

22g

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94579

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.12.72 (P. 159 571)

Pierwszeństwo: 20.12.71 dla zastrz. nr. 1– 9
Wielka Brytania;
25.02.72 dla zastrz. nr. 10–14
Wielka Brytania;
Zgłoszenie ogłoszono: 15.10.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C09d 3/56

3/52

Int. Cl.² C03D 3/56

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited,
Londyn (Wielka Brytania)

Środek powłokowy

Przedmiotem wynalazku jest środek powłokowy oparty na polimerach addycyjnych zdyspergowanych w cieczach organicznych, ulegający termoutwardzeniu, po nałożeniu na podłoże.

Znane są termoutwardzalne środki powłokowe zawierające mieszaniny żywic alkidowych z żywicami melaminoformaldehydowymi, zwłaszcza przeznaczonych dla przemysłu samochodowego.

W ostatnich latach wprowadzono wykończeniowe powłoki z tak zwanym „połyskiem metalicznym”, dające różne efekty mienienia w wyniku zróżnicowania ilości odbitego światła w zależności od kąta patrzenia. Efekty te uzyskuje się przez wprowadzenie do mieszaniny powłokotwórczej małej ilości drobnych płatków metalu, np. aluminium, ewentualnie razem z barwnikiem pigmentowym. W celu uzyskania maksymalnego efektu mienienia się powierzchni, po nałożeniu powłoki płatki metalu poddaje się orientowaniu równolegle do jej powierzchni tak, aby ilość światła odbitego od powierzchni ulegała zmianie w zależności od kąta patrzenia i powierzchnia okazywała się bardziej błyszcząca i jaśniejsza przy patrzeniu prostopadle, a mniej błyszcząca i ciemniejsza przy innym kącie patrzenia. Jednak powłoki metaliczne uzyskane z termoutwardzalnych środków alkindo-melamino-formaldehydowych wykazują niedostateczną trwałość powierzchni i w celu opanowania tej wady opracowano środki termoutwardzalne oparte na kombinacji żywic akrylowych z kondensatami melamino-formaldehydowymi w postaci roztworu.

Środki te wykazują tę korzystną cechę, że roztwory bazy polimerowej mogą być stosowane o większej zawartości substancji stałej w porównaniu do metalicznych lakierów termoplastycznych stosowanych w przemyśle samochodowym, co umożliwia uzyskanie powłoki o zadowalającej grubości w procesie trójwarstwowego natryskiwania, zazwyczaj stosowanego do malowania nadwozi. Mieszanki te wymagają jednak dalszych ulepszeń, ponieważ nie dają one takiego efektu mienienia, jaki jest uzyskiwany przy użyciu lakierów poprzednio wymienionych.

Przyczyną tej wady jest konieczność stosowania polimeru akrylowego o niższym ciężarze cząsteczkowym w porównaniu do polimeru akrylowego zazwyczaj stosowanego w środkach termoutwardzalnych. Ma to istotne znaczenie, gdyż nakładana warstwa jest cienka i ruchliwa, wskutek czego płatki aluminium ulegają w niej przy-

padkowemu zorientowaniu, a po wysuszeniu piecowym wykazuje zbyt małą skurczliwość, aby można było płatki metalu ponownie orientować równolegle do powierzchni. Wadę tę można w zasadzie usunąć stosując wielokrotne nakładanie warstw o mniejszej zawartości substancji stałej, lecz jest to nieekonomiczne i stwarza dodatkowe trudności techniczne.

Znane są trwałe zawiesiny zawierające zdyspergowane w obojętnej cieczy stałe cząstki polimeru, stabilizowane kopolimerem szczepionym. Stabilizator jest związany kowalencyjnie z nierozpuszczalnym polimerem zdyspergowanym w cieczy organicznej, która zawiera 40–75% wagowych rozpuszczalnika polimeru.

Obecnie stwierdzono, że zawiesiny takie są szczególnie wartościowe jako środki powłokowe, jeżeli zdyspergowane polimery powłokotwórcze stanowią polimery addycyjne zawierające grupy reaktywne zdolne do sieciowania i grupy kwasowe, oraz jeśli do środka wprodk rowadzona jest żywica, taka jak produkt kondensacji melaminy i formaldehydu, zdolne do reakcji z reaktywnymi grupami zdyspergowanego polimeru. Termoutwardzalne zawiesiny o powyższym składzie wykazują korzystne własności, zwłaszcza dają powłoki metaliczne wykazujące efekt mienienia w stopniu najwyższym z dotychczas osiąganych a nawet wyższym.

Według wynalazku środek powłokowy zawiera zawieszinę cząstek polimeru lub kopolimeru akrylowego w obojętnej cieczy, w której polimer lub kopolimer jest nierozpuszczalny lecz która zawiera 40–75% wagowych rozpuszczalnika polimeru, przy czym zawieszina polimeru jest stabilizowana kopolimerem szczepionym, którego jeden składnik stanowi polimer hydroksy-kwasu tłuszczowego i tworzy solwat z obojętną cieczą a drugi składnik jest polimerem akrylowym, który łączy się z cząstkami zdyspergowanego polimeru i dodatkowo jest z nim związany kowalencyjnie w wyniku kopolimeryzacji, przy czym środek ten charakteryzuje się tym, że zawiera także kondensat butylowanej melaminy i formaldehydu, oraz wśród jednostek monomeru akrylowego obecnych w zdyspergowanym polimerze lub kopolimerze występują jednostki monomeru zawierające grupy wodorotlenowe i jednostki monomeru zawierające grupy kwasu karboksylowego zdolne do katalizowania procesu sieciowania.

Istotną cechą wynalazku jest konieczność, żeby składnik kotwiczący polimerycznego stabilizatora łączył się ze zdyspergowanym polimerem i żeby z tym polimerem stabilizator był dodatkowo związany kowalencyjnie. Stabilizatory takie zostały szczegółowo opisane w brytyjskim opisie patentowym nr 1 231 614.

Określenie „rozpuszczalnik” użyte jest w znaczeniu cieczy zdolnej do rozpuszczenia lub spęczenia cząstek fazy rozproszonej i zgodnie z tą definicją rozpuszczalnikami są ciecze o podobnej polarności jak zdyspergowany polimer, natomiast nierozpuszczalnikami są ciecze o różnej polarności w stosunku do polimeru. W doborze rozpuszczalników i nierozpuszczalników dla danego polimeru często są pomocne parametry rozpuszczalności polimeru i cieczy.

Jeżeli dyspergowany polimer jest polarny, np. jest nim m.in. polimetakrylan metylu zmodyfikowany wprowadzonymi jednostkami monomeru zawierającego wyżej wspomniane grupy reaktywne, przykładem rozpuszczalników, zgodnie z definicją, są następujące związki:

W grupie estrów: octan etylu, octan n-butyłu, mleczan etylu, benzoesan etylu, octan 2-etoksyetylu, octan 2-butoksyetylu, octan 2-(2-n-butoksyetoksy)-etylu, dwuocan glikolu etylenowego, dwuocan glikolu 1,3-butylenowego, monoizomaślan 2,2,4-trójmetylopentanodiolu-1,3.

W grupie ketonów, aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon, cykloheksanon, metoksyheksanon, tlenek mezytylu.

W grupie alkoholi 2-etylobutanol, 2-metoksyetanol, 2-(2-n-butoksyetoksy)-etanol, 3,5,5-trójmetyloheksanol, alkohol dwuacetonowy.

W grupie eterów: eter dwuetylowy glikolu dwuetylenowego, eter dwu-n-butyłowy glikolu etylenowego, czterowodorofuran.

W grupie węglowodorów aromatycznych: toluen, ksylen, tetralina.

Inne: dwumetylosulfotlenek, dwumetyloformamid, 2-nitropropan, morfolina, chloroform, chlorek etylenu.

Jeżeli zdyspergowany polimer jest niepolarny, np. gdy głównym jego składnikiem monomerycznym jest styren, przykładem rozpuszczalników, zgodnie z definicją są następujące związki:

W grupie estrów: octan etylu, octan butylu, octan 2-etoksyetylu.

W grupie ketonów: aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon, metyloizoamyloketon, dwuizobutyloketon, izoform, cykloheksanon, tlenek mezytylu.

W grupie węglowodorów: heptany, heksany, oktany, dekany, benzen, toluen, ksylen, tetralina, cykloheksan. Inne: 2-nitropropan, dwumetyloformamid. Ciecz organiczna, jako całość ciekłego środowiska nie może być rozpuszczalnikiem dyspergowanego polimeru, co jest nieodzownym warunkiem trwałości zawiesiny, zatem nierozpuszczalnikowa część cieczy organicznej powinna zawierać ciecze o małej tendencji rozpuszczania lub spęczenia polimeru.

Przykładem nierozpuszczalników w przypadku, gdy dyspergowanym polimerem jest związek polarny, są następujące związki:

Alkohole: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, 2-butoksyetanol, cykloheksanol.

Węglowodory: heptany, heksany, oktany, dekany i wyższe węglowodory alifatyczne etylobenzen, trójmetylobenzeny oraz pochodne alkilowe benzenu o wyższych podstawnikach alkilowych.

Przykładem nierozpuszczalników w przypadku, gdy dyspergowanym polimerem jest związek niepolarny są następujące związki:

Alkohole: metanol, etanol, 2-metoksyetanol, 2-(2-n-butoksyetoksy)-etanol, alkohol dwuacetonowy, cykloheksanol.

Środek powłokowy według wynalazku może zawierać jako częściowy składnik fazy rozproszonej odpowiedni polimer addycyjny wywodzący się z jednego lub kilku monomerów o nienasyconych wiązaniach etylenowych, pod warunkiem, że zawiera on reaktywne grupy zdolne do reakcji z żywicą sieciującą oraz grupy karboksylowe zdolne do katalizowania reakcji sieciowania. Dyspergowanym polimerem może być kopolimer, w którym odpowiadający mu monomer zawiera oba rodzaje powyższych grup, lecz korzystniejszym jest kopolimer, w którym jeden składnik monomerowy zawiera jeden rodzaj grupy reaktywnej, a inny monomer zawiera drugi rodzaj grupy reaktywnej. Monomery nie zawierające żadnej z powyższych grup mogą oczywiście również występować w kopolimerze i mogą nawet mieć przewagę nad monomerami z wymienionymi grupami reaktywnymi.

Odpowiednimi monomerami zawierającymi grupy zdolne do sieciowania z żywicą, zawierającą reaktywne grupy hydroksymetylowe lub alkoksymetylowe, są estry hydroksyalkilowe lub alkoksyalkilowe nienasyconych kwasów, takich jak kwas akrylowy lub metakrylowy, np. akrylan hydroksyetylowy i metakrylan hydroksypropylowy, a także pochodne hydroksymetylowe lub alkoksymetylowe nienasyconych amidów kwasowych np. hydroksymetyloakryloamid. Monomery te stosuje się korzystnie w ilości 5–25% wagowych w stosunku do całkowitej ilości użytych monomerów.

Odpowiednimi monomerami zawierającymi grupy karboksylowe katalizujące powyższy proces sieciowania są np. kwas akrylowy, kwas metakrylowy i kwas itakonowy.

Odpowiednimi monomerami nie zawierającymi grup reaktywnych lub grup kwasowych są estry alkilowe kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego, np. metakrylan metylu, metakrylan butylu, akrylan etylu i akrylan 2-etyloheksylu, jak również styren, winylotoluen, dwuwinylobenzen, akrylonitryl, chlorek winylu chlorek winylidenu i octan winylu.

Zawiesina środka według wynalazku wytwarza się znanymi metodami polegającymi na zdyspergowaniu cząstek polimeru w obojętnej cieczy organicznej, w obecności stabilizatora w taki sposób, aby pomiędzy stabilizatorem i cząstkami rozproszonego polimeru wystąpiły siły wiążące oraz dodatkowe wiązania kowalencyjne i do tak otrzymanej zawiesiny dodaje się żywicę sieciującą. Zawiesinę polimeru korzystnie uzyskuje się przez polimeryzację składnika monomerowego lub monomerów w cieczy organicznej, w której polimer jest nierozpuszczalny, w obecności stabilizatora, w sposób jak opisano wyżej w cytowanym brytyjskim opisie patentowym nr 1231614. Podczas wytwarzania zawiesiny polimeru skład cieczy organicznej nie musi być koniecznie taki sam jak w końcowym środku według wynalazku, pod warunkiem, że w początkowo użytej cieczy dyspergowany polimer nie ulegnie rozpuszczeniu. Dalsze składniki cieczy organicznej można dodać już po wytworzeniu zawiesiny. Tak, na przykład, może okazać się korzystne wytworzenie zawiesiny w środowisku cieczy składającej się głównie, lub nawet całkowicie z nierozpuszczalnika polimeru i dodanie potem niezbędnej ilości rozpuszczalnika.

Odpowiednimi żywicami sieciującymi stosowanymi w środku według wynalazku są wszelkie dostępne żywice zawierające reaktywne grupy hydroksymetylowe lub alkoksymetylowe, a zwłaszcza produkty kondensacji formaldehydu ze związkami azotowymi, takimi jak mocznik, melamina i tiomocznik, a także niższe etery alkilowe tych produktów kondensacji. Szczególnie korzystnymi są żywice melaminowo-formaldehadowe, w których znaczna część grup hydroksymetylowych została zetyfikowana butanolem.

Ilość żywicy sieciującej w stosunku do ilości zdyspergowanego polimeru może się wahać w szerokich granicach. Na ogół przyjmuje się, że stosunek zdyspergowanego polimeru do żywicy sieciującej powinien wynosić od 50 : 50 do 90 : 10. Wybór właściwego stosunku tych składników zależy od wymagań stawianych wytwarzanym powłokom. Zazwyczaj powłoki o dobrych właściwościach otrzymuje się, gdy stosunek ten zawiera się w zakresie od 60 : 40 do 85 : 15.

Środek powłokowy z przeznaczeniem dla karoserii samochodów, które mają być użytkowane w krajach o silnym zanieczyszczeniu atmosfery, winien dawać powłoki odporne na działanie mocnych kwasów nieorganicznych takich jak kwas siarkowy. Powłoki takie uzyskuje się, przy zachowaniu na właściwym poziomie, innych ich cech, gdy w stosowanym środku powłokowym stosunek zdyspergowanego polimeru do żywicy sieciującej ma wartość liczbowa w pobliżu górnej granicy np. w zakresie od 75 : 25 do 85 : 15.

Stopień eteryfikacji grup metylolowych w butylovanym kondensacie melamino-formaldehadowym można określić na podstawie tolerancji eteru naftowego, oznaczonej metodą według ASTM D 1198–55, metoda ta polega na miareczkowaniu eterem naftowym o t.wrz. 100–120°C próbki zetyfikowanego kondensatu, w temperaturze 20–25°C, do pojawienia się zmętnienia.

Stwierdzono, że powłoki o dużej odporności na działanie kwasów otrzymuje się przy wysokim stopniu zeterefikowania kondensatu melamino-formaldehydowego. Stopień ten powinien korzystnie odpowiadać co najmniej 10 ml/g, korzystnie co najmniej 15 ml/g, tolerancji eteru naftowego, oznaczonej metodą opisaną wyżej.

Obok zdyspergowanego głównego polimeru powłokotwórczego, który oczywiście jest nierozpuszczalny w cieczy dyspersyjnej środek według wynalazku może zawierać dodatkowy polimer powłokotwórczy, występujący w cieczy dyspersyjnej w postaci roztworu. Może to być polimer addycyjny wytwarzany równocześnie z głównym polimerem dyspergowanym, lub gdy uprzednio wytworzony, jest on rozpuszczony w cieczy organicznej, w której nastąpi dyspergowanie głównego polimeru. Może to być również polimer nierozpuszczalny w cieczy organicznej, w której główny polimer jest dyspergowany; występuje wówczas w postaci zawiesiny i ulega rozpuszczeniu po dodaniu innych składników cieczy organicznej. Ilość dodatkowego polimeru rozpuszczonego w środku powłokowym może być w przybliżeniu równa lub przekraczać znacznie ilość polimeru głównego bez wyraźnego wpływu na własności środka objętego wynalazkiem.

Środek według wynalazku może być stosowany zarówno do wytwarzania powłok niepigmentowanych jak też może zawierać dowolny z powszechnie stosowanych dodatków malarskich, takich jak pigmenty, wypełniacze i plastyfikatory.

Środek według wynalazku przewyższa w znacznym stopniu znane środki termoutwardzalne, a szczególnie gdy jest przeznaczony do wytwarzania powłok metodą rozpryskową. Skłaniki cieczy organicznej są tak dobrane, że większość z nich będących nierozpuszczalnikami ulatnia się podczas nakładania warstwy. W tych warunkach, po częściowym odparowaniu, wzbogacona sucha pozostałość zawiera spiecznione cząstki polimeru i pozostały aktywny rozpuszczalnik biorący udział w łączeniu się cząstek. Ponieważ cząstki takie nie mają właściwości płynięcia, tendencja do rozlewności nałożonej warstwy jest w znacznym stopniu zmniejszona w porównaniu ze znanymi roztworami termoutwardzalnych warstw powłokowych. Mniejsza zawartość rozpuszczalnika w zestalającej się powłoce powoduje również zmniejszenie prawdopodobieństwa występowania pęknięć powłoki w postaci rys, przy czym uzyskuje się grubszą powłokę, np. po dwukrotnym nałożeniu i wyschnięciu o grubości około 0,05 mm, co można uzyskać dopiero po trzykrotnym nałożeniu warstw znanego środka powłokowego.

Po nałożeniu na podłoże środka według wynalazku, np. przez natryskiwanie lub w inny odpowiedni sposób wytworzoną powłokę poddaje się obróbce piecowej, podczas której następuje sieciowanie warstewki skoagulowanego polimeru dodatkowego za pośrednictwem grup reaktywnych występujących w polimerze i żywicy sieciującej. Obróbkę taką wykonuje się w typowy sposób dla powłok termoutwardzalnych, zwykle w temperaturze 100–140°C, lub niższej jeśli użyta żywica sieciująca jest dostatecznie reaktywna. Jak wspomniano wyżej, sieciowanie katalizują obecnie w polimerze błonotwórczych grupy karboksylowe, jednakże środek może zawierać dodatkowy katalizator do tego celu.

Środek powłokowy według wynalazku jest szczególnie korzystny jako podstawa dla powłok o połysku metalicznym, do której w tym celu wprowadza się niewielką ilość płatków metalu. Środek taki objęty również wynalazkiem spełnia w wysokim stopniu trzy zasadnicze cechy wymagane przy wytwarzaniu powłok malarskich dających efekt mienienia się, a mianowicie szybkie zestalanie się nakładanej warstwy powodujące unieruchomienie w niej płatków metalu, odpowiednia kurczliwość warstwy umożliwiającą orientowanie płatków metalu równolegle do powierzchni warstwy, oraz dobrą płynność i rozlewność podczas suszenia piecowego dając powierzchnię gładką i lśniącą.

Przykład I. Przygotowanie stabilizatora. Wytworzono reaktywny prekursor przez kondensację metakrylanu glicydowego z poliestrem wytworzonym przez samokondensację kwasu 12-hydroksystearynowego o liczbie kwasowej około 31–34 kg KOH/g nielotnych kwasów.

Metakrylan metylu, metakrylan glicydowy i reaktywny prekursor, użyte w stosunku wagowym 46 : 5 : 49, poddano kopolimeryzacji w mieszaninie składającej się z 2 części octanu etylu i 1 części octanu butylu, po czym otrzymany roztwór kopolimeru rozcieńczono octanem butylu do zawartości około 33% suchej substancji.

Mieszaninę 98,782 części otrzymanego roztworu kopolimeru, 0,440 części kwasu metakrylowego, 0,057 części dwumetyloaminy otrzymanej z kwasów oleju kokosowego i 0,006 części 4-III-rzęd.butylo-1,2-dwuhydroksybenzenu ogrzewano w temperaturze ok. 111°C pod chłodnicą zwrotną do uzyskania liczby kwasowej poniżej 1 mg KOH/g nielotnych kwasów, następnie dodano 0,683 części kwasu p-nitrobenzoesowego i 0,032 części dwumetyloaminy otrzymanej z kwasów oleju kokosowego i kontynuowano ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną do ponownego uzyskania liczby kwasowej poniżej 1 mg KOH/g nielotnych kwasów. Otrzymano roztwór stabilizatora polimerowego z podwójnymi wiązaniami zdolnymi do polimeryzacji.

Przygotowanie zdyspergowanego polimeru. Jako polimer błonotwórczy użyto kopolimer styrenu, metakrylanu metylu, metakrylanu butylu, akrylanu 2-etyloheksylu, akrylanu hydroksyetylu i kwasu metakrylowego.

Do kotła załadowano 10,08 części heksanu i 10,08 części heptanu, po czym ogrzano pod chłodnicą zwrotną do ok. 80°C, następnie szybko dodano mieszaninę 1,67 części metakrylanu metylu, 0,125 części dwu-

nitrylu kwasu azoizomastowego i 0,48 części roztworu polimerowego stabilizatora opisanego wyżej i ogrzewano w tej temperaturze pod chłodnicą zwrotną przez 25–30 minut, otrzymując w ten sposób zarodkowe cząstki polimetakrylanu metylu. Do tak otrzymanej zawiesiny zarodkowej wprowadzono w ciągu 3 godzin stale ogrzewając pod chłodnicą zwrotną, mieszaninę 11,49 części styrenu, 5,08 części metakrylanu metylu, 3,83 części akrylanu hydroksyetylu, 7,42 części metakrylanu butylu, 7,67 części akrylanu 2-etyloheksylu, 1,00 część kwasu metakrylowego, 11,08 części roztworu stabilizatora opisanego wyżej, 0,18 części pierwszorzędowego merkaptanu oktylowego i 0,26 części dwunitrylu kwasu azoizomastowego, po czym ogrzewano jeszcze pod chłodnicą zwrotną przez 30 minut, następnie do mieszaniny dodano 0,32 części dwunitrylu kwasu azoizomastowego w sześciu równych porcjach, z przerwami 30-minutowymi po dodaniu każdej porcji, ogrzewając bez przerwy pod chłodnicą zwrotną.

Po dodaniu szóstej porcji ogrzewano mieszaninę w tych warunkach przez dwie godziny, następnie dodano 0,05 części dwunitrylu kwasu azoizomastowego i utrzymywano ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną jeszcze przez dwie godziny w celu zakończenia polimeryzacji. Otrzymaną mieszaninę zawierającą zdyspergowany polimer i polimer w roztworze ochłodzono do 65°C, po czym dodano następującą mieszaninę: 3,50 części benzyny lakowej, 3,50 części węglowodorów aromatycznych o temperaturze wrzenia 190–210°C, 1,00 część izopropanolu i 4,58 części n-butanolu, ochłodzono do 50°C i rozcieńczono dodając 2,88 części izopropanolu, 4,63 części n-butanolu, 4,80 części węglowodorów alifatycznych o temperaturze wrzenia 100–120°C i 4,37 części węglowodorów aromatycznych o temperaturze wrzenia 160–180°C. Otrzymana zawiesina miała następującą charakterystykę:

Zawartość substancji stałych 42–43%

Lepkość zredukowana 0,24–0,28 · 100 cm³/g

Liczba kwasowa 16–18 mg KOH/g

Lepkość 2,5–3,5 stokesów/25°C.

Powyższa lepkość porównana z lepkością odpowiedniej mieszaniny bez polimeru wykazała, że wytworzona mieszanina poza zdyspergowanym polimerem zawiera dodatkowo polimer w roztworze.

Przygotowanie metalicznej mieszanki powłokotwórczej i wytworzenie powłoki. Zmieszano następujące składniki: 1,2 części płatków aluminium w postaci pasty, 2,45 części 67% roztworu w mieszaninie butanolu i ksylenu wysoko butylowanej żywicy melamino-formaldehdydowej, po czym dodano mieszając 48,15 części zdyspergowanego polimeru otrzymanego wyżej, 20,60 części 67% roztworu w mieszaninie butanolu i ksylenu wysoko butylowanej żywicy melaminowo-formaldehdydowej, 6,8 części izopropanolu, 6,8 części butanolu, 6,8 części ksylenu, 6,8 części węglowodorów alifatycznych o temperaturze wrzenia 100–120°C i 0,1 część liniowego polidwumetylosiloksanu w postaci 2% roztworu w ksylenie.

Przed użyciem tej mieszaniny rozcieńczono ją w stosunku 4 części mieszaniny na 1 część rozcieńczalnika o składzie: 50 części acetonu, 30 części octanu 2-etoksyetylu, 12 części węglowodorów alifatycznych o temperaturze wrzenia 100–120°C i 8 części dwuoctanu glikolu etylenowego.

Tak rozcieńczoną mieszaninę użyto do dwukrotnego malowania natryskowego płyty, uzyskując warstwę o grubości 0,06 mm, bez występowania firankowania i ściekania, po czym warstwę skoagulowano przez wysuszenie na powietrzu, następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 127°C w ciągu 30 minut. Otrzymano twardą i lśniąca powłokę o połysku metalicznym oraz doskonałym efekcie mienienia i wolną od pęknięć w postaci rys.

Czynności powtórzono, kładąc nadmiernie grubą powłokę. Otrzymano warstwę ponad 0,07 mm grubości, a mimo to wykazującej jednolity efekt metalicznego mienienia.

Przykład II. Przygotowanie środka powłokowego zawierającego pigment i wytworzenie powłoki. Zmieszano następujące składniki: 20,95 części pasty pigmentowej, 38,50 części zdyspergowanego polimeru otrzymanego jak w przykładzie I, 18,75 części 67% roztworu w mieszaninie butanolu i ksylenu wysoko butylowanej żywicy melaminowo-formaldehdydowej, 3,75 części izopropanolu, 6,00 części n-butanolu, 5,70 części węglowodorów aromatycznych o temperaturze wrzenia 160–180°C, 5,75 części węglowodorów alifatycznych o temperaturze wrzenia 100–120°C i 0,05 części liniowego polidwumetylosiloksanu w postaci 2% roztworu w ksylenie. Otrzymaną mieszaninę rozcieńczono takim samym rozpuszczalnikiem, i w takim samym stosunku jak w przykładzie I. Po dwukrotnym natrysku płyty jak w przykładzie I otrzymano warstwę o grubości 0,05 mm bez występowania firankowania i ściekania, a po wygrzewaniu jej w piecu w temperaturze 127°C, w ciągu 30 minut, uzyskano twardą, lśniąca powłokę, wolną od pęknięć w postaci rys.

Przykład III. Przygotowanie środka powłokowego i wytworzenie powłoki odpornej na działanie kwasów. Zmieszano składniki w podanej kolejności: 1,45 części płatków aluminium w postaci pasty, 4,55 części 67% roztworu w mieszaninie butanolu i ksylenu wysoko butylowanej żywicy melaminowo-formaldehdydowej o tolerancji eteru naftowego i powyżej 15,2, 53 części pasty pigmentowej błękitu ftalocyjaninowego, 0,12 części pasty pigmentowej fioletu dioksazynowego, 73,70 części zdyspergowanego polimeru otrzymanego jak w przykładzie I, 7,50 części roztworu żywicy melaminowo-formaldehdydowej, jak wyżej 6,75 części izopropanolu, 3,50

części ksylenu i 0,10 części liniowego polidwumetylosiloksanu w postaci 2% roztworu w ksylenie. Przed użyciem tej mieszaniny rozcieńczono ją w stosunku 4 części mieszaniny na 1 część rozcieńczalnika o składzie: 50 części acetonu, 50 części octanu 2-etoksyleny, 12 części węglowodorów alifatycznych o temperaturze wrzenia 100–120°C i 8 części dwuoctanu glikolu etylenowego.

Rozcieńczony środek użyto do malowania natryskowego i otrzymaną powłokę wysuszono w sposób jak w przykładzie I. Otrzymano twardą, lśniąca powłokę o połysku metalicznym i doskonałym efekcie mienienia oraz o doskonałej odporności na działanie kwasów w porównaniu z powłoką otrzymaną w przykładzie I. Odporność powłoki na kwasy badano działając rozcieńczonym kwasem siarkowym o ciężarze właściwym 1,2 g/cm³, w temperaturze 20°C w ciągu 24 godzin i oceniono powierzchnię wizualnie.

Przykład IV. Wytworzono zawiesinę przez poddanie reakcji następujących składników:

Porcja 1, 12,96 części heksanu, 12,96 części heptanu

Porcja 2, 2,14 części metakrylanu metylu, 0,16 części dwunitrylu kwasu azoizomastowego, 0,61 części roztworu stabilizatora opisanego w przykładzie I, 0,02 części merkaptanu n-oktylowego.

Porcja 3, 6,47 części akrylanu hydroksyetylu, 1,23 części kwasu metakrylowego, 14,11 części styrenu, 9,53 części metakrylanu butylu, 8,85 części akrylanu 2-etyloheksylu, 6,53 części metakrylanu metylu, 14,25 części stabilizatora opisanego w przykładzie I, 0,51 części dwunitrylu kwasu azoizomastowego, 0,13 części merkaptanu n-oktylowego.

Porcja 4, 9,06 części metyloizobutyloketonu, 0,48 części dwunitrylu kwasu azoizomastowego.

Do reaktora wyposażonego w mieszałko i chłodnicę zwrotną załadowano porcję 1 i ogrzano do temperatury wrzenia wynoszącej około 80°C po czym szybko dodano porcję 2 i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez 25–30 minut, otrzymując zawiesinę cząstek zarodkowych. Do tak otrzymanej zawiesiny wprowadzono porcję 3 w następujący sposób: utrzymując mieszaninę reakcyjną stale w temperaturze wrzenia, podczas pierwszej godziny wprowadzono do reaktora ze stałą szybkością jedną ósmą porcji a pozostałe siedem ósmych wprowadzono również ze stałą szybkością w ciągu 3,5 godzin. Po dodaniu, mieszaninę reakcyjną utrzymywano jeszcze w temperaturze wrzenia przez 30 minut. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano porcję 4 równomiernie w ciągu 3,5 godzin, utrzymując mieszaninę w temperaturze wrzenia i ogrzewano jeszcze przez dwie godziny w celu zakończenia reakcji, po czym ochłodzono do temperatury 65°C. Mieszaninę po reakcyjną zawierającą zarówno polimer zdyspergowany jak i polimer w roztworze, rozcieńczono mieszaniną rozpuszczalnikową o składzie 5,3 części benzyny lakowej, 5,3 części węglowodorów aromatycznych o temperaturze wrzenia 190–220°C, 4,0 części izopropanolu, 11,0 części n-butanolu, 4,1 części węglowodorów alifatycznych o temperaturze wrzenia 100–120°C, 3,7 części węglowodorów aromatycznych o temperaturze wrzenia 160–180°C.

Otrzymana mieszanina miała następującą charakterystykę:

Zawartość substancji stałej 41–42%

Lepkość zredukowana 0,25–0,28 · 100 cm³/g

Liczba kwasowa 15–17 mg KOH/g

Lepkość 2,5–4 stokesów/25°C

Powyższa lepkość porównana z lepkością odpowiedniej mieszaniny bez polimeru wykazała, że wytworzona mieszanina poza zdyspergowanym polimerem zawiera dodatkowo polimer w roztworze.

Kataliczny środek powłokowy wytworzono z powyższej zawiesiny przez zmieszanie ze składnikami w podanej kolejności: 9,76 części 67% roztworu w mieszaninie butanolu i ksylenu wysoko butylowanej żywicy melaminowo-formaldehidowej o tolerancji eteru naftowego powyżej 15, 0,11 części pasty pigmentowej fioletu diokszazynowego, 2,59 części pasty pigmentowej błękitu ftalocyjaninowego, 8,42 części izopropanolu, 1,96 części ksylenu, 4,21 części alifatycznych węglowodorów z ropy naftowej o temperaturze wrzenia 100–120°C, 0,005 części liniowego polidwumetylosiloksanu w postaci roztworu w ksylenie, 6,84 części płatków aluminium w postaci pasty 66,26 części wyżej opisanej zawiesiny, którą przed użyciem rozcieńczono w stosunku 3 części mieszaniny na 1 część rozcieńczalnika o składzie: 50 części acetonu, 30 części octanu 2-etoksyetylu, 12 części węglowodorów alifatycznych o temperaturze wrzenia 100–120°C i 8 części dwuoctanu glikolu etylenowego.

Rozcieńczony środek użyto do dwukrotnego malowania natryskowego płyty i uzyskano warstwę o grubości 0,05 mm, bez występowania firankowania i ściekania. Nałożoną warstwę wysuszono na powietrzu, następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 127°C w ciągu 30 minut. Otrzymano twardą i lśniąca powłokę o połysku metalicznym oraz doskonałym efekcie mienienia a także odporną na działanie rozpuszczalników i wolną od popękań w postaci rys.

Przykład V. Roztwór stabilizatora wytworzono w następujący sposób. Metakrylan metalu, metakrylan glicydylu i reaktywny prekursor opisany w przykładzie I, użyto w stosunku wagowym 45 : 6 : 49, poddano kopolimeryzacji w octanie butylu, w temperaturze 80–85°C. Otrzymano roztwór kopolimeru w octanie butylu o zawartości 48–50% substancji stałych.

Mieszaninę o składzie: 63,143 części roztworu kopolimeru otrzymanego jak wyżej, 0,440 części kwasu metakrylowego, 0,006 części 4-III-rzęd.-butylo-1,2-dwuhydroksybenzenu, 0,683 części kwasu p-nitrobenzoesowego i 0,089 części dwumetyloetanolaminy ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia (około 130°C) do uzyskania liczby kwasowej mieszaniny poniżej 0,9 mg KOH/g nietlotnych kwasów. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano 35,639 części octanu butylu, uzyskując 33% roztwór stabilizatora polimerowego zawierającego podwójne wiązanie zdolne do polimeryzacji.

Zdyspergowany polimer wytworzono w sposób opisany w przykładzie IV z tą różnicą, że zamiast roztworu stabilizatora z przykładu I użyto taką samą ilość roztworu stabilizatora wytworzonego jak wyżej oraz zamiast składników zawartych w porcji 3 z przykładu IV, użyto mieszaninę o składzie 10,74 części akrylanu hydroksyetylu, 0,95 części kwasu metakrylowego, 12,78 części styrenu, 9,53 części metakrylanu butylu, 6,20 części akrylanu 2-etyloheksylu, 6,52 części metakrylanu metylu, 14,25 części roztworu otrzymanego jak opisano wyżej, 0,51 części dwunitrylu kwasu azoizomasłowego i 0,13 części merkaptanu n-oktylowego.

Otrzymana zawiesina po rozcieńczeniu miała następującą charakterystykę:

Zawartość substancji stałej	41–43%
Lepkość zredukowana	0,25–0,28 · 100 cm ³ /g
Liczba kwasowa	16 mg KOH/g
Lepkość	4–5 puazów/25°C

Powyższa lepkość porównana z lepkością odpowiedniej mieszaniny wzorcowej wykazała, że wytworzona mieszanina, poza zdyspergowanym polimerem zawiera dodatkowo polimer w roztworze.

Kataliczny środek powłokowy wytworzono z powyższej zawiesiny w sposób opisany w przykładzie IV, stosując takie same dodatkowe składniki i w takich samych ilościach. Przed użyciem do malowania natryskowego mieszaninę rozcieńczono i stosowano w taki sam sposób jak w przykładzie IV, otrzymując powłoki o podobnych cechach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek powłokowy zawierający zawiesinę cząstek polimeru lub kopolimeru akrylowego w obojętnej cieczy, w której polimer lub kopolimer jest nierozpuszczalny, lecz która zawiera 40–75% wagowych rozpuszczalnika polimeru, przyczym zawiesina jest stabilizowana kopolimerem szczepionym, którego jeden składnik stanowi polimer hydroksy-kwasu tłuszczowego i tworzy solwat z obojętną cieczą a drugi składnik jest polimerem akrylowym, który łączy się z cząstkami zdyspergowanego polimeru i dodatkowo jest z nim związany kowalencyjnie w wyniku kopolimeryzacji, z n a m i e n n y t y m, że zawiera kondensat butylowanej melaminy i formaldehydu, oraz wśród jednostek monomeru akrylowego obecnych w zdyspergowanym polimerze lub kopolimerze występują jednostki monomeru zawierające grupy wodorotlenowe i jednostki monomeru zawierające grupy kwasu karboksylowego zdolne do katalizowania procesu sieciowania.

2. Środek według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako zdyspergowany polimer zawiera kopolimer wytworzony z nienasyconych monomerów o wiązaniach etylenowych, przyczym co najmniej w jednym z monomerów są obecne reaktywne grupy zdolne do reakcji z żywicą sieciującą i co najmniej w jednym innym monomerze są obecne grupy kwasu karboksylowego.

3. Środek według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako monomer, w którym są obecne reaktywne grupy zdolne do reakcji z żywicą sieciującą zawiera ester hydroksyalkilowy lub alkoksyalikilowy nienasyconego kwasu o wiązaniu etylenowym.

4. Środek według zastr. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako ester hydroksyalkilowy lub alkoksyalikilowy nienasyconego kwasu o wiązaniu etylenowym zawiera ester hydroksyetylowy lub hydroksypropylowy kwasu akrylowego lub kwasu metakrylowego.

5. Środek według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako monomer, w którym są obecne reaktywne grupy zdolne do reakcji z żywicą sieciującą zawiera pochodną hydroksymetylową lub alkoksymetylową, amidu nienasyconego kwasu o wiązaniu etylenowym.

6. Środek według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako monomer, w którym są obecne grupy kwasu karboksylowego zawiera kwas akrylowy, metakrylowy lub itakonowy.

7. Środek według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że zawiera kopolimer, w którym występują również jednostki pochodzące od monomerów nie zawierających ani grup reaktywnych z usieciowaną żywicą ani grup kwasu karboksylowego.

8. Środek według zastr. 7, z n a m i e n n y t y m, że jako monomer nie zawierający ani grup reaktywnych z żywicą sieciującą ani grup kwasu karboksylowego zawiera ester alkilowy kwasu akrylowego lub metakry-

lowego, styren, winylotoluen, dwuwinylobenzen, akrylonitryl, chlorek winylu, chlorek winylidenu lub octan winylu.

9. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera zdyspergowany polimer wytworzony przez polimeryzację składników monomerycznych w cieczy organicznej, w której polimer jest nierozpuszczalny, w obecności stabilizatora.

10. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera kondensat butylowany melaminy i formaldehydu w proporcji wagowej do żywicy sieciującej w zakresie od 50 : 50 do 90 : 10.

11. Środek według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że zawiera kondensat w stosunku do żywicy sieciującej w zakresie od 60 : 40 do 85 : 15.

12. Środek według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że zawiera kondensat w stosunku do żywicy sieciującej w zakresie od 75 : 25 do 85 : 15.

13. Środek według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że zawiera kondensat butylowanej melaminy z formaldehydem wykazujący tolerancję eteru naftowego co najmniej 10 ml/g.

14. Środek według zastrz. 13, z n a m i e n n y t y m, że zawiera kondensat butylowanej melaminy z formaldehydem wykazujący tolerancję eteru naftowego co najmniej 15 ml/g.