickém uhlovodíku. Tento požadavek na rozpustnost vylučuje možnost použití samotné kyseliny maleinové a fumarové a rovněž maleinanhydridu, ale lze použít různých sloučenin odvozených od těchto látek například zreagováním karboxyskupin.

Přednostním typem derivátu je derivát obsahující v molekule alespoň jednu aromatickou skupinu, poněvadž přítomnost aromatického jádra má za následek zvýšení indexu lomu mikročásteček kromě zvýšení, jehož se dosáhne v kopolymerování styrenu nebo jeho derivátu.

Jednou třídou derivátů kyseliny maleinové nebo fumarové, které obsahují alespoň jedno aromatické jádro a které se obzvláště hodí pro tento účel je třída N-arylsubstituovaných maleinimidů obecného vzorce



kde

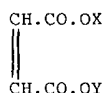
Ar představuje aromatický zbytek, který může obsahovat jedno benzenové jádro nebo dvě nebo více spojených nebo kondenzovaných benzenových jader a který popřípadě nese jiné substituenty,

Takové sloučeniny jsou obvykle rozpustné v alifatických uhlovodících. Jako příklady látek spadajících do této třídy sloučenin lze uvést

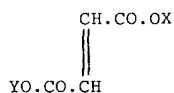
N-fenylmaleinimid,
N-o-tolylmaleinimid,
N-m-tolylmaleinimid,
N-p-tolylmaleinimid,
N-o-bifenylylmaleinimid,
N-p-bifenylylmaleinimid,
N-p-(terc.butyl)fenylmaleinimid,
N-p-dodecylfenylmaleinimid,
N-α-naftylmaleinimid,
N-β-naftylmaleinimid,
N-o-chlorfenylmaleinimid,
N-m-chlorfenylmaleinimid,
N-p-chlorfenylmaleinimid,
N-p-metoxyfenylmaleinimid,
N-2-metyl-4-chlorfenylmaleinimid,
N-2-metoxy-5-chlorfenylmaleinimid,
N-4-fenoxyfenylmaleinimid,
N-4-fenylkarboxyfenylmaleinimid,
N-4-(o-chlorfenyl)fenylmaleinimid,
N-2,5-dichlorfenylmaleinimid,
N-2,5-dimetoxyfenylmaleinimid a
N-2,4,5-trichlorfenylmaleinimid.

Kteroukoliv ze shora uvedených látek lze připravit způsobem popsáním v BP 1 040 907 a 1 041 027.

Jinou třídou derivátů kyseliny maleinové nebo fumarové obsahující alespoň jedno aromatické jádro, které jsou rozpustné v alifatických uhlovodících a hodí se pro použití podle vynálezu, je třída diesterů kyseliny maleinové nebo fumarové obecného vzorce



nebo



kde jeden ze substituentů

X a Y nebo oba tyto substituenty představují aromatické zbytky, které mohou obsahovat jedno benzenové jádro nebo dvě nebo více spojených nebo kondenzovaných benzenových jader a které popřípadě nesou další substituenty.

Jako příklady látek spadajících do této třídy lze uvést

difenylmaleát,
metylfenylmaleát,
dibenzylmaleát,
di-(o-chlorbenzyl)maleát,
di-(p-chlorbenzyl)maleát,
benzylmetylmaleát,
dinaftylmaleát,
bis(difenyl)maleát,
difenylfumarát,
metylfenylfumarát

a jiné estery kyseliny fumarové odpovídající uvedeným esterům kyseliny maleinové.

Ještě další třídu vhodných derivátů kyseliny maleinové nebo fumarové, které jsou rozpustné v alifatických uhlovodících, tvoří diestery těchto kyselin obecného vzorce



kde každý ze symbolů

R a R¹ které jsou stejné nebo různé, představuje alkylový zbytek obsahující dva nebo více atomů uhlíku.

Jako příklady látek spadajících do této skupiny lze uvést dietylmaleát, dietylfumarát, dibutylmaleát, dibutylfumarát, dioktylmaleát, dioktylfumarát, diisooktylmaleát, diisooktylfumarát, dicyklohexylmaleát a dicyklohexylfumarát.

Ze shora popsaných derivátů kyseliny maleinové a fumarové se dává největší přednost N-arylsubstituovaným maleinimidům, zejména N-p-chlorfenylmaleinimidu.

Jako deriváty styrenu, kterých lze použít místo styrenu nebo současně s ním, přicházejí v úvahu *o*-, *m*-, a *p*-vinyltolueny, *p*-terc.butylstyren a *o*-, *m*- a *p*-chlorstyreny.

Podle shora uvedené definice jako mikročástice adičních polymerů nerozpustných v kapalném alifatickém uhlovodíku, a proto se z něho při svém vzniku během disperzní polymerace srážejí. Částice zůstávají ve stavu stálé disperze v důsledku přítomnosti sterického stabilizátoru. Nerozpustnosti mikročástic se může dosáhnout jedním ze dvou způsobů. V prvním případě se mohou monomery, ze kterých je polymer mikročástic vytvořen, volit tak, že je polymer nerozpustný v kapalném uhlovodíku. V tomto případě obsahuje monomerní směs používaná na polymeraci obvykle jeden nebo větší počet etylenicky nenasycených monomerů, kromě monomerů uvedených shora, konkrétněji alkylesterů kyseliny akrylové nebo kyseliny metakrylové, jako je metylmetakrylát, etylmetakrylát, propylmetakrylát, butylmetakrylát,

laurylmetakrylát, etylakrylát, butylakrylát, hexylakrylát, n-oktylakrylát, 2-etylhexylakrylát, nonylakrylát, laurylakrylát a cetostearylakrylát.

Ve druhém případě se může nerozpustnosti mikročásti dosáhnout tím, že se polymeru který by v nezesíťovaném stavu byl v alifatickém uhlovodíku rozpustný, dodá dostatečný stupeň zesíťování. Zesíťování se může zajistit tím, že se do polymerované monomerní směsi přidají dvojice monomerů obsahujících funkční skupiny, které spolu mohou zreagovat kondenzací. Jako příklady takových dvojic monomerů lze uvést monomery obsahující epoxy-skupiny a monomery obsahující karboxyskupiny, jako jsou dvojice glycidylakrylát - kyselina akrylová, dále monomery obsahující hydroxymethylamino- či alkoxyethylaminoskupinu a monomery obsahující karboxyskupinu, popsané v britské patentové přihlášce č. 7 921 615.

Podle alternativního postupu se může síťování provádět tak, že se polymerace monomerů provádí v přítomnosti reaktivní aminopryskyřice, která je nerozpustná v kapalném alifatickém uhlovodíku. Monomerní směs v tomto případě obsahuje alespoň jeden monomer, který nese skupinu schopnou reagovat s aminopryskyřicí, jako hydroxylovou nebo karboxylovou skupinu. Posledně jmenovaný postup je popsán v dosud nevyřízené britské patentové přihlášce stejného přihlašovatele č. 7 922 061.

V případě, že se nerozpustnosti mikročástic dosahuje síťováním, ať již jakoukoliv metodou, přednostně by stupeň zesíťování neměl být vyšší než je stupeň potřebný proto, aby byl polymer nerozpustný. Tak jako v případě nezesíťovaných mikročástic, může i zde polymerovaná monomerní směs obsahovat navíc jeden nebo větší počet athylenicky nenasycených monomerů, které nenesou funkční skupiny, jako akrylové monomery nebo jiné monomery.

Kapalné alifatické uhlovodíky, které se hodí pro použití při způsobu podle vynálezu, zahrnují hexan, heptan a obchodně dostupné benzinové frakce o různém rozmezí teploty varu. Tyto benzinové frakce mohou též obsahovat menší množství aromatických uhlovodíků.

Sterickým stabilizátorem používaným při výrobě mikročástic je amfipatická látka takového typu, jako jsou látky běžně používané při polymeračních postupech prováděných v nevodné disperzi (viz *Dispersion Polymerisation in Organic Media*, vyd. K. E. J. Berrett, John Wiley and Sons, 1975). Přednostním typem stabilizačního činidla je roubovaný kopolymer, ve kterém tvoří hlavní řetězec řetězec akrylového polymeru odvozeného převážně od metylmetakrylátu a visící řetězce jsou tvořeny zbytky poly(12-hydroxystearové kyseliny), které jsou snadno solvatovatelné alifatickým uhlovodíkovým prostředím. Tyto kopolymery se mohou vyrobit například tak, že se nejprve nechá poly(12-hydroxystearová kyselina) reagovat s glycidylakrylátem nebo glycidylmetakrylátem, pak se terminální karboxyskupina v polymerní kyselině převede na ester obsahující polymerovatelnou nenasycenou skupinu a vzniklý derivát se kopolymeruje s metylmetakrylátem, popřípadě v přítomnosti menších množství jiných kopolymerovatelných komonomerů.

Když se jako těchto přídatných komonomerů použije kyseliny akrylové nebo kyseliny metakrylové, lze tak zavést do hlavního řetězce roubovaného kopolymery karboxylové skupiny. To má příznivý účinek, poněvadž hlavní řetězec je pak polárnější, než když je tvořen výhradně jednotkami metylmetakrylátu. Zvýšená polarita způsobuje, že hlavní řetězec je ještě méně solvatovatelný nepolárním ředidlem, jako jsou alifatické uhlovodíky, a v důsledku toho se zvýší pevnost, se kterou se zakotví na mikročásticích.

Další podrobnosti týkající se vhodných stabilizačních činidel a polymerace v disperzi obecně jsou uvedeny ve shora citovaných publikacích a v patentové literatuře, například v britských patentech č. 941 305, 1 052 241, 1 122 397 a 1 231 614.

Přídavek shora definovaného derivátu kyseliny maleinové nebo fumarové do polymerované směsi má dva výhodné důsledky. Za prvé zvyšuje rychlost polymerace ve srovnání s monomerními směsmi obsahujícími styren, které však některý z těchto derivátů neobsahují.

Tím se zvýší kvalita získané polymerní disperze. Za druhé, jak již bylo uvedeno, v těch případech, kdy deriváty samotné obsahují jedno nebo více aromatických jader v molekule, vede tato skutečnost k dalšímu zvýšení indexu lomu disperzního polymeru za hodnoty, jichž se dosáhne v důsledku použití styrenu.

Z toho důvodu se může snížit množství styrenu, které je požadováno pro dosažení určité hodnoty indexu lomu.

Polymerní mikročástice vyrobené shora popsaným způsobem se mohou přidávat do jakékoliv povlakové hmoty založené na filmotvorném polymeru nebo pryskyřici.

Může se použít jakékoliv filmotvorné pryskyřice, která se běžně používá v povlakových hmotách. Pryskyřice může být jak síťovatelného, tak nesíťovatelného typu, tj. povlaková hmota může být buď termosetická, nebo termoplastická.

Jednu třídu povlakových hmot, na které se soustřeďuje zájem, tvoří termosetické akrylové pryskyřice, jako jsou pryskyřice, které jsou užitečné v povlakových hmotách určených pro aplikace v automobilovém průmyslu. Takové pryskyřice jsou typicky odvozeny od jednoho nebo více esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové, jako od metylmetakrylátu, etylmetakrylátu, propylmetakrylátu, butylmetakrylátu, etylakrylátu, butylakrylátu a 2-ethylhexylakrylátu, kterých se používá společně s jinými monomery obsahujícími funkční skupiny, prostřednictvím kterých se může pryskyřice dodatečně zesíťovat reakcí s aminopryskyřicí.

Takovými homomery jsou kyselina akrylová, kyselina metakrylová, hydroxyetylakrylová, hydroxyethylmetakrylát, 2-hydroxypropylakrylát, 2-hydroxypropylmetakrylát, N-(alkoxymetyl)-akrylamidy a N-(alkoxymetyl)metakrylamidy (kde alkoxy skupinou může být například butoxy skupina), glycidylakrylát a glycidylmetakrylát. Takové funkční monomery tvoří typicky 5 až 30 % hmotnostních celé akrylové pryskyřice. Akrylová pryskyřice může rovněž obsahovat menší množství jiných kopolymerovatelných monomerů, jako je vinylacetát, vinylpropionát a akrylonitril. Podle běžné praxe obsahují pryskyřice určené pro automobilový průmysl zejména též 5 až 40 % hmotnostních, vztaženo na celou pryskyřici, styrenu. Vynález je obzvláště cenný za těchto okolností, poněvadž lze za jeho použití zvýšit index lomu mikročástic na úroveň indexu lomu filmotvorné pryskyřice, která je vysoká v důsledku přítomnosti styrenu. Termosetické akrylové pryskyřice se mohou síťovat běžným způsobem po síťovací aminopryskyřici rovněž přítomnou ve hmotě. Síťující aminopryskyřicí může být libovolná látka tohoto typu, tj. typu kondenzátu formaldehydu s dusíkatou sloučeninou, jako je melamin, močovina nebo benzoguanamin nebo takového kondenzátu, ve kterém je podstatná část přítomných metylolskupin etherifikována reakcí s nižším alkoholem, zejména butanolem. Množství síťujícího činidla je typicky v rozmezí od 20 do 50 % hmotnostních, vztaženo na celou termosetickou akrylovou pryskyřici.

Místo termosetických akrylových pryskyřic se může jako filmotvorné látky v povlakových hmotách použít termoplastické akrylové pryskyřice odvozené od kteréhokoli z monomerů uvedených shora za vyloučení monomerů obsahujících funkční skupiny.

Podle další alternativy může být filmotvornou látkou alkydová pryskyřice vyrobená běžným způsobem kondenzací jedné nebo více polykarboxylových kyselin s jedním nebo více vícemocnými alkoholy, přičemž reakční směs obsahuje též zbytky mastných kyselin vysýchavých nebo polovysýchavých olejů. Přitom se pryskyřice vytvrdí autooxidačním polymeračním mechanismem. Může se však použít i polyesterů odvozených od podobných polyfunkčních výchozích látek, které však neobsahují žádné autooxidovatelné zbytky. V takovém případě se vytvrzení pryskyřice dosahuje reakcí zbývajících hydroxylových a/nebo karboxylových skupin obsažených v kondenzačním produktu se síťující aminopryskyřicí.

Stálost polymerních mikročástic po jejich přidání do povlakové hmoty se může v některých případech zvýšit tím, že se shora popsané mikročástice dále asociují před přidáním do povlakové hmoty s dalším v podstatě nezesíťovaným polymerem, který je rozpustný v kapalině tvořící kontinuální fázi nebo ředidla povlakové hmoty a který je rovněž kompatibilní s filmotvorným polymerem obsaženým v této hmotě. Tento nezesíťovaný polymer, který lze označovat jako "pomocný polymer se nejvhodněji spojuje s mikročásticemi tím, že se po dokončení konverze monomeru a případném zesíťování provede přímo v reakční směsi polymerace dalšího monomeru, ze kterého má být připraven pomocný polymer. Přitom se pracuje v původním prostředí alifatického uhlovodíku a v přítomnosti původního stabilizátoru disperze, i když se může popřípadě přidat i další stabilizátor.

Jako monomerů pro přípravu pomocného polymeru lze použít akrylových monomerů nebo jiných "neutrálních" monomerů, které byly uvedeny shora ve spojitosti s přípravou vlastních mikročástic, ale samozřejmě se nepoužije zesíťujících monomerů. Odborníkům je zřejmé, kterých monomerů se může použít pro získání nezesíťovaného polymeru, který má požadovanou rozpustnost.

Množství polymerních mikročástic, které se přidává do povlakové hmoty může ležet v širokých mezích v závislosti na druhu mikročástic a druhu hlavního filmotvorného polymeru a na účinku, kterého se má dosáhnout. V konkrétním případě může být tedy vhodné použít různých množství podle toho, zda se mikročástice přidávají za účelem modifikace rheologických vlastností povlakové hmoty, tj. proto, aby se ovlivnily její tokové vlastnosti po aplikaci na substrát nebo za účelem modifikace mechanických vlastností povlakového filmu po aplikaci.

Povlaková hmota může podle potřeby obsahovat vhodný katalyzátor síťovací reakce mezi filmotvornou látkou a síťovacím činidlem, například kyselé reagující sloučeninu, jako je kyselý butylmaleát, kyselý butylfosfát nebo p-toluensulfonovou kyselinu. Alternativně se může katalytického účinku dosáhnout tím, že se do filmotvorné látky zavedou volné skupiny kyselin, například použitím kyseliny akrylové nebo metakrylové jako komonomeru při přípravě síťovatelného akrylového polymeru.

Povlaková hmota může obsahovat jeden nebo více pigmentů. Jak již bylo uvedeno, vynález má obzvláštní význam u povlakových hmot obsahujících pigmenty typu absorbujícího světlo (na rozdíl od těch, které světlo rozptylují) včetně takových hmot, které obsahují kromě toho hliníkové vločky a jsou určeny pro výrobu tzv. "metalýz" na karoseriích automobilů.

Největší užitek však vynález přináší u nepigmentovaných "čirých" povlakových hmot, které se normálně aplikují na slabě pigmentované základní povlaky metalického typu. V takovém případě je možnost vyrovnání indexu lomu polymerních mikročástic přesně na hodnotu indexu lomu filmotvorné pryskyřice, kterou vynález poskytuje, významnou výhodou, poněvadž se tím zachová vysoká čírost nemodifikované pryskyřice.

Volba přesného složení monomerní směsi, které se má použít při výrobě polymerních mikročástic podle vynálezu proto, aby se dosáhlo indexu lomu, který má konkrétně použitá filmotvorná pryskyřice, je věcí jednoduchého experimentu, který může odborník v oboru povlakových polymerů bez obtíží provést.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezují. Všechny díly, procenta a poměry uváděné v příkladech jsou údaje hmotnostní.

P ř í k l a d y 1 až 5 a srovnávací příklady A až C

Do baňky vybavené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a zařízením pro dávkování kapalně násady do vraceného kondenzátu se uvede:

Díly

alifatický uhlovodík (rozmezí teploty varu 170 až 210 °C, obsah aromatických uhlovodíků 5 %)	10,355
hexan	2,536
heptan	13,561

Baňka a vsázka se propláchnou inertním plynem a pak se směs zahřeje na teplotu zpětného toku (100 °C). Během krátkého času se k vroucí směsi nadávkuje předem vytvořená směs následujícího složení:

Díly

metylmetakrylát	0,833
kyselina metakrylová	0,017
azodiisobutyronitril	0,066
roubovaný kopolymer jako stabilizátor (33% roztok popsany dále)	0,310

Obsah baňky se pak udržuje za varu pod zpětným chladičem po dobu 30 minut za vzniku "násadové" disperze. Pak se do uhlovodíku, vracujícího se ze zpětného chladiče, rovnoměrnou rychlostí, v průběhu 3 hodin uvádí předem vytvořená směs tohoto složení:

Díly

monomerní směs podrobně připravená dále	16,145
azodiisobutyronitril	0,212
roubovaný kopolymer jako stabilizátor (33% roztok popsany dále)	3,330
dimetylaminoetanol	0,031

Po skončení přidávání monomerů se reakční směs 3 hodiny udržuje za varu pod zpětným chladičem.

Monomerní směsi použité pro dávkování v příkladech 1 až 5 a srovnávacích příkladech A až C mají složení uvedené v tabulce I. První číslo znamená v každém případě množství v dílech hmotnostních a druhé číslo (v závorkách) ukazuje procentuální podíl monomeru v celé monomerní směsi použití pro dávkování (v % hmotnostních).

Ve všech případech se získá jemná stálá disperze zesíťovaných polymerních mikročástic. Disperze mají obsah pevných látek v rozmezí od 38 do 40 % (zjištěno odpařováním při 150 °C po dobu 1 hodiny) a obsah nerozpuštěného gelu v rozmezí od 21 do 31 %. Ve všech případech se též měří objemová střední velikost vyrobených mikročástic na základě Brownova pohybu a autokorelace laserového světla. Zjištěné velikosti jsou rovněž uvedeny v tabulce I. Před ochlazením z reakční teploty se každá disperze zředí 12,549 díly xylenu.

Roztok roubovaného kopolymeru, použitého jako stabilizátoru, kterého se používá ve shora uvedených příkladech, se připraví takto:

12-hydroxystearová kyselina se autokondenzuje až do dosažení čísla kyselosti asi 31 až 34 mg KOH/g (což odpovídá molekulové hmotnosti 1 650 až 1 800) a pak se produkt nechá reagovat s ekvivalentním množstvím glycidylmetakrylátu. Výsledný nenasycený ester se kopolymeruje v hmotnostním poměru 2:1 se směsí metylmetakrylátu a kyseliny akrylové v hmotnostním poměru 95:5. Kopolymeru se používá ve formě 33 % roztoku ve směsi alifatického uhlovodíku, toluenu a etylacetátu ve hmotnostním poměru 74:14:12.

T a b u l k a I

Příklad

číslo	1	2	3	4	5	A	B	C
methylmeta- krylát	8,606 (53,3)	8,606 (53,3)	8,606 (53,3)	8,606 (53,3)	8,606 (53,3)	15,823 (98,0)	10,979 (68,0)	7,750 (48,0)
styren	4,844 (30,0)	4,844 (30,0)	4,844 (30,0)	4,844 (30,0)	4,844 (30,0)	-	5,099 (30,0)	8,498 (50,0)
glycidyl- metakrylát	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)
kyselina me- takrylová	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)	0,161 (1,00)
diethyl- fumarát	2,373 (14,7)	-	-	-	-	-	-	-
dibutyl- maleát	-	2,373 (14,7)	-	-	-	-	-	-
diisooctyl- maleát	-	-	2,373 (14,7)	-	-	-	-	-
dibenzyl- maleát	-	-	-	2,373 (14,7)	-	-	-	-
N-o-chlorfenyl- maleinimid	-	-	-	-	2,373 (14,7)	-	-	-
Objemová střed- ní velikost	250	260	270	290	260	270	570	470
částic [nm]								

Výsledky určování velikosti částic uvedené v tabulce I ilustrují skutečnost, že použití styrenu, jako komonomeru, v nepřítomnosti derivátu kyseliny maleinové nebo fumarové, jehož přítomnost je požadována podle vynálezu, vede ke vzniku poměrně hrubých částic v disperzi, které způsobují rychlou sedimentaci disperze při skladování. Když se pracuje způsobem podle vynálezu, získají se naproti tomu disperze, jejichž částice mají podobnou velikost, jako částice vyrobené pouze za použití akrylových monomerů (tj. bez styrenu).

Příklady 6 a srovnávací příklady D až G

Vyrobí se termosetické akrylové povlakové hmoty smísením melaminoformaldehydové pryskyřice s akrylovým roztokovým polymerem o následujícím složení: styren 42,5 %, butylmetakrylát 21,25 %, butylakrylát 21,25 %, hydroxyethylmetakrylát 14,0 % a kyselina akrylová 1 %. Ve všech případech kromě jednoho se rovněž přidají nerozpustné mikročástice připravené způsobem popsaným ze shora uvedených příkladů 1 až 5 nebo srovnávacích příkladů A až C. Podrobné údaje vztahující se ke konkrétně použitým mikročásticím a k množství tří použitých složek jsou uvedeny v tabulce II. Množství jsou ve všech případech uvedena v dílech hmotnostních, vztažených na 100 % netěkavých látek. Každá směs se pak zředí směsí butylacetátu a xylenu 1:1 na stříkací viskozitu 50 až 60 sekund (měřenou v pohárku B3 při 25 °C podle britské normy) a nastříká se na skleněné desky, které se pak vypalují 30 minut při 127 °C. Zaznamená se vzhled vzniklého filmu. Výsledky tohoto zkoušení jsou rovněž uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Příklad číslo	6	D	E	F	G
Melaminoformaldehydová pryskyřice	30	30	30	30	30
akrylový polymer	60	60	60	60	70
mikročástice z příkladu 4	10	-	-	-	-
srovnávacího příkladu A	-	10	-	-	-
srovnávacího příkladu B	-	-	10	-	-
srovnávacího příkladu C	-	-	-	10	-
Vzhled filmu	čirý	velmi zakalený	mírně zakalený	čirý	čirý

Uvedené výsledky ukazují, že vlastní čirost vytvrzeného akrylového filmu (srovnávací příklad G) se ztrácí, když se přidají mikročástice, které nemají shodný index lomu, tj. mikročástice obsahující nulový nebo nízký podíl styrenu (srovnávací příklady D a E). Čirost filmu se zachová, když mikročástice obsahují vysoký podíl styrenu (srovnávací příklad F), ale toho se dosáhne, jak vyplývá z výsledků uvedených v předcházející skupině příkladů, na úkor hrubozrnosti mikročástic, které pak mají tendenci v disperzi sedimentovat. Naproti tomu za použití styrenu ve spojení s derivátem kyseliny maleinové nebo fumarové podle vynálezu (příklad 6) se zachová čirost filmu bez doprovodných nevýhod.

Příklady 7 až 8 a srovnávací příklad H

a) Do baňky vybavené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a Dean-Starkovým separátorem se uvede

Díly

alifatický uhlovodík o rozmezí teploty varu 140 až 156 °C, který neobsahuje aroma- tické složky	25,735
metylmetakrylát	1,341
kyselina metakrylová	0,026
azodiisobutyronitril	0,107
roubovaný kopolymer jako stabilizátor (33% roztok, popsany dále)	0,497

Baňka a vsázka se propláchnou inertním plynem a pak se směs zahřeje na teplotu zpětného toku (100 °C).

Obsah baňky se pak udržuje za varu pod zpětným chladičem po dobu 30 minut za vzniku "náasadové" disperze. Pak se do baňky při 100 °C za míchání rovnoměrnou rychlostí, v průběhu 3 hodin uvádí předem vytvořená směs tohoto složení:

Díly

monomer, podrobně popsany dále	19,877
hydroxyethylakrylát	1,130
hexametoxymetylmelamin	1,130
kyselina metakrylová	0,451
azodiisobutyronitril	0,140
roubovaný kopolymer jako stabilizátor (33% roztok popsany dále)	4,664
alifatický uhlovodík (popsany shora)	11,320

Reakční směs se pak udržuje dalších 30 minut při 100 °C a pak se teplota zvýší na 140 až 145 °C, když se začne recyklovat destilát. Tyto podmínky se udržují 2 hodiny a během této doby se oddělí 1,2 dílu vody v separátoru. Obsah baňky se pak ochladí. Získá se jemná disperze zesíťovaných mikročástic. Disperze mají obsah pevných látek v rozmezí od 38 do 39 % a obsah nerozpustného gelu v rozmezí od 31 do 32 %.

Roztok roubovaného kopolymeru, použitého jako stabilizátoru, kterého se používá ve shora uvedených příkladech, se připraví takto:

a) 12-hydroxystearová kyselina se autokondenzuje až do dosažení čísla kyselosti 31 až 34 mg KOH/g (což odpovídá molekulové hmotnosti 1 650 až 1 800) a pak se produkt nechá reagovat s ekvivalentním množstvím glycidylmetakrylátu. Výsledný nenasyčený ester se kopolymeruje v hmotnostním poměru 49:46:5 s metylmetakrylátem a glycidylmetakrylátem a takto získaný kopolymer se nakonec nechá reagovat s kyselinou metakrylovou a kyselinou p-nitrobenzoovou v přítomnosti terciárního aminu, jako katalyzátoru při poměru 0,070 dílu kyseliny metakrylové a 0,019 dílu kyseliny p-nitrobenzoové na 100 dílů kopolymeru.

b) Do baňky vybavené způsobem popsáním ve stupni a), ale vybavené zařízením pro uvádění kapalně vsázky do recyklovaného destilátu, se uvede 66,418 dílu disperze získané ve stupni a). Disperze se zahřeje na 145 °C, tj. na teplotu zpětného toku a do baňky se prostřednictvím vraceného destilátu uvádí stálou rychlostí v průběhu 3 hodin předem vytvořená směs následujícího složení:

Díly

reakční produkt poly(12-hydroxystearové kyseliny) a glycidylmetakrylátu, (50% roztok v alifatickém uhlovodíku o rozmezí teploty varu 136 až 165 °C	14,982
hydroxyetylakrylát	1,972
kyselina metakrylová	0,394
styren	5,913
metylmetakrylát	3,943
di-terc.butylperoxid	0,394
roubovaný kopolymer jako stabilizátor (33% roztok, popsáný v odstavci a)	5,984

Když se přidávání skončí, reakční směs se ještě 3 hodiny vaří pod zpětným chladičem. Výsledná disperze zesíťovaných mikročástic modifikovaných nezesíťovaným pomocným polymerem má obsah pevných látek v rozmezí od 47 do 48 % a obsah nerozpuštěného gelu v rozmezí od 29 do 30 °C.

Monomer použitý pro dávkování ve stupni a) postupu v těchto příkaldch a srovnávacím příkladu má složení uvedené v tabulce III. První číslo v každém případě představuje množství každého monomeru v dílech hmotnostních a druhé číslo (v závorkách) představuje procentuální podíl monomeru v celkové směsi monomerů použité při dávkování ve stupni a).

T a b u l k a III

Příklad číslo

7

metylmetakrylát	16,283 (72,0)	15,085 (66,8)	19,877 (88,0)
N-o-chlor-			
-fenylmaleinimid	2,396 (10,6)	2,396 (10,6)	-
styren	1,198 (5,3)	2,396 (10,6)	-

P ř í k l a d y 9 až 10 a srovnávací příklad J

Smísením 90 dílů alkydové pryskyřice z pentaerythritolu, p-terc.butylbenzoové kyseliny, kyseliny benzoové a ftalanhydridu modifikované 52 % tallového oleje s 10 díly nerozpustných mikročástic připravených podle některého z příkladů 7 až 8 nebo srovnávacího příkladu H, se vyrobí na vzduchu vysychající alkydová povlaková hmota. Každá směs se zředí na viskozitu 24 sekund (měřeno v pohárku B3 při 25 °C podle britské normy) rozpuštěním skládajícím se z alifatického uhlovodíku o teplotě varu 138 až 165 °C (95 dílů), nonanolu (5 dílů) a směsi terpenických alkoholů (1 díl). Směsi se nastříkají na skleněné desky a povlaky se nechají přes noc zaschnout a pak se hodnotí vzhled filmu. Konkrétně použité mikročástice a vzhled filmu jsou uvedeny v tabulce IV.

T a b u l k a IV

Příklad číslo

mikročástice z	příkladu 7	příkladu 8	srovnávacího příkladu H
Vzhled filmu	mírně zakalený	čirý	velmi zakalený

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Povlaková hmota, vyznačující se tím, že obsahuje kapalně ředidlo a filmotvorné složky A/ a B/ v hmotnostním poměru A:B v rozmezí od 95:5 do 85:15, kde představuje

A/ filmotvorný polymer a

B/ mikročástice zesíťovaného adičního polymeru, připravitelné tak, že se v disperzi v kapalném alifatickém uhlovodíku polymeruje směs etylenicky nenasycených monomerů, která se skládá z

- 1/ 10 až 40 % hmotnostních styrenu nebo jeho homologu nebo jejich chlórs substituovaných derivátů,
- 2/ 2 až 30 % hmotnostních derivátů kyseliny maleinové nebo kyseliny fumarové, který je rozpustný v kapalném uhlovodíku při teplotě polymerace a
- 3/ 30 až 88 % hmotnostních jednoho nebo většího počtu jiných etylenicky nenasycených monomerů zvolených ze skupiny zahrnující kyselinu akrylovou, kyselinu metakrylovou a alkylestery těchto kyselin, přičemž tyto jiné etylenicky nenasycené monomery obsahují buď

a/ 0,2 až 10 % hmotnostních, vztaženo na celou monomerní směs, dvojice monomerů obsahujících jednak epoxyskupiny a jednak karboxyskupiny, nebo

b/ 1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na celou monomerní směs, monomeru obsahujícího hydroxyskupinu a 1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celou monomerní směs, monomeru obsahujícího karboxyskupinu,

přičemž v případě alternativy b/, se polymerace monomerní směsi provádí v přítomnosti 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na celou monomerní směs, alkylovaného melaminoformaldehydového kondenzátu,

celkové množství monomeru je 100 % a polymerace se provádí v přítomnosti sterického stabilizátoru disperze, kterým je roubovaný kopolymer obsahující v kapalném uhlovodíku nesolvovatelný hlavní řetězec z akrylového polymeru a větší počet v kapalném uhlovodíku solvatovatelných vedlejších řetězců tvořených zbytky kyseliny poly(12-hydroxystearové), připojených k hlavnímu polymernímu řetězci, kterýžto roubovaný kopolymer je obsažen v kapalném uhlovodíku.

2. Povlaková hmota podle bodu 1, vyznačující se tím, že polymerní částice jsou před přidáním do hmoty asociovány a v podstatě nezesíťovaným polymerem, který je rozpustný v kapalném ředidle povlakové hmoty a který je kompatibilní a filmotvorným polymerem.