

ČESkoslovenská  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ORAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

223835

(11) (32)

(22) Přihlášeno 22 10 80  
(21) (PV 7146-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 10 79  
(7936556) Velká Británie

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 15 04 86

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 3/80  
C 09 D 5/02

(172)

Autor vynálezu

BROMLEY CHARLES, THOMPSON MORICE W., SLOUGH (Velká Británie)  
GRAETZ CLIVE W., GLEN WAVERLEY (Austrálie)

(73)

Majitel patentu

1) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN  
(Velká Británie)  
2) DULUX AUSTRALIA LIMITED, MELBOURNE — AUSTRÁLIE

## (54) Zesíťovatelná povlaková směs

1

Vynález se týká zesíťovatelných povlakových směsí ředitelných vodou, které mají zlepšené vlastnosti při nanášení a menší měrou znečišťují ovzduší při vytvrzování, vyžadují menší přívod energie k dosažení vytvrzení a jsou formulovatelné s vysokým obsahem pevných filmotvorných látek, aniž by přitom měly současně zvýšenou viskozitu.

V britském patentovém spise čís. 1 523 617 bylo navrženo formulovat vodou dispergovatelné směsi teplem tvrditelného typu, které neobsahují žádné těkavé organické rozpouštědlo a znečišťují proto okolí sníženou měrou. Taková směs obsahuje specifikovanou neionickou polyetherpolyolovou pryskyřici, obsahující jak hydrofobní anionický vinylový polymer se zavěšenými karboxylovými skupinami a slučitelný aminoplastový síťovací prostředek. V této směsi však, podobně jako v mnohých jiných známých vodných povlakových směsích, obsahujících vinylové polymery, se dispergovatelností vodou negelovaného vinylového polymeru dosahuje za pomocí plné nebo částečné neutralizace ionizovatelných karboxylových skupin, nesených polymerními řetězci, amoniakem nebo ve vodě rozpustnými aminy. Směs proto se nemůže označit jakožto neznečišťující okolí, jelikož při vypalování po-

2

nanesení na substrát se do ovzduší uvolňuje amoniak nebo amín. Kromě toho přítomnost ionisovaných podílů v takových vodných povlakových směsích je spojena s určitými nedostatkami, zvláště s citlivostí získaných povlakových filmů k vodě.

Nyní byla nalezena třída vodou neomezeně ředitelných, teplem tvrditelných povlakových směsí, které jsou prosty jakéhokoli sklonu znečišťovat ovzduší při vypalování, jelikož jsou jednak založeny na vodném prostředí neobsahujícím žádné těkavé organické rozpouštědlo, jednak filmotvorný polymer je v nich udržován ve stavu disperze částic mechanismem sterické stabilizace.

Vynález se tudíž týká zesíťovatelné povlakové směsi, neomezeně mísetelné s vodou, která je vyznačena tím, že obsahuje jako filmotvorný materiál

A) částice o velikosti nejvýše 10 mikrometrů zesíťovatelného, ve vodě nerozpuštěného filmotvorného akrylového polymeru obsahujícího funkční hydroxylové a/nebo karboxylové skupiny, přičemž jsou částice stabilizovány sterickým stabilizačním činidlem, a jsou ve formě disperze v kapalné směsi,

B) alespoň jednoho ve vodě rozpustného kondenzátu formaldehydu s aminosloučením

223835

nou sítuujícího filmotvorný polymer A) a C) alespoň jedné, ve vodě rozpustné polyhydroxysloučeniny o molekulové hmotnosti nejvýše 500, která nerozpouští ani nezbobtnává částice polymeru A,

přičemž sterickým stabilizačním činidlem je sloučenina obsahující v molekule polymerní složku odvozenou od poly(ethylenglyku), která je solvatovatelná kapalnou směsí sítuujícího činidla B) a polyhydroxysloučeniny C) a další polymerní složku, která je odvozena od polymeru nebo kopolymeru alespoň jednoho esteru akrylové nebo metakrylové kyseliny a není solvatovaná směsí sítuujícího činidla B) a polyhydroxysloučeniny C) a přičemž množství sítuujícího činidla B) je hmotnostně až 30 % a množství polyhydroxysloučeniny C) je až 40 % vždy vztaženo na celkovou hmotnost složek A), B) a C).

Popřípadě může směs obsahovat také podíl vody, jak bude dále uvedeno.

Směsi podle vynálezu tak sestávají z disperzní fáze, tvořené částicemi filmotvorného polymeru A), a z kontinuální fáze, zahrnující ve vodě rozpustné sítuující činidlo B), ve vodě rozpustnou koreaktivní látku C) a popřípadě vodu.

Vhodné síťovatelné filmotvorné akrylové polymery A) jsou polymery a kopolymery převážně esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové obsahující funkční skupiny, které mohou reagovat se sítuujícím činidlem B), zpravidla při zvýšené teplotě po nanesení povlakové směsi na substrát, takže se polymer zesítí. Jakožto příklady vhodných funkčních skupin se uvádějí skupina hydroxylová a karboxylová skupina.

Vhodné akrylové monomery, které obsahují požadované funkční skupiny, zahrnují hydroxyethylakrylát, hydroxyethylmetakrylát, hydroxypropylakrylát, hydroxypropylmetakrylát, hydroxybutylmetakrylát a monoestery kyseliny akrylové nebo metakrylové a polyolů, jako je glycerin a trimethylolpropan; akrylovou kyselinu a metakrylovou kyselinu; akrylamid, metakrylamid, dimethylaminopropylakrylamid, dimethylamino-propylmetakrylamid, N-butoxymethylakrylamid, N-butoxymethylmetakrylamid a odpovídající N-isobutoxysloučeniny. Zpravidla filmotvorný polymer není odvozen výlučně od takových funkčních monomerů, je však kopolymerem jednoho nebo několika takových monomerů s jinými kopolymerovatelnými monomery, zvláště s jinými akrylovými monomery neobsahujícími zesíťovatelné funkční skupiny, jako je methylmetakrylát, ethylmetakrylát, butylmetakrylát, laurylmethakrylát, ethylakrylát, butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, dimethylaminoethylakrylát, dimethylaminoethylmetakrylát, akrylonitril a metakrylonitril. Kopolymery mohou také obsahovat kopolymerovatelné monomery neakrylového typu, jako je například styren, vinyltoluen, p-dimethylaminostyren, vinyl-

acetát a vinylpropionát; takové monomery mohou popřípadě obsahovat sítuující funkční skupiny, jako například itaconová kyselina a maleinanhydrid.

Funkční monomery tvoří normálně 2 až 25 % hmotnostních veškerých monomerů, od kterých se odvozuje filmotvorný polymer, s výhodou tvoří 5 až 15 % hmotnostních monomerů, od kterých se filmotvorný polymer odvozuje.

Částice filmotvorného polymeru A), jsou, jak již shora uvedeno, stericky stabilizovaný v disperzi v kapalné směsi sítuujícího činidla B) a koreaktivní látky C). Tím je míňeno, že polymerní částice jsou asociovány s dispergačním prostředkem, který má schopnost vytvářet bariéru nebo obal obklopující každou částici, sestávající z prodloužených řetězců odlišného polymeru. Přítomnost takové sterické bariéry brání vzniku velkých vloček nebo agregaci čistic. Dispergační prostředek je amfipatické povahy, to znamená, že obsahuje v molekule dvě podstatné složky rozdílného charakteru: Jednou složkou je polymerní řetězec, který je solvatován kapalnou směsí sítuujícího činidla B) a koreaktivní látky C), zatímco druhou složkou je polymerní řetězec, který není solvatovatelný touto směsí a je proto zakotven sám do disperzních polymerních častic.

Tím, že jsou směsi podle vynálezu ředitelné vodou se míní, že je možné používat jakožto polymerních častic A) takových častic, které se připraví jakožto stericky stabilizovaná disperze ve vodním prostředí, ať již se voda, přítomná v takové disperzi, stává nebo nestává součástí konečné povlakové směsi.

Stericky stabilizované vodné disperze polymerů se mohou připravovat různými způsoby. Výhodným způsobem je polymerace vhodných monomerů ve vodním prostředí, ve kterém jsou monomery rozpustné, avšak ve kterém je vzniklý polymer nerozpustný, v přítomnosti amfipatického dispergačního prostředku shora definovaného, jehož jedna složka je solvatovatelná vodním prostředím. Takový způsob a jeho modifikace, jsou popsány v britských přihláškách vynálezu čís. 7 847 585, 7 921 091, 7 924 872 a 7 940 088. Vodné prostředí, ve kterém se polymerace provádí, je tvořeno vodou smísenou s těkavým organickým korozpouštědlem, přičemž směs jako celek je schopna rozpouštět monomery, jejichž většina, nebo které všechny jsou v podstatě v samotné vodě nerozpustné.

Způsob zahrnuje přídavný požadavek, aby se polymerace prováděla při teplotě, která je alespoň o 10 °C vyšší, než je teplota přechodu do sklovitého stavu polymeru, který se vytváří a takovým způsobem, aby v žádné chvíli nebyla přítomna oddělená volná monomerní fáze.

Stericky stabilizované disperze, které se

získají tímto způsobem, jsou velmi dobré vhodné pro formulaci povlakových směsí podle vynálezu, jelikož je možné odstranit organické korozpouštědlo z nich destilací bez zhoršení stability polymerní disperzní fáze, za vzniku produktu, jehož kontinuální fáze sestává výhradně z vody.

Jiný způsob, kterým se mohou připravovat stericky stabilizované vodné polymerní disperze, vhodné pro použití podle vynálezu, je popsán v britském patentovém spise číslo 1 544 335. Tento způsob, podobně jako způsob shora uvedený, používá amfipatického blokového kopolymerního dispergačního prostředku, liší se však od prvého způsobu tím, že se polymerace monomeru provádí v samotné vodě, a proto je monomer stále přítomen jakožto zvláštní kapalná fáze.

Vodná akrylová polymerní disperze nebo latex, připravené, jak shora popsáno, se může přímo mísit se zesíťujícím činidlem B) rozpustným ve vodě a s koreaktivní látkou C) rozpustnou ve vodě. Popřípadě se směs pak může podrobovat vakuové destilaci k odstranění přítomné vody, čímž se získá povlaková směs v podstatě se 100% obsahem pevné filmotorné látky. V tomto případě složka amfipatického dispergačního činidla, která se předem solvatuje vodou, se stane solvatovatelnou směsí složky B) a C) a zajišťuje pokračující stálost disperzních polymerních částic.

Nebo se voda z původní disperze ponechá v povlakové směsi; v tomto případě má směs obsah filmotorných pevných látok až do 90 % hmotnostních v závislosti na koncentraci polymeru v původní disperzi nebo v latexu. Pro mnohá použití užitečným obořem obsahu filmotorných pevných látok je 50 až 70 % hmotnostních. Jsou však také zajímavé povlakové směsi mající obsah filmotorných látok pod 50 % hmotnostních. Zpravidla není obsah pevných látok nižší než 10 % hmotnostních.

Jak již shora uvedeno, je důležité, aby byl disperzní polymer A) zesíťovatelný reakcí se sítujícím činidlem B), avšak popřípadě může být polymer již do jisté míry zesítěn v průběhu své přípravy ve formě disperze. Normálně se takové předběžné zesítění provádí včleněním monomeru, který je polyfunkční se zřetelem na polymerační reakci, do monomeru, který se polymeruje na žádaný polymer. Vhodné polyfunkční monomery zahrnují allylmetakrylát, ethylenglycoldimetakrylát a divinylbenzen.

S výhodou má disperzní polymer A) maximální velikost částic 1 mikrometr a především má maximální velikost částic 0,5 mikrometru.

Sítujícím činidlem B), obsaženým ve směsi podle vynálezu, může být jakákoli látka, která je rozpustná ve vodě, je však k vodě chemicky inertní, a která je schopná reakce s funkčními skupinami obsaženými v disperzním polymeru a je polyfunkční se zřetelem na tuto reakci. Zvláštní význam

mají ve vodě rozpustné aminopryskeřice, tedy kondenzáty formaldehydu s aminoslučninami, jako jsou močovina, melamin, benzoguanamin nebo nižší alkylethery takových kondenzátů, které jsou rozpustné ve vodě, a které jsou schopny reakce s funkčními skupinami, jako jsou skupina hydroxylová, karboxylová, hydroxymethylaminoskupina a alkoxyethylaminoskupina. Obecně ve vodě rozpustné členy této třídy pryskyřic jsou pryskyřice mající vysoký podíl methylolových nebo methoxymethylolových skupin.

Jakožto jiné vhodné síťovací prostředky se uvádějí ve vodě rozpustné fenolformaldehydové pryskyřice a tzv. glykolurilové pryskyřice, prodávané pod obchodními názvy „Cymel“ 1171 a „Cymel“ 1172 (registrované obchodní značky).

Popřípadě se může použít dvou nebo několika sítujících činidel.

S výhodou je síťovacího činidla B) v povlakové směsi 5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost složek A), B) a C).

Ve vodě rozpustnou, netěkavou látkou C) může být jakákoli látka nebo směs látok o molekulové hmotnosti menší než 1000, mající alespoň dvě funkční skupiny schopné účastnit se na sítující reakci mezi filmotorným polymerem A) a zesítujícím činidlem B). Výrazem „netěkavá“ se mínil, že příslušná látka netěká při teplotě, při které se povlaková směs normálně vypaluje po nanesení na substrát. Funkčními skupinami v látce C) mohou být stejné skupiny jako v polymeru A), není to však nutnou podmínkou, za předpokladu, že také reagují se sítujícím činidlem B).

S výhodou má netěkavá látka C) molekulovou hmotnost menší než 500. Typicky je to monomerní nebo nejvýše nízko oligomerní látka, která je s výhodou kapalná, může však být pevná za předpokladu, že je buď rozpustná v některé jiné složce povlakové směsi, která sama jako taková je kapalná, nebo v případě, kdy není nutné, aby povlaková směs obsahovala 100 % pevných filmotorných látok, je rozpustná ve vodě na kapalný roztok s alespoň hmotnostně 70% koncentrací.

Jakožto příklady vhodných, ve vodě rozpustných, netěkavých látok se uvádějí polyetherpolyoly, které jsou kondenzáty polyhydických alkoholů s ethylenoxidem nebo se směsí ethylenoxidu s menšími podíly jiných alkylenoxidů, jako je glycerin kondenzovaný s 4, 6 nebo 8 moly ethylenoxidu, trimethylolpropan kondenzovaný s 4, 6 nebo 8 moly ethylenoxidu a 1,4-bis-(hydroxymethyl)cyclhexan, kondenzovaný s 6 moly ethylenoxidu.

Jinými vhodnými sloučeninami, obsahujícími hydroxyskupiny, jsou polyhydroxyalkoholy jako takové, bisfenol A, uhlohydráty, jako je sacharóza, zlatý sirup (což je ve-

dlejší produkt při výrobě třtinového cukru, který je vysoce viskózní, čirý a kapalný a podobný poněkud melase, ne však tak tmavě zbarvený), sorbitol a 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl-2,2-dimethyl-3-hydroxypropionát („Ester Diol 204“).

Výhodné množství těkavé látky C) v povlakové směsi je hmotnostně 10 až 30 %, vztaženo na celkovou hmotnost složek A), B) a C).

Popřípadě mohou povlakové směsi podle vynálezu obsahovat také jeden nebo několik pigmentů běžně používaných ve vodních povlakových směsích. Pigmenty mohou být buď organického, nebo anorganického typu a mohou být buď hydrofilní, nebo hydrofobní. Podíl pigmentů se mění v širokém rozmezí v souhlase s povahou pigmentu a podle konečného použití povlakové směsi, avšak hmotnostní poměr pigmentu k pojidlu, to znamená k veškerému filmotvornému materiálu, je zpravidla pro bílé povlakové směsi 0,7 : 1 až 1,2 : 1 a pro barevné směsi pro krycí povlak nebo pro základní povlak 0,1 : 1 až 0,8 : 1.

Pigmenty se obvykle dispergují v povlakové směsi za pomocí vhodných dispergačních prostředků. Tyto prostředky mohou být iontového typu, jak je běžné pro vodní povlakové směsi, jako jsou například kopolymerы isobutylenu a maleinhydrudu, hexametafosfát sodný, dioktylnatriumsulfojantan a natriumdodecylbenzensulfonát. Je nezmírně výhodné však, aby jakýkoliv použitý dispergační prostředek působil stabilizačně na pigmentové částice sterickým mechanismem spíše než mechanismem zahrnujícím nabité částice. Přítomnost ionizovatelných skupin v běžných dispergačních prostředcích vnesených do povlakových směsí podle vynálezu snižuje výhody, kterých se dosahuje sterickým způsobem stabilizace částic filmotvorného polymeru.

Proto se pigmenty s výhodou dispergují za pomocí dispergačních prostředků, které obsahují v molekule tři podstatné složky:

I. ve vodě nerozpustný polymerní základní řetězec,

II. jeden nebo několik postranních řetězců zavěšených na základním řetězci odvozených od polymeru rozpustného ve vodě a

III. jednu nebo několik polárních skupin, rovněž zavěšených na základním řetězci, které jsou schopny asociace s částicemi pigmentu.

Jakožto příklady takových dispergačních prostředků se uvádějí: kopolymer styrenu, 2-ethylhexylakrylátu, metakrylové kyseliny a esteru metakrylové kyseliny a methoxypolyethylenglyku o molekulové hmotnosti 650, s hmotnostním procentovým složením 21,4/15,3/4,0/59,3 a se střední molekulovou hmotností 17 500;

kopolymer styrenu, 2-ethylhexylakrylátu, metakrylové kyseliny a esteru metakrylové kyseliny a methoxypolyethylenglyku o molekulové hmotnosti 2000, s hmotnostním procentovým složením 15,9/11,4/3,0/69,1 a se střední molekulovou hmotností 21 200.

metakrylové kyseliny a methoxypolyethylenglyku o molekulové hmotnosti 650, s hmotnostním procentovým složením 21,4/15,3/4,0/59,3 a se střední molekulovou hmotností 17 500;

kopolymer styrenu, 2-ethylhexylakrylátu, metakrylové kyseliny a esteru metakrylové kyseliny a methoxypolyethylenglyku o molekulové hmotnosti 2000, s hmotnostním procentovým složením 15,9/11,4/3,0/69,1 a se střední molekulovou hmotností 21 200.

Tyto kopolymerы se mohou připravovat kopolymerací monomerů v roztoku ve vhodném rozpouštědle, jako je například methylethyleketon, v přítomnosti iniciátoru, jako je například azo-bis-(isobutyronitril) a popřípadě činidla k přenášení řetězce, jako je například primární oktymerkaptan.

Je důležité, aby žádný dispergační prostředek pro pigment, použity v povlakové směsi podle vynálezu, nereagoval navzájem s dispergačním prostředkem pro polymer, kterým jsou částice filmotvorného polymeru A) stabilizovány, protože jinak by bylo nebezpečí, že buď částice filmotvorného polymeru, nebo částice pigmentu nebo oba druhy těchto častic by měly zhoršenou stabilitu, což by opět mělo nepříznivý vliv na vlastnosti povlaku, získaného po nanesení takové povlakové hmoty. Takové vzájemné působení se zpravidla projeví ostrým vznětem viskozity pigmentované povlakové směsi ve srovnání se směsí nepigmentovanou a/ nebo ztrátou lesku získaného povlakového filmu.

V případě, kdy má pigment již sám o sobě požadovanou velikost častic, je možné jednoduché smíchání s jednou nebo s několika jinými složkami povlakové směsi k dosažení přiměřené dispergace. Jestliže primární velikost častic nesplňuje požadavky, může být žádoucí připravovat třenou bázi drcením a mletím pigmentu s jednou nebo s několika složkami povlakové směsi a pak mísit tuto třenou bázi se zbylými složkami. Za tímto účelem se pigment může třít například ve směsi se zesíťujícím činidlem B) a s netěkavou reakční látkou C) rozpustnou ve vodě, nebo se může třít ve vodné disperzi filmotvorného polymeru A).

Povlakové směsi podle vynálezu mohou také obsahovat katalyzátory běžného typu pro síťovací reakce mezi složkami A) a B). Jakožto příklady takových katalyzátorů se uvádějí p-toluensulfonová kyselina a její morfolinová sůl, methansulfonová kyselina, dodecylbenzensulfonová kyselina, kyselý butylmaleát a kyselý butylfosfát, kterých se používá v množství 0,1 až 2 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost filmotvorných láttek v povlakové směsi.

Povlakové směsi podle vynálezu mají četné přednosti vyplývající ze členění ve vodě rozpustné, netěkavé, koreaktivní látky C). Například vykazují sníženou pěnivost při nanášení povlakové hmoty navalováním a

zlepšený roztiv, menší sklon k vytváření nepravidelností při vypalování ve srovnání s povlakovými vodnými směsmi, které takovou složku neobsahují. Při skutečné sterické stabilizaci polymerní disperze nemá povlaková směs při vytvrzování žádný sklon uvolňovat škodlivé aminy, má zlepšenou stálost při zamrzání a roztávání a zlepšenou odolnost při nahodilém vnesení iontových materiálů proti flokulaci ve srovnání s běžnými povlakovými směsmi založenými na polymerních latexech stabilizovaných látkami s nábojem.

Mohou se formulovat tak, že jedinou složkou, která se odstraňuje při vypalování, je voda. Kromě toho na rozdíl od mnoha tak zvaných „vodních“ povlakových směsí jsou nekonečně ředitelné vodou, takže se jakékoli nanášecí zařízení může čistit pouhou studenou vodou.

Jakožto další výhoda povlakových směsí podle vynálezu se uvádí, že se mohou zesítovat po nanesení na substrát při podstatně nižších vypalovacích teplotách, než jaké jsou běžné pro teplem tvrditelné vodné povlakové směsi.

Použití koreaktivní složky má tu přídavnou výhodu, že se může formulovat povlaková směs s vysokým obsahem pevných filmotorných látEK, zpravidla s obsahem hmotnosti nad 50 % a dokonce s obsahem hmotnosti 100 %, nikoliv však na úkor vysoké viskozity, jak je běžné, jestliže se obsah pevných látEK zvýší v disperzní fázi nebo jestliže se do roztoku včlení složky s vysokou molekulovou hmotností.

Povlakové směsi podle vynálezu se mohou nanášet na substrát jakýmkoliv běžným způsobem, jako je nanášení štětcem, navalování, stříkání za použití stlačeného vzduchu, bezvzduchových a elektrostatických způsobů, nanášení v bubnu, nanášení válečkem a clonové nanášení. Clonové nanášení je nanášení tenkého ale širokého filmu povlakové hmoty kontinuálním vytlačováním štěrbinovitě tvarovaným otvorem, který se nechává stékat působením tíže na postupně se pohybující substrát. Takto nanesené povlaky se nechají vytvrdit, aby došlo k zesítění filmotorného polymeru. Ve většině případů vytvrzování zahrnuje tepelnou operaci; v závislosti na povaze substrátu je zahřívání možné v oblasti 80 °C po dobu 30 minut nebo asi 160 °C po dobu jedné minuty. Avšak za použití vhodného katalyzátoru je možno provádět vytvrzování po delší dobu při teplotě místnosti.

Povlakové směsi podle vynálezu jsou vhodné pro nejrůznější použití, zvláště se hodí pro povlékání průmyslových kovových výrobků, jako jsou pračky, mrazničky, přívěsné obytné vozy, obklady továrních budov. Jsou také vhodné pro povlaky automobilových karosérií, pro kontinuální povlékání pásků, pro povlékání konví, přičemž pro tyto účely jsou povlakové směsi podle vynálezu obzvláště vhodné, jelikož při jejich použití

nedochází ke znečišťování ovzduší. Povlakové směsi podle vynálezu se mohou vytvárovat i při teplotě místnosti, jak bylo shora uvedeno; takové směsi se mohou používat k nanášení na dřevo, přičemž se jejich zesítění může také podporovat zvýšením teploty.

Takto získané povlakové filmy mají vynikající kombinaci vlastností, jako je mechanická pevnost a dolnost proti působení povětrnostních látEK a proti působení koroze.

Vynález objasňuje, avšak nijak neomezuje následující příklady; díly a procenta jsou míněny vždy hmotnostně, pokud není vysloveně jinak uvedeno.

### Příklad 1

#### 1. Příprava polymerních latexů

A) Připraví se latex kopolymeru mající toto složení: methylmetakrylát/butylakrylát/hydroxypropylmetakrylát/N-butoxymethylakrylamid/methakrylová kyselina v poměru 48/39,5/5/2,5, přičemž má latex obsah netěkavých látEK 51 %. Latex se připraví tímto způsobem:

Do baňky o obsahu 2 litry, vybavené míchadlem, teploměrem, vstupem pro inertní plyn a zpětným chladičem a zařízením pro zavádění složek do vraceného destilátu, se dávkujete:

#### Dávka A

destilovaná voda	315 dflů
methanol	500 dflů

Pak se přidá tato směs:

#### Dávka B

methylmetakrylát	27 dflů
butylakrylát	23 dflů
metakrylát methoxypolyethyleneglyku o molekulové hmotnosti 2000 (obsah netěkavých látEK 92,5 %)	19 dflů
azodiisobutyronitril	1 dfl

Obsah baňky se pak udržuje na teplotě zpětného toku (73 °C) po dobu 30 minut ke vzniku očkovací disperze polymeru. Ta se pak začne po kapkách zavádět do vraceného destilátu následující směsi:

#### Dávka C

methylmetakrylát	198 dflů
butylakrylát	163 dflů
N-butoxymethylakrylamid (60% roztok ve směsi butanolu a xylenu v poměru 3 : 1)	34 dflů
metakrylát methoxypolyethylene-glyku o molekulové hmotnosti 2000 (obsah netěkavých látEK 92,5 %)	16 dflů
hydroxypropylmetakrylát	20,6 dflů
azodiisobutyronitril	6,7 dflů

Dávka C se přidává v průběhu tří hodin. Jakmile je přidávání ukončeno, přidává se stejným způsobem v průběhu 45 minut následující směs:

## Dávka D

methylmetakrylát	41	dílů
butylakrylát	35	dílů
N-butoxymethylakrylamid (60% roztok ve směsi butanolu a xylenu v poměru 3 : 1)	8	dílů
metakrylová kyselina	2,7	dílů
hydroxypropylmetakrylát	4,4	dílů
azodiisobutyronitril	1,3	dílů

Půl hodiny po ukončení tohoto přidávání se přidá dávka E sestávající z dalších 0,8 g azodiisobutyronitrilu, rozpuštěného v 10 g destilátu vraceného ze zpětného chladiče. Udržuje se dále na teplotě zpětného toku po dobu dalších 30 minut a nakonec se odstraní alkohol destilací za vzniku stálého latexu obsahujícího 51 % pevných látek.

B) Připraví se druhý latex způsobem, jaký je shora popsáno, kopolymeru o složení methylmetakrylát/butylakrylát/N-butoxymethylakrylamid/metakrylová kyselina v poměrech 31/40,5/6/2,5, přičemž latex má obsah 54,2 % netěkavých látek.

C) Připraví se třetí latex podobným způsobem, jako je popsáno v odstavci A), kopolymeru o složení styren/methylmetakrylát/butylakrylát/hydroxypropylmetakrylát/N-butoxymethylakrylamid/dimethylaminoethylmetakrylát v poměrech 18/28/42/5,5/5,5/1, přičemž latex má obsah 52,0 % netěkavých látek.

D) Připraví se čtvrtý latex podobným způsobem, jako je popsáno v odstavci A), kopolymeru o složení methylmetakrylát/ethylakrylát/butylakrylát/hydroxypropylmetakrylát/N-butoxymethylakrylamid v poměrech 39,2/42,7/7,5/5,3/5,3, přičemž latex má obsah 50,5 % netěkavých látek.

## 2. Příprava pigmentové třené báze

## Směs oxidu titaničitého, povlečeného oxi-

Nátěrová hmotna na bázi latexu	Lesk, % (60° metr)	Tvrnost zkoušená tužkou
A	83	H
B	69	H
C	80	H
D	83	H

dem křemičitým a oxidem hlinitým (400 dílů), s vodou mísitelného hexa(methoxymethyl)melaminu (50 dílů), kondenzátu 1 molu 1,4-bis-(hydroxymethyl)cyclhexanu s 6 moly ethylenoxidu (50 dílů), vody (60 dílů) a kopolymeru styrenu, 2-ethylhexylakrylátu, metakrylové kyseliny a metakrylátu methoxypolyethylenglyku o molekulové hmotnosti 500, ve hmotnostních poměrech 21,3/15,4/4,1/59,2 (20 netěkavých podlů) se mele v kulovém mlýnu s 1050 díly steatitových kuliček o průměru 6,35 mm po dobu 24 hodin. Tak se získá tekutá pigmentová disperze o velikosti částic nejvýše 5 mikrometrů při měření Hegmanovým měřidlem.

## 3. Příprava směsi pro lesklý povlak

S pigmentovou třenou bází, připravenou podle odstavce 2. (10 dílů) se smísí dostačné množství latexu A), popsaného v odstavci 1. za vzniku směsi obsahující 6,25 dílu latexového polymeru.

Shora popsaný způsob se opakuje za použití odpovídajícího množství každého z latexů B), C) a D). Každá ze čtyř nátěrových hmot, takto získaná, se pak katalyzuje přidáním 0,13 dílů 50% vodného roztoku p-toluensulfonové kyseliny (s tou výjimkou, že v případě směsi založné na latexu C) se použije dvojnásobné množství roztoku kyseliny) a nanáší se na předem upravené hliníkové desky za použití drátem ovinuté nebo drážkované aplikátorové tyče za vzniku suchého filmu o tloušťce 25 mikrometrů. Film se pak vypaluje v peci s nucenou cirkulací o tak udržované teplotě, aby teplota kovu vzrostla na 193 až 199 °C v průběhu jedné minuty. Při dosažení této teploty se desky vyjmou a rychle se ochladí studenou vodou. Povlakový film se podrobí řadě mechanických standardních zkoušek, jejichž výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

	Rázová houževnatost při působení rázu na nepovlečenou stranu substrátu MPa	Zkouška ohybem T	Odllost proti působení rozpouštědla (počet otření acetonom
A	větší než 0,28	1 T	větší než 30
B	větší než 0,28	1½ T	větší než 30
C	větší než 0,28	1½ T	větší než 30
D	větší než 0,28	1½ T	větší než 30

Povlaková směs mající nejvyšší obsah pevných látek při nanášení byla směs na bázi latexu B; tento obsah vypočten hmotnostně na 69 % a objemově na 56 %.

### Příklad 2

#### 1. Příprava polymerního latexu

Latex se připraví podobným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1. Připravený latex kopolymeru má složení následující: methylmetakrylát/butylmetakrylát/2-ethylhexylakrylát/hydroxypropylmetakrylát/N-/butoxymethylakrylamid v poměru 35/28/24/8/5. Latex obsahuje 54,5 % netěkavých látek.

#### 2. Příprava pigmentové třené báze

Pigmentová třená báze se připraví způsobem popsaným v příkladu 1 (2) s tou výjimkou, že množství použité vody se sníží na 35 dílů.

#### 3. Příprava povlakové směsi s vysokým obsahem pevných látek, s nízkou spotřebou vytvrzovací energie

Pigmentová třená báze, připravená podle odstavce 2. (10 dílů) se smísí s latexem získaným podle odstavce 1. (9,3 dílu), s kondenzátem 1 molu 1,4-bis-(hydroxymethyl)-cyklohexanu se 6 moly ethylenoxidu (1,25 dílu) a s melaminformaldehydovou pryskyřicí popsanou v příkladu 1 odstavec 2. (0,42 dílu).

Takto získaná povlaková hmota se katalyzuje přidáním 0,18 dílu 50% vodného roztoku p-toluensulfonové kyseliny a pak se nanáší na předem upravenou hliníkovou desku aplikátorovou drážkovanou tyčí jako podle příkladu 1 odstavec 3. Deska se vypaluje na maximální teplotu kovu 149 až 154 °C umístěním do pece s teplotou udržovanou na 185 °C po dobu jedné minuty. I za těchto poměrně mírných podmínek tvrzení se získá nátěrový film, který odolává 45 otěrům acetonom, což dokládá, že je plně vytvrzen. Povlaková směs obsahuje hmotnostně 74 % pevných látek (objemově 61 %).

### Příklad 3

#### Příprava povlakové směsi s nízkým leskem

Připraví se pigmentová třená báze způsobem popsaným v příkladu 1, odstavec 2. (8,9 dílu) a smísí se s latexem (11,6 dílu) podobným jako je popsáno v příkladu 1 odstavec 1. D), s tou výjimkou, že obsah netěkavých látek je 51,5 %. Lesk takto získané směsi se sníží přidáním 23% disperze ve vodě jemně rozptýleného oxidu křemičitého (5,5 dílu) do povlakové hmoty (94,5 dílu). Vzniklá povlaková hmota se nanáší na substrát tímto způsobem:

a) Ocel žárově pokovená máčením, předem povrchově upravená bonderizací „Bonderitem“ 1303 („Bonderit“ je registrované obchodní označení společnosti Pyrene Co. Ltd) se předběžně upraví akrylovou vodnou základní nátěrovou hmotou, a ta se vypálí za vzniku filmu o tloušťce 5 mikrometrů. Pak se aplikátorovou drážkovanou tyčí nanese povlaková hmota s nízkým leskem jako podle příkladu 1, odstavec 3. a vypálí se k dokonalému vytvrzení při maximální teplotě kovu 193 až 199 °C. Získá se film o tloušťce 23 mikrometry, který má lesk 30%, měřeno pod úhlem 60°. Povlak má dobré mechanické vlastnosti, jelikož bez popraskání snese ohybovou zkoušku (3,2 mm); při zkoušce tvrdosti tužkou vykazuje stupeň F a odolává rázu 0,63 MPa bez odlupování.

b) Za studena válcovaná ocel předem povrchově upravená bonderizací „Bonderitem“ 901 (registrované obchodní označení) se povlékne základním povlakem jako podle odstavce a). Nanese se tlustý film s nízkým leskem drážkovanou tyčí jako podle příkladu 1 odstavec 3. a vypálí se k dokonalému vytvrzení při maximální teplotě kovu 193 až 199 °C. Získá se povlak o celkové tloušťce 23 mikrometry s leskem 30 % měřeno pod úhlem 60°. Film je odolný proti působení rozpouštědel, má dobrou přilnavost, ohebnost a tvrdost.

### Příklad 4

Tento příklad dokládá vliv velikosti částic latexového polymeru na využití pigmentu a na lesk filmu.

#### 1. Příprava polymerního latexu

Připraví se dva latexy podobným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1, odstavec 1. Latexy obou kopolymerů mají složení methylmetakrylát/ethylakrylát/butylakrylát//hydroxypropylmetakrylát/N-/butoxymethylakrylamid v poměru 39,2/42,7/7,5/5,3/5,3. Latex A) má obsah netěkavých látek 51,5 % a maximální velikost částic 8 mikrometrů; latex B) má obsah netěkavých látek 55 % a maximální velikost částic 1 mikrometr.

#### 2. Příprava povlakové směsi

Povlakové směsi se připraví smícháním 12,8 dílu latexu A) a 12,0 dílu latexu B) vždy s 10 díly třené pigmentové báze, získané způsobem popsaným v příkladu 1, odstavec 2. Každá povlaková směs se katalyzuje přidáním 0,07 dílu p-toluensulfonové kyseliny a pak se nanáší na hliníkové desky za použití drážkované tyče jako podle příkladu 1, odstavec 3. a vypaluje se na maximální teplotu kovu 193 až 199 °C; lesk získaných filmů se měří pod úhlem 60°. Dvě povlakové směsi se také nanesou na skleněné desky za různé tloušťky filmu a vypalují se po

dobu 30 minut při teplotě 150 °C. Stanoví se koeficient rozptylu těchto filmů a pro srovnání také filmů připravených za stejných podmínek s obchodně dostupnými povlakovými hmotami.

Lesk filmu, připraveného z povlakové směsi obsahující latex A) je jen 28 %; lesk filmu připraveného za použití latexu B) je 73 %. Výsledky koeficientu rozptylu jsou uvedeny v následující tabulce:

Povlaková hmota	Poměr pigment/pojidlo	R <sub>∞</sub>	Koeficient rozptylu cm <sup>-1</sup>	Směrodatná odchylka
Shora definovaná za použití latexu A)	0,8 : 1	92	1627	49
Shora definovaná za použití latexu B)	0,8 : 1	91,5	2040	135
Shora definovaná za použití latexu B)	1,16 : 1	99,2	2722	52
Obchodní nevodný akrylový roztok	1,16 : 1	88,8	2974	263
Obchodní vodný polyesterový roztok	0,83 : 1	89,5	1750	189

Shora uvedené výsledky ukazují účinnost jemných částic polymerního latexu na dosahování vysokého lesku filmu a využitelnosti pigmentu.

#### Příklad 5

Tento příklad objasňuje použití dvou uhlohydrátových láték jakožto ve vodě rozpustné, netěkavé látky C).

#### 1. Příprava třené pigmentové báze

Připraví se dvě třené pigmentové báze způsobem popsaným v příkladu 1, odstavec 2., 1,4-bis-(hydroxymethyl)cyklohexan/ethylenoxidový kondezájt se však nahradí stejným

ným hmotnostním dílem zlatého sirupu a 90% vodným roztokem sorbitolu.

#### 2. Příprava povlakových směsí

Každá pigmentová třená báze, připravená podle odstavce 1. (6,28 dílu) se smísí s latexem (10 dílů) polymeru, majícího stejné složení, jako je popsáno v příkladu 1 odstavec 1. D); obsah netěkavých láttek je však 50,1 %. Každá takto získaná povlaková směs se pak katalyzuje přidáním 0,05 dílu p-toluensulfonové kyseliny a pak se nanese na předem upravené hliníkové desky za použití drážkované tyče jako podle příkladu 1, odstavec 3. Výsledné filmy se vypalují na maximální teplotu kovu 193 až 199 °C a zkouší se za zjištění těchto výsledků:

Povlaková hmota	Tvrdost zkoušená tužkou	Zkouška ohybem	Zkouška acetonem	Otěrem Rázová houževnatost na nepovlečenou stranu substrátu	MPa
s vneseným zlatým sirupem	2H	1 T	větší než 30	0,70	
s vneseným sorbitolem	2H	1 T	větší než 30	0,56	

#### Příklad 6

Třená pigmentová báze (10,5 dílu), připravená způsobem popsaným v příkladu 1, odstavec 2., se smísí s latexem (12,2 dílu) podobným, jako je popsán v příkladu 1, odstavec 1. D), s tou výjimkou, že obsah netěkavých láttek je 54,1 %. Takto získaná povlaková směs se katalyzuje přidáním 0,07 dílu p-toluensulfonové kyseliny a nasene se na desky z oceli žárově pokovené máčením, předem povrchově upravené bondenizací „Bonderitem“ 1303 a povlečené nevodným základním povlakem epoxidové pryskyřice rozpouštědlového typu. Povlak se vypálí za dosahování maximální teploty kovu 193 až 199 °C v době kratší než jedna minuta. Při

dosažení této teploty se desky rychle ochladi studenou vodou. Desky se pak podrobují působení vlhkosti a koroze postříkem solí (zkouška B. S. 3900 a A. S. T. M. B117-64); zároveň se také zkouší desky podobně povlečené za použití obchodně dostupných nevodných akrylových roztoků a vodných akrylových povlakových hmot.

Výsledky zkoušek působení vlhkosti ukazují, že povlakové hmoty podle vynálezu jsou stejně účinné jako nevodné roztoky akrylových povlakových hmot po 1000 hodinovém vystavení, zatímco obchodní vodné povlakové hmoty selhávají v průběhu 200 hodin. Výsledky zkoušky postříkem solí ukazují, že povlakové směsi podle vynálezu jsou

mírně horší než nevodné roztoky akrylových povlakových hmot, jsou však mnohem lepší než obchodní vodné povlakové hmoty (jak ukazuje menší koroze po 1000 hodinách vystavení ve srovnání s výsledky po 260 hodinách s obchodními povlakovými hmotami).

### Příklad 7

#### 1. Příprava silikonizovaného polymerního latexu

Připraví se latex kopolymeru o složení methylakrylát 31 %, butylmetakrylát 14 %, ethylakrylát 31 %, butylakrylát 13 %, 2-hydroxypropylmetakrylát 5,5 % a N-butoxymethylakrylamid 5,5 %, přičemž se polymer modifikuje v rozsahu 20 % reakcí hydroxylových skupin produktu se silikonovým meziproduktem.

Latex se připraví tímto způsobem:

Do baňky o obsahu dva litry, vybavené jako je popsáno v příkladu 1, odstavec 1., se vnese:

#### Dávka A

destilovaná voda	215 g
methanol	112 g
ethanol	95 g

Přidá se následující směs:

#### Dávka B

methylmetakrylát	12 g
butylmetakrylát	5 g
ethylakrylát	12 g
butylakrylát	4 g
metakrylát methoxypolyethylen-glyku o molekulové hmotnosti 2000 (92,5 % netěkavých láttek)	8 g
azodiisobutyronitril	0,9 g

a udržuje se po dobu 30 minut na teplotě zpětného toku (76 °C) za vzniku očkovací disperze polymeru. Ta se pak počne po kapkách přidávat do vraceného destilátu následující směsi:

#### Dávka C

methylmetakrylát	112 g
butylmetakrylát	51 g
ethylakrylát	112 g
butylakrylát	48 g
2-hydroxypropylmetakrylát	21 g
N-butoxymethylakrylamid (60% roztok ve směsi butanolu a xylenu v poměru 3 : 1)	24 g
metakrylát methoxypolyethylen-glyku o molekulové hmotnosti 2000 (92,5 % netěkavých láttek)	10 g
azodiisobutyronitril	5 g

Tři čtvrtiny dávky C se přidají v průběhu 4 hodin: pak se do zbylé čtvrtiny dávky C přidá následující dávka D a směs se po kap-

kách zavádí do vraceného destilátu po dobu jeden a půl hodiny:

#### Dávka D

silikonový meziprodukt QP8-5314 (společnosti Dow Corning Inc.)	180 g
N-butoxymethylakrylamid (60% roztok jako shora uvedeno)	12 g

Když je toto poslední přidávání ukončeno, zahřívá se na teplotu zpětného toku po dobu dalších 30 minut, načež se přidá (dávka E) 1 g azodiisobutyronitrilu. Udržuje se po dobu jedné hodiny na teplotě zpětného toku, načež se odstraní všechny těkavé materiály za sníženého tlaku a za zahřívání, čímž se získá stálá disperze polymeru s obsahem 58 % pevných podílů.

#### 2. Příprava povlakové směsi

Latex (10,4 dílu) získaný způsobem popsaným v odstavci 1., se smíchá se třenou pigmentovou bází (10 dílů), připravenou způsobem popsaným v příkladu 1, odstavec 2. Povlaková směs se katalyzuje přidáním 0,07 dílu p-toluensulfonové kyseliny a nanáší se na hliníkové desky za použití drážkané tyče jako podle příkladu 1, odstavec 3. a pak se vytvrzuje za standardních podmínek, jako je uvedeno v příkladu 1. Povlak se pak vystaví působení urychlených povětrnostních podmínek za použití stroje XWR. Nedochází k žádnému významnému křídování v průběhu vystavení po dobu 200 hodin, zatímco povlaky z obchodních nevodných roztokových typů akrylových povlakových hmot a z obchodních vodních akrylových povlakových hmot vykazují závažné křídování při téže zkoušce za pouhých 65 hodin.

### Příklad 8

Polymerní latex, popsaný v příkladu 1, odstavec 1. A) se ve vakuu zbaví těkavého ředidla a tak se zvýší podíl netěkavých láttek na 65,7 %. Tento koncentrovaný latex (475 dílů) se smísí s třenou pigmentovou bází (500 dílů), získanou způsobem popsaným v příkladu 1, odstavec 2., a s 50% vodním roztokem p-toluensulfonové kyseliny (6,5 dílu) a s destilovanou vodou (80 dílů). Vzniklá povlaková hmota má viskozitu 155 m Pa s a obsah pevných láttek 70 %.

Při vnesení povlakové směsi do válečkového nanášecího stroje nedochází po dobu jeden a půl hodiny k žádným nepříznivým jevům, jako je pěnění nebo zasychání a křídování na válečcích. Tímto způsobem se povlaková směs nanáší na kov při různé pracovní rychlosti a nechá se pak vytvrdit za vzniku filmů s dobrým leskem a s dobrými mechanickými vlastnostmi.

Nejlepšího rozzluvu se dosahuje za těchto podmínek:

I. rychlosť taženia 30 m/min spojená s rychlosťí aplikátora 52,5 m/min a

II. rychlosť taženia 36,5 m/min spojená s rychlosťí aplikátora 48,6 m/min.

V průběhu práce stroje není okolí znečištěno rozpuštědlem, k čemuž zpravidla dochází při nanášení povlakových hmot tímto způsobem. Následující čištění stroje je snadné za použití pouhé studené vody.

#### Příklad 9

Tento příklad a následující příklad objasňují použití latexového polymeru, který je zesítěn v průběhu své přípravy.

Reakční baňka se vybaví teploměrem, míchadlem, zařízením pro vypláchnutí obsahu dusíkem a kondenzačním systémem propojeným na baňku prostřednictvím mísicí komory. Baňka se pak zahřeje na vodní lánzi. Polymerovaný monomer se zavede za použití čerpadla řízenou rychlosťí do mísicí komory, kde za pracovních podmínek se zředí vraceným destilátem před zavedením do baňky.

Připraví se tyto dávky:

A)	destilovaná voda	22,2	dílu
	methanol	35,35	dílu
	ester metakrylové kyseliny methoxypolyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 1900	1,3	dílu
B)	butylakrylát	1,6	dílu
	methylakrylát	1,9	dílu
	azodiisobutyronitril	0,1	dílu
C)	allylmetakrylát	0,5	dílu
	ester metakrylové kyseliny methoxypolyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 1900	1,0	díl
	butylakrylát	12,9	dílu
	methylmetakrylát	12,6	dílu
	azodiisobutyronitril	0,4	dílu
D)	butylakrylát	3,9	dílu
	methylmetakrylát	4,6	dílu
	N-butoxymethylakrylamid (6 % pevných látek v roztoku)	1,5	dílu
	azodiisobutyronitril	0,1	dílu
E)	azodiisobutyronitril	0,05	dílu

Dávka A) se zavede do baňky, přidá se do ní dávka B) a směs se zahřeje na teplotu zpětného toku. Po jedné hodině se vytvoří jemně modrobílá disperze částic očekovaného polymeru a pak se za pomoci čerpadla zavádí v průběhu tří hodin dávka C. Když je přidávání ukončeno, pokračuje se v zahřívání na teplotu zpětného toku po dobu další jedné hodiny k zajištění dokonalého převedení monomerů a zesítění polymeru.

Do takto získané disperze polymeru se pak

za použití čerpadla zavede dávka D) při téže teplotě jako předešle, a to v průběhu jedné hodiny. Polymeracní směs se pak udržuje na teplotě zpětného toku po dobu další hodiny s konečným přidáním dávky E). Směs se pak za míchání nechá ochladit na teplotu místnosti. Tak se získá stálý latex zesítěného polymeru s celkovým složením 47,3 % butylakrylátu, 49,1 % methylmetakrylátu, 2,3 % N-butoxymethylakrylamidu a 1,3 % allylmetakrylátu. Latex má obsah pevných látek 45,9 %.

Shora uvedeného latexu se pak použije jakožto nahradu latexu A) popsaného v příkladu 1 při přípravě lesklé povlakové směsi, jak je popsáno v příkladu 1, odstavec 3., přičemž se opět použije dostatečně latexu k získání směsi obsahující 6,25 dílu latexového polymeru na každých 10 dílů pigmentové třené báze. Získaná povlaková směs se katalyzuje a nanáší se na hliníkovou desku shora popsaným způsobem. Získají se podobné výsledky, jako je uvedeno v příkladu 1.

#### Příklad 10

Opakuje se způsob, popsaný v příkladu 9 pro přípravu latexu s tou výjimkou, že se v dávce D) 1,5 dílu N-butoxymethylakrylamidu nahradí 1,0 dílem N-butoxymethylakrylamidu (60% roztok) a 0,5 dílu hydroxyisopropylmetakrylátu. Takto získaný polymerní latex má toto složení: 48,8 % methylmetakrylátu, 47,1 % butylakrylátu, 1,3 % allylmetakrylátu, 1,5 % N-butoxymethylakrylamidu a 1,5 % hydroxyisopropylmetakrylátu. Latex obsahuje 51,6 % pevných látek.

Shora uvedeného latexu se použije pro nahradu latexu A) popsaného v příkladu 1 při přípravě lesklé povlakové směsi, jak je popsáno v odstavci 3. příkladu 1, přičemž se použije dostatečné množství latexu pro získání směsi obsahující 6,25 dílu polymeru na každých 10 dílů pigmentové báze. Povlaková směs se katalyzuje a nanese se na hliníkovou desku shora popsaným způsobem. Získají se podobné výsledky, jako je uvedeno v příkladu 1.

#### Příklad 11

Připraví se řada třených pigmentových bází způsobem popsaným v odstavci 2. příkladu 1 s tou výjimkou, že se 50 dílů kondenzátu 1 molu 1,4-bis-(hydroxymethyl)-cyklohexanu s 6 moly ethylenoxidu nahradí stejným množstvím hmotnostním, vztaženo na obsah pevných podílů každé z následujících látek:

- a) kondenzát 1,4-bis-(hydroxymethyl)-(4 moly),
- b) kondenzát 1,4-bis-(hydroxymethyl)-(8 moly),

- c) kondenzát trimethylolpropanu (1 mol) s ethylenoxidem (6 molů),
- d) bisfenol A (1 mol) s ethylenoxidem (10 molů),
- e) „Ester Diol 204“\* (1 mol s ethylenoxidem (8 molů),
- f) „Ester Diol 204“ (1 mol) s ethylenoxidem (10 molů).

\* „Ester Diol 204“ je 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl-2,2-dimethyl-3-hydroxypropionát.

Každá ze shora uvedených třených pigmentových bází (10,5 dílu) se smíchá s akrylovým latexem podobným, jako je popsán v příkladu 1, odstavec 1. B) s tou výjimkou,

Povlaková směs na bázi třené pigmentové báze	Lesk (60 % metr) %	Tvrnost zkoušená tužkou	Rázová houžev- natost při pů- sobení rázu na nepovlečenou stranu substrá- tu MPa	Zkouška ohybem	Odolnost proti rozpouštědlům*
a)	78	H	větší než 0,28	1 T	větší než 50
b)	86	F	větší než 0,28	1 T	větší než 50
c)	79	H	větší než 0,28	1 T	větší než 50
d)	70	F	větší než 0,28	1 T	větší než 50
e)	78	H	větší než 0,28	1 T	větší než 50
f)	76	F	větší než 0,28	1 T	větší než 50

\* Počet otěrů methylethylketonem.

že podíl netěkavých látok je 54,1 %. Šest takto získaných povlakových směsí se katalyzuje přidáním 0,07 dílu p-toluensulfonové kyseliny a pak se nanáší na předem upravené hliníkové desky za použití drátem ovinuté nebo drážkované aplikátorové tyče za vzniku suchého filmu o tloušťce 25 mikrometrů. Filmy se pak vypalují současně s nucenou cirkulací udržované na takové teplotě, aby se kov zahřál na teplotu 216 až 224° Celsia v průběhu jedné minuty. Při dosažení této teploty se desky vyjmou a rychle se ochladí studenou vodou. Výsledky standardních zkoušek povlečených desek jsou uvedeny v následující tabulce:

#### PŘEDMĚT VÝNALEZU

1. Zesíťovatelná povlaková směs, neomezě mísitelná s vodou, vyznačená tím, že obsahuje jako filmotvorný materiál

A) částice o velikosti nejvýše 10 mikrometrů zesíťovatelného, ve vodě neropustného filmotvorného akrylového polymeru, obsahujícího funkční hydroxylové a/nebo karboxylové skupiny, přičemž jsou částice stabilizovány sterickým stabilizačním činidlem, a jsou ve formě disperze v kapalné směsi,

B) alespoň jednoho, ve vodě rozpustného kondenzátu formaldehydu s aminosloučeninou síťujícího filmotvorný polymer A) a

C) alespoň jedné, ve vodě rozpustné polyhydroxysloučeniny o molekulové hmotnosti nejvýše 500, která neropouští ani nezbobtnává částice polymeru A,

přičemž sterickým stabilizačním činidlem je sloučenina obsahující v molekule polymerní složku odvozenou od poly(ethylenglykolu), která je solvatovaná kapalnou směsi síťujícího činidla B) a polyhydroxysloučeniny C) a další polymerní složku, která je odvozena od polymeru nebo kopolymeru alespoň jednoho esteru akrylové nebo metakrylové kyseliny a není solvatována kapalnou směsi síťujícího činidla B) a polyhydroxysloučeniny C) a přičemž hmotnostní množství síťujícího činidla B) je až 30 % a poly-

hydroxysloučeniny je až 40 %, vždy vztaženo na celkovou hmotnost složek A), B) a C).

2. Zesíťovatelná povlaková směs podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje síťující činidlo B) v množství hmotnostně 5 až 20 %, vztaženo na celkovou hmotnost složek A), B) a C).

3. Zesíťovatelná povlaková směs podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje jako složku C) kondenzát polyhydroxyalkoholu s ethylenoxidem nebo se směsí ethylenoxidu a jiných alkyleneoxidů.

4. Zesíťovatelná povlaková směs podle bodů 1 až 3, vyznačená tím, že obsahuje složku C) v množství hmotnostně 10 až 30 %, vztaženo na celkovou hmotnost složek A), B) a C).

5. Zesíťovatelná povlaková směs podle bodů 1 až 4, vyznačená tím, že obsahuje jeden nebo několik pigmentů, které jsou v ní dispergovány pomocí dispergačního činidla pro pigment, které působí stabilizačně na pigmentové částice sterickým mechanismem, a které obsahuje v molekule ve vodě neropustný základní řetězec adičního polymeru odvozeného od ethylenicky nenasycených monomerů, přičemž k základnímu řetězci jsou připojeny postranní poly(ethylenglykolové) zbytky a karboxylové skupiny, které jsou schopny asociace s pigmentovými částicemi.

6. Zesíťovatelná povlaková směs podle bodů 1 až 5, vyznačená tím, že obsahuje přídavně kyselý katalyzátor pro síťovací reak-

ci složek A) a B) v množství hmotnostně 0,1 až 2 %, vztaženo na hmotnost všech filamentových pevných látek ve směsi.