



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219916

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 25 D 5/56

(22) Přihlášeno 10 03 80
(21) (PV 1636-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 15 03 79
(20678) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 09 85

(72)
Autor vynálezu

COLL-PALAGOS MIGUEL, RYE, NEW YORK, GROCH FRANK OTTO,
KELSEYVILLE, CALIFORNIA, KRAFT PAUL, SOUTH SPRING VALLEY,
NEW YORK, LIN RUEY YUAN, NEW CITY, NEW YORK (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT, CONNECTICUT
(Sp. st. a.)

(54) Pokovený výrobek

1

2

Předmětem vynálezu je pokovený výrobek, tvořený interpolymerním substrátem výrobitelným třístupňovým postupem, obsahujícím 5 až 50 % hmotnostních (meth)akrylátu, 5 až 35 procent hmotnostních zesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril a 15 až 90 procent hmotnostních nezesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril, a naneseným povlakem niklu, mědi nebo stříbra.

Vynález se týká výrobku z pokoveného interpolymerního (meth)akrylát/styren/akrylonitril. Tento výrobek je použitelný jako pokovená součást motorových vozidel, zařízení a instalací.

Interpolymer, který tvoří substrát výrobku podle vynálezu, je známý a je popsán v patentu USA č. 3 944 631 autora A. J. Yu a dalších jako termoplastická kompozice, odolná vůči rázu a povětrnosti. Citovaný patent uvádí použitelnost jako náhrady za akrylonitril-butadien-styrenové pryskyřice (ABS), ale nenavrhuje, že by interpolymer bylo možno pokovovat.

Je známo, že ABS pryskyřice je možno pokovovat z toho důvodu, že je v nich přítomna oxidovatelná butadienová složka (viz například patent USA č. 3 764 487 autora H. Yamamoto a dalších, sloupec 1, ř. 61 až sloupec 2, ř. 20, Modern Electroplating, F. A. Lowenheim, třetí vydání, John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., str. 640, „The ABC's of Electroplating ABS“, autor N. Anis, Plastics Engineering, str. 14 až 17, leden 1977 a „Electroless Plating of Plastisc“, autor G. A. Krulik, J. of Chem. Educ., sv. 55, č. 6, str. 361 až 365, červen 1978).

Předmětem vynálezu je pokovený výrobek, jehož podstata spočívá v tom, že je tvořen

1) substrátem obsahujícím interpolymer zesíťovaného (meth)akrylátu, zesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril a nezesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril a

2) naneseným kovovým povlakem.

Interpolymer, tvořící substrát výrobku podle vynálezu, přestože neobsahuje oxidovatelnou butadienovou složku, je vhodný k pokovování běžným způsobem.

Výraz „interpolymer zesíťovaného (meth)akrylátu, zesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril a nezesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril“ zahrnuje typ interpolymerních kompozic, popsáný v patentu USA č. 3 944 631 autora A. J. Yu a dalších. Tyto interpolymerní kompozice se připravují trojstupňovou postupnou polymerací:

1. Emulzní polymerace monomerní násady [zde označované jako „(meth)akrylát“] alespoň jednoho C_2 - C_{10} alkylakrylátu, C_8 - C_{22} alkylmethakrylátu nebo jejich kompatibilní směsi ve vodném polymeračním prostředí v přítomnosti účinného množství vhodného di- nebo polyethylenicky nenasyceného síťovacího činidla pro uvedený monomer, přičemž výhodnými monomery jsou C_4 - C_8 alkylakryláty.

2. Emulzní polymerace monomerní násady styrenu a akrylonitrilu ve vodném polymeračním prostředí, rovněž v přítomnosti účinného množství vhodného di- nebo polyethylenicky nenasyceného síťovacího či-

nidla pro monomer, přičemž polymerace se provádí v přítomnosti produktu stupně 1, takže sesíťovaný (meth)akrylát a zesíťovaný styren-akrylonitril vytvoří interpolymer, ve kterém se příslušné fáze obklopují a/nebo prostupují.

3. Buď emulzní, nebo suspenzní polymerace monomerní násady styrenu a akrylonitrilu v nepřítomnosti síťovacího činidla, v přítomnosti produktu ze stupně 2 za vzniku konečné interpolymerní kompozice.

Je-li to žádoucí, je možno pořadí stupňů 1 a 2 převrátit.

Získaný produkt obsahuje asi 5 až asi 50 % hmotnostních alespoň jednoho zesíťovaného (meth)akrylátu, asi 5 až asi 35 % hmotnostních zesíťovaného styren-akrylonitrilu a asi 15 až asi 90 % hmotnostních nezesíťovaného styren-akrylonitrilu. Obsahuje malý podíl roubovaných kopolymerů, vzniklých reakcí kopolymeru styrenakrylonitril se zesíťovaným polymerním (meth)akrylátem, a má optimální zpracovatelnost při asi 199 až asi 232,2 °C v závislosti na přítomnosti potenciálně se měnících množství tří různých polymeračních fází v kompozici. Další podrobnosti o tomto typu polymerních kompozic lze nalézt v patentu USA č. 3 944 631 autora A. J. Yu a dalších.

Pro další zvýšení vhodnosti interpolymerního substrátu k pokovování (například zvýšením adheze kovového povlaku k polymernímu substrátu, které se projevuje zvýšenou pevností v odlupování) je obvykle nutné přidat účinné množství (například asi 1 až asi 30 % hmotnosti interpolymerního jednoho nebo více jemně rozdělených plniv. Příklady vhodných plniv jsou kysličník titaničitý, mastek, slída, uhlíkatý vápenatý a saze. Pokovovat je možno neplněný interpolymer, avšak plniva se přidávají například pro snížení ceny substrátu a pro zlepšení pokovovatelnosti interpolymerního. Požadované plnivo může být zpracováno malým množstvím (například asi 0,5 až asi 10 % hmotnosti plniva) vhodného pomocného činidla pro zlepšení jeho kompatibility s interpolymerním substrátem. Jako příklad pomocného činidla lze uvést silany. Úloha plniv je diskutována rovněž v patentu USA č. 3 632 704 autora J. Coll-Palagos.

Interpolymerní substrát může rovněž obsahovat modifikátor rázové houževnatosti typu popsáného v patentu USA č. 3 969 431 autora R. E. Gallaghery, který zvyšuje rázovou odolnost konečného výrobku, zejména v přítomnosti plniv. Tento typ interpolymerního se vyrábí tak, že se nejprve vytvoří zesíťovaný akrylát (obsahující například směs butylakrylát/2-ethylhexylakrylát) emulzní polymerací a pak se suspenzně polymeruje vinylchlorid v přítomnosti tohoto zesíťovaného akrylátu. Další podrobnosti o tomto typu interpolymerního a způsobu jeho výroby lze nalézt v uvedeném patentu USA.

Interpolymerní substrát výrobku podle

vynálezu se vyrábí v žádaném tvaru, který má zaujímat pokovený výrobek, běžnými způsoby, jako je lisování, vstřikování apod. Pro dosažení nejlepších výsledků při pozdějším pokovování mají být části lisu, které jsou ve styku s interpolymérem, co nejčistší. Pokovovatelné lisované výrobky se mohou vyrábět například s použitím tlaku asi 4 až asi 8 MPa při teplotě asi 180 až asi 220 °C. Pokovovatelné vstřikované výrobky lze získávat při teplotě v tavicím bubnu stroje asi 165 až asi 240 °C při tlaku asi 42 až asi 147,5 MPa, rychlosti vstřikování asi 0,3 až asi 5,3 cm/s a teplotě formy asi 16 až asi 93 °C.

Vstřikování interpolymerního substrátu je výhodným způsobem získávání výrobků podle vynálezu v průmyslové praxi, poněvadž jde o rychlý výrobní způsob, schopný produkovat tvarované výrobky, jejichž konečná forma má dobrou rozměrovou přesnost a úpravu povrchu. Tímto způsobem lze získávat poměrně komplikované tvary. Ve výše uvedeném rozmezí lze vybrat přesné podmínky lisování, které umožní pokovení tvarovaného výrobku adhezním kompozitním kovovým povlakem v podstatě po celé ploše, která má být pokovena. Pro dosažení nejlepších výsledků pokovování by měla být teplota v tavicím bubnu zvolena tak, aby ležela v horní části uvedeného rozmezí, čímž se usnadňuje tok taveniny interpolyméru. Obecným pravidlem je, že při dosažení dobrých výsledků při pokovování pomáhá také nižší vstřikovací tlak a rychlost interpolyméru. Teplota formy by měla být rovněž udržována v horní části daného rozmezí a doba chlazení by měla být relativně dlouhá (například 15 až 20 s), čímž se sníží možné tepelné napětí ve tvarovaném výrobku.

Tvarovaný interpolymerní substrát, obsahující popřípadě plnivo, pomocné činidlo a/nebo modifikátor rázové houževnatosti, může být pokovován běžnými postupy neelektrického pokovování. Tento typ pokovování obvykle obsahuje tyto stupně:

- 1) čištění substrátu,
- 2) leptání substrátu,
- 3) neutralizace leptadla,
- 4) katalýza,
- 5) urychlení,
- 6) neelektrické pokovování.

Další podrobnosti o těchto postupech lze nalézt v četných patentech a publikacích, například patent USA č. 3 667 972 autora M. Coll-Palagos a „The ABC's of Electroplating ABS” v *Plastics Engineering*, leden 1977, str. 14 až 17.

Substrát z plastické hmoty se nejprve čistí, je-li to žádoucí, od nečistot z předcházejících stupňů, jako jsou oleje, lisovací mazadla apod., ponořením substrátu do vhodného čistícího roztoku, který je výhodně mírně alkalický, jako například směs fosforečnanu sodného a kalcinované sody.

Po případném čištění se tvarovaný vý-

robek z plastické hmoty leptá za účelem dosažení dobré adheze kovu k plastické hmotě při pozdějším pokovování. Jako leptadlo se výhodně používá horká (například 50 až 75 °C) směs kyseliny chromové, kyseliny sírové a vody. Množství vody v leptadle se pohybuje od asi 40 do asi 60 % hmotnostních, přičemž zbytek tvoří směs kyseliny chromové a kyseliny sírové ve hmotnostním poměru asi 1 : 1 až asi 1,5 : 1. K požadovanému naleptání materiálu se má interpolymér ponechat v roztoku leptadla po dostatečně dlouhou dobu (například asi 1 až asi 5 min).

Při neutralizaci, která obvykle následuje po leptání, se substrát promývá vodným roztokem k odstranění veškerého ulpělého viskózního roztoku leptadla (například směsi kyseliny chromové a sírové). Při tomto stupni jsou například přebytkové chromové ionty desorbovány z plastické hmoty a redukuji se na trojmocné ionty, které narušují pozdější katalýzu nebo nanášení niklu. Při neutralizaci je možno používat různých kyselých a zásaditých vodných roztoků.

Následuje katalýza, která je nutná pro iniciaci neelektrického pokovování na nevodivém povrchu interpolyméru. V tomto stupni se na interpolymér působí kovovou solí, kterou je možno redukovat in situ za vzniku kovových částic, které mohou působit jako katalyzátory neelektrolytického pokovování. Jako příklady kovových solí lze uvést dusičan stříbrný a chlorid paládia.

Následuje urychlovací stupeň, při kterém se používá kyselý roztok k aktivaci redukované kovové soli (například soli paládia).

Při neelektrickém neboli autokatalytickém pokovovacím stupni se pak na interpolymér působí vhodným pokovovacím roztokem, obsahujícím nanášený kov v iontové formě, redukční činidlo a tlumič v kyselé lázni. Jako příklady kovů lze uvést nikl, měď a stříbro. Jako redukčního činidla lze uvést fosfornany a borohydridy alkalických kovů a formaldehyd. V tomto pokovovacím stupni se nanáší tenký vodivý film kovu, který může být později, je-li to žádoucí, pokovován elektrolyticky běžným způsobem za vzniku pokovených výrobků s v podstatě kontinuálním kompozitním kovovým povlakem o tloušťce až asi 70 μm v podstatě po celém povrchu.

Následující příklady slouží k ilustraci výhodných provedení předloženého vynálezu.

Příklad 1

Tento příklad uvádí obecný postup, který byl použit k pokovování plastických substrátů podle příkladů 2 a 3.

Substrát z plastické hmoty se nejprve čistí ponořením do vhodného roztoku mírně alkalického čistícího prostředku (ENTHONE

PC-452) o koncentraci 40 g čistícího prostředku na 1 l roztoku při 60 °C po dobu 5 min. Po čištění se vzorky leptají tak, že se umístí do vodné lázně s kyselinou chromovou a kyselinou sírovou, obsahující asi 28 % hmotnostních CrO_3 a 25 % hmotnostních H_2SO_4 , při 60 °C na 3 min. Po vyjmutí z leptadla se vzorek umístí na 45 s do kyselého neutralizačního roztoku o koncentraci 50 g/l, obsahujícího bisulfátové a fluoridové ionty (Stauffer Acid Salts No. 5), udržovaného na teplotě místnosti (asi 22 stupňů Celsia), k pročištění porů zanechaných leptadlem.

Takto získaný vzorek se pak při teplotě místnosti po dobu 45 s zpracovává roztokem kyseliny chlorovodíkové, obsahujícím soli paládia a cínu (Shiple Catalyst 9F), k sensibilizaci a katalýze povrchu plastické hmoty. Cíniciťanové ionty, zbylé na povrchu, se pak odstraní působením 20 % (z objemu vzorku) kyselého vodného roztoku (Shiple Accelerator S19) při teplotě místnosti po dobu 2 min, což je příprava k neelektrickému nanášení niklu. Neelektrické nanášení niklu se provádí tak, že se na vzorek po dobu 6 min při 50 °C působí pokovovacím roztokem obsahujícím směs podle sloupce 8 patentu USA č. 3 667 972, která obsahuje 42 g/l fluoroborátu nikelnatého, 100 g/l fosforanu sodného, 20 g/l kyseliny borité, 16 g/l kyseliny octové 14 g/l kyseliny glykolové, 4 g/l fluoridu amonného, 0,3 ppm roztoku thiomochoviny a 0,4 g/l neiontového povrchové aktivního smáčecího prostředku (VICTAWET-12).

Na malou část vzorku sousedícím s jedním jeho koncem se pak působí asi 2 min při teplotě místnosti oddělovacím prostředkem, který tvoří roztok 3 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 4,5 g/l boraxu, k vyvolání částečného oddělení části nanesené vrstvy pro pozdější měření pevnosti v odlupování.

Neelektricky pokovený vzorek se pak aktivuje při teplotě místnosti vodným roztokem 10 % hmotnostních kyseliny sírové a 1 % hmotnostního kyseliny chlorovodíkové a pak se elektrolyticky pokovuje mědí při katodické proudové hustotě 7 A/dm² po dobu 30 min při 24 °C v lázni tohoto složení:

Složka	Množství
síran měďnatý	225 g/l
kyselina sírová	56 g/l
chloridové ionty	30 g/l
pokovovací aditivum (UBAC Mace-up Plating Additive)	0,75 % hmot.
Pokovovací přísada (UBAC No. 1 Plating Additive)	0,25 % hmot.

Vzorek se pak elektrolyticky pokovuje

niklem po dobu asi 1,5 min při teplotě 60 stupňů Celsia při katodické proudové hustotě 15 A/dm² s použitím tohoto složení lázně:

Složka	Množství
síran nikelnatý	50 g/l
chlorid niklu	225 g/l
kyselina boritá	50 g/l
zjasňovací prostředek (Udylite Brightener No. 610)	1 % objemové
smáčecí prostředek (Udylite Wetting Agent No. 62)	1 % objemové
zjasňovací prostředek (Udylite Brightener No. 63)	3 % objemová

Získaný produkt se pak 20 min suší v sušárně při asi 70 °C, aby bylo možno na nanesené kovové vrstvě provádět měření pevnosti v odlupování.

Příklad 2

Tento příklad popisuje přípravu řady pokovených výrobků z interpolymerního zesíťovaného (meth)akrylát/zesíťovaný styren-akrylonitril/nezesíťovaný styren-akrylonitril obecným postupem podle příkladu 1 s adhezí vrstvou kovu o tloušťce asi 25 až asi 40 μm.

V následující tabulce jsou uvedeny složky, které byly smíseny (při asi 180 °C) a byly z nich lisováním vyrobeny vzorky plněné plastické hmoty, které pak byly pokovovány. Zkratka „ASA” se vztahuje na interpolymerní typ, popsáno v patentu USA č. 3 944 631 autora A. J. Yu a spoluautorů, který obsahuje asi 27,5 % hmotnostních zesíťovaného polybutylakrylátu, asi 10 % hmotnostních zesíťovaného styren (73 % hmotnostních) — akrylonitrilu (27 % hmotnostních) a asi 62,5 % hmotnostních nezesíťovaného styren (73 % hmotnostních) — akrylonitrilu (27 % hmotnostních). Zkratka „SEI” se vztahuje na suspenzní-emulzní interpolymerní zesíťovaný akrylát a polyvinylchloridu, popsáný v patentu USA č. 3 969 431 autora R. E. Gallaghery. Interpolymerní obsahuje 50 až 54 % hmotnostních emulzně polymerovaného zesíťovaného polyakrylátu (70 % polybutylakrylátu a 30 % poly-2-ethylhexylakrylátu) a 50 až 46 % hmotnostních suspenzně polymerizovaného polyvinylchloridu. Plniva, zpracovaná silanem, byla zpracována 0,5 až 1 % hmotnostním silanového pomocného činidla, vztaženo na hmotnost plniva.

Všechna uvedená množství jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Tabulka 1

Složka			Vzorek		
	A	B	C	D	E
pryskyřice ASA	300	300	300	300	300
pryskyřice SEI	—	—	—	—	—
mastek	60	—	—	—	—
slída	—	—	60	—	—
slída, zpracovaná silanem	—	50	—	—	—
CaCO ₃ nezpracovaný	—	—	—	60	—
CaCO ₃ zpracovaný silanem	—	—	—	—	60
TiO ₂	—	—	—	—	—
CaCO ₃ srážený	—	—	—	—	—
Složka	F	G	Vzorek		
			H	I	J
pryskyřice ASA	300	300	300	270	270
pryskyřice SEI	—	—	—	30	30
mastek	—	—	90	—	—
slída	60	—	—	60	—
slída, zpracovaná silanem	—	—	—	—	—
CaCO ₃ nezpracovaný	—	—	—	—	—
CaCO ₃ zpracovaný silanem	—	60	—	—	60
TiO ₂	9	9	—	—	—
CaCO ₃ srážený	—	—	—	—	—
Složka			Vzorek		
	K		L		M
pryskyřice ASA	270		270		270
pryskyřice SEI	30		30		30
mastek	—		—		—
slída	60		—		—
slída, zpracovaná silanem	—		—		—
CaCO ₃ nezpracovaný	—		—		—
CaCO ₃ zpracovaný silanem	—		60		—
TiO ₂	9		9		9
CaCO ₃ srážený	—		—		60

Adheze nanesené vrstvy byla na určitých vzorcích zkoušena odlupováním podle normy ASTM B 533-70. Zatížení v tahu se měří tensometrem Instron, který pracuje v úhlu asi 90° k povrchu plastické hmoty a při konstantní rychlosti, při které se ze substrátu odlupuje proužek kovové vrstvy o určité definované šířce. V následující tabulce jsou uvedeny pevnosti v odlupování na jednotku šířky odlupované části pokovení.

Tabulka 2

Vzorek	Pevnost v odlupování [kg/cm]
B	1,09
C	0,91
D	2,15
E	2,46
F	0,71
G	1,85
H	1,10
J	2,55
L	1,71
M	1,96

Vzorky D a G byly dále zkoušeny po vystavení třem cyklům střídavé vysoké [85 stupňů Celsia] a nízké [−40 °C] teploty podle ASTM B 553-71 a byly získány pevnosti v odlupování 1,85 a 1,66 kg/cm. Vzorek I byl zkoušen pouze po tepelném zpracování a vykázal pevnost v odlupování 0,78 kg/cm.

Příklad 3

Tento příklad popisuje výrobu řady pokovených vstřikovaných vzorků, při které se postupuje podle příkladu 1, avšak

a) leptání kyselinou trvá maximálně 2 min,

b) promývání roztokem kyseliny chlorovodíkové (Shipley Catolyst 9F) se provádí 45 s a

c) působení oddělovacího prostředku trvá 3 min.

Při pokusu A se používá obchodně dostupné pokovovatelné akrylonitril-butadien-

-styrenové (ABS) pryskyřice. Při pokusu B se používá neplněného interpolymerního akrylát/styren/akrylonitril, popsaného v patentu USA č. 3 944 631, který obsahuje 29 % hmotnostních zesíťovaného polybutylakrylátu, 10,5 % hmotnostních zesíťovaného styren-akrylonitrilu (hmotnostní poměr styrenu k akrylonitrilu 2,75 : 1). Při pokusu C se používá interpolymerního stejného typu jako při pokusu B ve směsi s 3 %, vztaženo na hmotnost plněného interpolymerního, kysličníku titaničitýho jako plniva. Při pokusu D se

používá stejných materiálů jako při pokusu C a přidává se 0,01 %, vztaženo na hmotnost plněného interpolymerního, sazí jako druhého plniva.

Výchozí látky pro pokusy B až D jsou v práškové formě a mísí se při asi 180 °C na homogenní směs, která se vytlačuje na pelety. Tyto pelety se pak použijí spolu s pryskyřicí ABS, která je rovněž v peletizované formě, k výrobě vstřikovaných vzorků.

Vstřikování se provádí při teplotě formy 88 °C a za těchto podmínek:

Pokus	Násypná zóna (°C)	Přední zóna (°C)	Tlak (MPa)	Rychlost vstřikování (cm/s)
A*	210	220	70,2	1,3
B	170	190	52,7	2,9
C	200	210	70,2	0,5
D	190	200	70,2	1,3

* nikoli podle vynálezu

U všech vzorků se pak zkouší pevnost v odlupování nánosu podle ASTM B 533-70 bez použití tepelných cyklů, popsaných v ASTM B 553-71. Získají se tyto výsledky:

Pokus	Pevnost v odlupování [kg/cm]
A*	0,75
B	0,71
C	0,87
D	0,59

* nikoli podle vynálezu

Uvedené příklady mají pouze ilustrativní charakter a nemohou být vykládány jako omezující.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Pokovený výrobek, vyznačující se tím, že je tvořen

1) interpolymerním substrátem výrobitelným třístupňovým postupem, při kterém se v prvním stupni provádí emulzní polymerace monomerní násady alespoň jednoho C₂-C₁₀ alkylakrylátu, C₈C₂₂ alkylmethakrylátu nebo jejich kompatibilní směsi ve vodném polymeračním prostředí v přítomnosti účinného množství vhodného di- nebo polyethylenicky nenasyceného síťovacího činidla pro uvedený monomer, ve druhém stupni se provádí emulzní polymerace monomerní násady styrenu a akrylonitrilu ve vodném polymeračním prostředí účinného množství vhodného di- nebo polyethylenicky nenasyceného síťovacího činidla pro monomer, přičemž polymerace se provádí v přítomnosti produktu stupně 1 a pořadí stupňů 1 a 2 je možno obrátit a ve třetím stupni se provádí buď emulzní, nebo suspenzní polymerace monomerní násady styrenu a a-

krylonitrilu v nepřítomnosti síťovacího činidla, v přítomnosti produktu ze stupně 2 za vzniku konečné interpolymerní kompozice, obsahující 5 až 50 % hmotnostních (meth)akrylátu, 5 až 35 % hmotnostních zesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril a 15 až 90 % hmotnostních nezesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril, a
2) naneseným povlakem niklu, mědi nebo stříbra.

2. Výrobek podle bodu 1, vyznačující se tím, že substrát dále obsahuje plnivo.

3. Výrobek podle bodu 2, vyznačující se tím, že plnivo je vybráno ze skupiny zahrnující kysličník titaničitý, mastek, slídu, uhličitán vápenatý a saze.

4. Výrobek podle bodu 1, vyznačující se tím, že substrát dále obsahuje zesíťovaný akrylát a polyvinylchlorid, jako modifikátor rázové houževnatosti interpolymerního.