



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226416
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 22 10 80

(21) {PV 7147-80}

(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 10 79
{79 36556} a od 16 05 80 {80 16371}
Velká Británie

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 05 86

(51) Int. Cl.³

C 08 L 33/08

C 08 L 33/10

C 08 L 67/08

(72)

Autor vynálezu

BROMLEY CHARLES, THOMPSON MORICE WILLIAM, SLOUGH
(Velká Británie)

(73)

Majitel patentu

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN (Velká Británie)

(54) Teplem tvrditelná povlaková směs

1

Vynález se týká vodných povlakových směsí teplem tvrditelného typu a zvláště směsí s vysokým obsahem filmotvorné látky, která obsahuje jakožto reakční složky určité beta-hydroxyalkylamidy.

Bylo již navrženo, například v britském patentovém spise číslo 1 489 485, používat beta-hydroxyalkylamidů jakožto sesítovacích prostředků pro filmotvorné polymery obsahující karboxylové skupiny. Výhodou těchto činidel je rychlé reagování s karboxylovými skupinami, jak ve formě volné kyseliny, tak ve formě soli, již při pouhém působení tepla a bez potřeby použití jakéhokoliv katalyzátoru. Rozpouštějí se v širokém oboru rozpouštědel včetně vody, přičemž je jejich rozpustnost ve vodě obzvláště zajímavá, jelikož umožňuje sesítování karboxylových polymerů v čistě vodném prostředí a tak umožňuje formulovat směsi, které naprosto neznečišťují okolí. Se zřetelem na tyto vlastnosti byly beta-hydroxyalkylamidy navrženy jakožto totální náhrada aminoprskyřic, to znamená melaminformaldehydových kondenzátů, kterých se obvykle používá jakožto sesítujících prostředků teplem tvrditelných povlakových směsí, přičemž se zvláště zdůrazňuje skutečnost, že se v průběhu sesítovací reakce s beta-hydroxyalkylamidy neuvolňuje žádný formaldehyd.

2

Nyní se zjistilo, že beta-hydroxyalkylamidy jsou hodnotnými složkami vodných, teplem tvrditelných povlakových směsí, nikoliv jakožto sesítující prostředky nýbrž jakožto prostředek ke zvětšení obsahu filmotvorných pevných látek takových směsí bez zvýšení viskozity a také ke zlepšení vlastností získaného povlakového filmu. U směsí, kterých se vynález týká, se sesítení filmotvorného materiálu dosahuje běžným způsobem za použití aminoprskyřice. Není podstatné, aby hlavní filmotvorný polymer obsahoval karboxylové skupiny; například může obsahovat jen hydroxylové skupiny, které jsou nicméně sesíitelné aminoprskyřicí. beta-Hydroxyalkylamidové funkční složky v této souvislosti jakožto složka o nízké molekulové hmotnosti, a tudíž podporující nízkou viskozitu směsi jako celku, avšak o vysoké funkčnosti, se chemicky včleňuje do vytvrzeného filmu reakcí s aminoprskyřicí a případně reakcí s hlavním filmotvorným polymerem v případě, že filmotvorný polymer obsahuje karboxylové skupiny.

Vynález se tedy týká teplem tvrditelné povlakové směsi, která obsahuje

A) sesíitelný filmotvorný polymer, volený ze souboru zahrnujícího

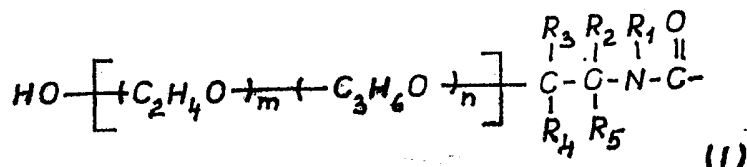
I) akrylové pryskyřice, odvozené převážně od jednoho nebo od několika alkyles-terů kyseliny akrylové nebo kyseliny metakrylové, popřípadě spolu s jinými nenasy-čenými monomery a zahrnujícího dále

II) polyesterové nebo alkydové prysky-řice, které jsou kondenzačním produktem jednoho nebo několika vícemocných alkoho-lů a jedné nebo několika vícesytných kyse-lin, popřípadě s přísadou složek dodávajíc

cích zbytky mastných kyselin, odvozených od přírodních olejů,

B) vodní prostředí, ve kterém je filmo-tvorný polymer A) rozpuštěn nebo trvale dispergován,

C) hydroxysloučeninu, která je rozpustná ve vodném prostředí a která obsahuje v mo-lekule alespoň jednu skupinu obecného vzor-ce I



kde znamená

m a n na sobě nezávisle nulu nebo celé číslo 1 až 10,

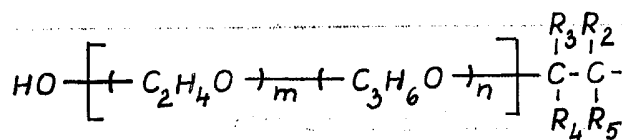
R₁ atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou sku-pinu s 1 až 5 atomy uhlíku,

R₂ a R₃ buď jednotlivě atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, ne-bo dohromady vytvářejí část cykloalkyleno-

vé nebo alkylem substituované cykloalkyle-nové skupiny spojující hydroxylovou skupi-nu a atom dusíku,

R₄ a R₅ každý atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, za podmín-ky, že když sloučenina obsahuje v molekule pouze jednu skupinu obecného vzorce I, zna-mená

R₁ skupinu obecného vzorce



D) melaminformaldehydový kondenzát, který je slučitelný se složkou A a C a popří-padě

E) adiční produkt ethylenoxidu a vícemoc-ného alkoholu o nízké molekulové hmotnos-ti, přičemž složka C) je obsažena v množství hmotnostně 1 až 20 % v případě, kdy poly-merem A) je akrylová pryskyřice a v množ-ství hmotnostně 1 až 40 % v případě, kdy polymerem A) je polyesterová nebo alkydová pryskyřice, vždy vztaženo na celkovou hmot-nost polymeru A) plus kondenzátu D), kon-denzát D) je obsažen v množství hmotnost-ně 5 až 40 %, vztaženo na celkovou hmot-nost filmotvorného materiálu ve směsi a pří-padně přítomná složka E) je obsažena v množství hmotnostně 5 až 40 %, vztaženo na celkovou hmotnost filmotvorného mate-riálu ve směsi.

Jakožto složky A povlakových směsí po-dle vynálezu se může použít nejrůznějších známých typů filmotvorných polymerů. Na-příklad může být polymer akrylového typu, to je polymer odvozený převážně od jednoho nebo několika alkylesterů akrylové kyse-li-ny nebo metakrylové kyseliny, popřípadě s jinými ethylenicky nenasyčenými monome-ry. Vhodné estery akrylové kyseliny zahrnu-jí

methylmetakrylát,

ethylmetakrylát,
propylmetakrylát,
butylmetakrylát,
ethylakrylát,
butylakrylát a
2-ethylhexylakrylát.

Vhodné jiné kopolymerovatelné monome-ry zahrnují

vinylacetát,
vinylpropionát,
akrylonitril,
styren a
vinyltoluen.

Jelikož je třeba, aby byl akrylový polymer teplem tvrditelného, sesítitelného typu, za-hrnují použité monomery jednu nebo něko-lik reaktivních funkčních skupin. Vhodné funkční monomery zahrnují například

akrylovou kyselinu,
metakrylovou kyselinu,
hydroxyethylakrylát,
hydroxyethylmetakrylát,
2-hydroxypropylakrylát,
2-hydroxypropylmetakrylát,
N-(alkoxymethyl)akrylamidy a
N-(alkoxymethyl)metakrylamidy,

kde alkoxydílem může být například bu-

toxyskupina, glycidylakrylát a glycidylmetakrylát.

V případě, kdy se vyžaduje, aby byl akrylový polymer rozpustný ve vodném prostředí směsi, je možné dosáhnout toho včleněním dalšího monomeru obsahujícího bazické skupiny do monomerů, ze kterých je polymer odvozen, jako je například dimethylaminoethylmetakrylát nebo diethylaminoethylmetakrylát. přičemž se tyto skupiny následně předvádějí na skupiny soli reakcí se vhodnou kyselinou, jako je například kyselina mléčná, rozpuštěná ve vodném prostředí. Nebo se akrylovému polymeru může dodat rozpustnost ve vodě neutralizací některých karboxylových skupin, které polymer obsahuje jakožto důsledek použití akrylové kyseliny nebo metakrylové kyseliny jakožto komonomerů, jak shora uvedeno; neutralizace se provádí zásadou, jako je dimethylaminoethanol, rozpuštěnou ve vodném prostředí. Takové akrylové polymery se mohou získat o sobě známými způsoby, jako je polymerace v bloku iniciovaná volnými radikály nebo rozpouštědlová polymerace vhodných monomerů.

Může být žádoucí, aby akrylový filmotvorný polymer byl ve stavu stálé disperze ve vodném prostředí místo ve formě roztoku ve vodném prostředí; výrazem „stálé“ se míní, že částice polymerní disperzní fáze jsou stálé proti vzniku velkých flokulovaných útvarů, neboli že disperze i při nízkých obsazích pevných látek obsahuje málo mnohočásticových agregátů, pokud takové agregáty vůbec obsahuje, i když může vykazovat mírný stupeň flokulace částic zvláště při vysokém obsahu pevných částic. Stav stálé disperze se může dosáhnout například sterickou stabilizací, to znamená vytvořením okolo polymerních částic bariery řetězců odlišného polymeru, které jsou solvatovány vodným prostředím směsi, a proto jsou v konfiguraci prodlužující řetězec.

V této souvislosti výraz „solvatovaný“ znamená, že příslušné polymerní řetězce, v případě, že byly nezávislými molekulami, budou skutečně rozpustné v uvedeném vodném prostředí; protože jsou však řetězce ve skutečnosti vázané na polymerní částice v jednom nebo v několika bodech své délky, zůstává sterická bariéra trvale připoutána na částice.

Akrylové polymerní částice, které jsou stericky stabilizovány tímto způsobem, se mohou vhodně vytvářet disperzní polymerací vhodných monomerů ve vodném prostředí v přítomnosti vhodného sterického stabilizátoru. Stabilizátor je amfipatické povahy, to znamená, že obsahuje v molekule dvě podstatné polymerní složky rozdílných charakteristických vlastností: jednou složkou je polymerní řetězec, který se solvuje vodným prostředím, a druhou složkou je polymer, který se nesolvuje tímto prostředím, a proto se zakotvuje sám na polymerní částice.

Vhodný proces disperzní polymerace je po-

psán v britské patentové přihlášce číslo 7 940 088. Vodné prostředí, ve kterém se polymerace provádí, sestává z vody smíšené s těkavým organickým korozpouštědlem, přičemž směs jako celek je schopna rozpouštět monomery, z nichž většina, nebo všechny jsou v podstatě nerozpustné v samotné vodě. Tyto procesy zahrnují přídavný požadavek, aby se polymerace prováděla při teplotě, která je alespoň o 10 °C vyšší než teplota přechodu do sklovitého stavu polymeru, který se vytváří a takovým způsobem, aby v žádné chvíli nebyla přítomna oddělená monomerní fáze.

Amfipatický sterický stabilizátor se může přidávat do polymerační směsi jakožto předem vytvořená látka, nebo se může vytvářet in situ v průběhu polymerace z polymeru, který je rozpustný ve vodném prostředí a je schopen kopolymerace s abstrakcí vodíku nebo prostřednictvím abstrakce vodíku za roubování určitým podílem monomeru, který se polymeruje. Disperze stericky stabilizovaných polymerních částic, která se získá těmito způsoby, je velmi vhodná pro formulaci směsí, použitelných podle vynálezu, jelikož je možné odstranit organické korozpouštědlo z disperze destilací bez zhoršení stability disperzní fáze, za vzniku produktu, ve kterém kontinuální fáze sestává toliko z vody.

Nebo se disperze akrylového polymeru může získat vodnou emulzí polymerací vhodných monomerů, v kterémžto případě se stability polymerních částic proti vzniku velké flokulace dosahuje tím, že na částicích jsou elektricky nabitě částice odvozené od ve vodě rozpustných, ionizovatelných povrchově aktivních látek a/nebo ve vodě rozpustných, ionizovatelných iniciátorů polymerace. Takové polymerační procesy jsou obsáhle popsány v literatuře.

Vedle akrylového polymeru může být filmotvorným polymerem A) polymer polyesterového typu, to znamená polymer, který je v podstatě produktem kondenzace jednoho nebo několika několikamocných alkoholů a jedné nebo několika několikasytných kyselin. Tento pojem zahrnuje alkydové pryskyřice, které se získávají z takových výchozích látek přidáním složek poskytujících zbytky mastných kyselin odvozených od přírodních vysychavých olejů nebo polovysychavých olejů nebo dokonce od olejů, které nemají žádnou schopnost zasychat na vzduchu. Zahrnuty jsou také polyesterové pryskyřice, které neobsahují žádné zbytky přírodních olejů. Všechny takové pryskyřice obsahují normálně podíl volných hydroxylových a/nebo karboxylových skupin, které jsou přístupné reakci s aminopryskyřičným sesítujícím prostředkem.

Vhodné několikamocné alkoholy pro výrobu polyesterových pryskyřic zahrnují

ethylenglykol,
propylenglykol,

butylenglykol,
1:6-hexylenglykol,
neopentylglykol,
diethylenglykol,
triethylenglykol,
tetraethylenglykol,
glycerin,
trimethylolpropan,
trimethylolethan,
pentaerytritol,
dipentaerytritol,
tripentaerytritol,
hexantriol,
oligomery styrenu a allylalkohol

(například allylalkohol společnosti Monsanto Chemical Company obchodního označení RJ 100) a kondenzační produkty trimethylolpropanu s ethylenoxidem nebo propylenoxidem (například produkty obchodního označení trioly „Niax“).

Vhodné několikasytné kyseliny zahrnují kyselinu jantarovou nebo její anhydrid, kyselinu adipovou, azelainovou kyselinu, sebakovou kyselinu, maleinovou kyselinu nebo její anhydrid, fumarovou kyselinu, mukonovou kyselinu, itakonovou kyselinu, ftalovou kyselinu nebo její anhydrid, isoftalovou kyselinu, tereftalovou kyselinu, trimellitovou kyselinu nebo anhydrid a pyromellitovou kyselinu nebo její anhydrid.

Jestliže je žádoucí vyrábět na vzduchu vysychající alkydové pryskyřice, zahrnují vhodné mastné kyseliny vysychavých olejů, kterých se může použít, mastné kyseliny odvozené z oleje lněných semen, oleje ze sójových bobů, z talového oleje, z dehydratovaného ricinového oleje, z rybích olejů nebo z čínské dřeviny oleje. Jinými mastnými kyselinami olejů polovysychavého nebo vysychavého typu, kterých se může použít, jsou mastné kyseliny odvozené od slunečnicového oleje, od světlicového oleje a od bavlníkového oleje. Normálně je výhodné, aby délka oleje takové alkydové pryskyřice nepřesahovala 50 %.

Mohou se také včleňovat jednosytné nasycené karboxylové kyseliny k dodání plasticity polyesteru. Takovými kyselinami mohou být například nasycené alifatické kyseliny s 4 až 20 atomy uhlíku, kyselina benzoová, p-

-terc.butylbenzoová kyselina a abietová kyselina.

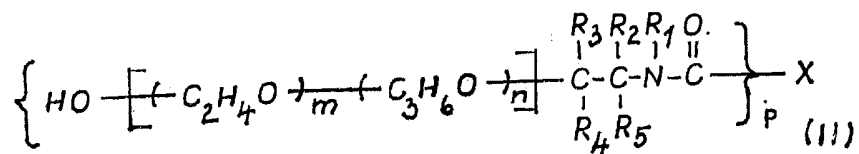
Kromě toho se mohou včleňovat monofunkční hydroxysloučeniny k řízení délky řetězce polyesteru nebo k dodání určité žádané slučitelnosti; vhodnými monohydroxysloučeninami jsou benzylalkohol, cyklohexylalkohol, nasycené nebo nenasycené mastné alkoholy a kondenzační produkty ethylenoxidu nebo propylenoxidu s monofunkčními alkoholy, například methoxypolyethylenglykol získaný reakcí ethylenoxidu s methanolem.

Vhodné filmotvorné polyesterové pryskyřice zahrnují také „modifikované“ alkydové pryskyřice, například styrenované nebo metakrylované alkydy, urethanalkydy a epoxyalkydy.

Rozpustnosti ve vodě polyesterové nebo alkydové pryskyřice se může dosáhnout tím, že obsahují neesterifikované karboxylové skupiny, které se pak neutralizují zásadou rozpuštěnou ve vodném prostředí, jak je shora popsáno v souvislosti s akrylovými polymery. Takové polyesterové nebo alkydové pryskyřice se mohou připravit jakýmkoliv známým způsobem kondenzační polymerace, jako je polymerace nebo kopolymerace v tavenině v přítomnosti rozpouštědla zavádějícího vodu, popřípadě za pomoci katalyzátoru pro kondenzační reakci.

Vodné prostředí B), ve kterém je filmotvorný polymer rozpuštěn nebo dispergován, může být buď samotná voda nebo voda ve směsi s vodou mísitelnou organickou kapalinou, jako je methanol, 2-ethoxyethanol nebo 2-butoxyethanol; vodné prostředí může také obsahovat ve vodě rozpustné látky zavedené za účelem nastavení hodnoty pH směsi, zvláště pro neutralizaci zásaditých nebo kyselých skupin polymeru k dosažení jeho rozpustnosti ve vodě, jak shora uvedeno.

Hydroxyamidosloučeniny C), obsahující v molekule alespoň jednu skupinu obecného vzorce I, shora definovanou, se obecně získají reakcí esteru karboxylové kyseliny s odpovídajícím hydroxyalkylaminem, následovanou popřípadě kondenzací vzniklé beta-hydroxyalkylamidosloučeniny s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem. Sloučeniny výhodné pro použití ve směsích podle vynálezu mají obecný vzorec II

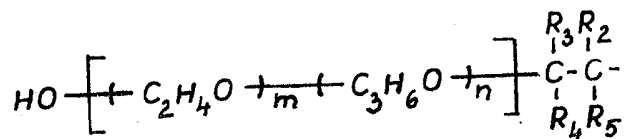
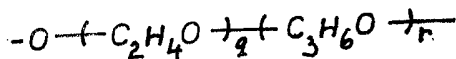


kde

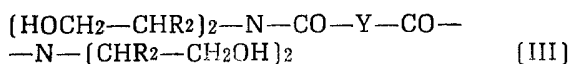
m, n, R₁ až R₅ mají shora uvedený význam a kde znamená

p celé číslo 1 až 4 a

X atom vodíku, nebo skupinu mocenství p vybranou ze souboru zahrnujícího nasycený uhlovodíkový řetězec obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, aromatické jádro a skupiny obecného vzorce



Jakožto příklady sloučenin obecného vzorce II, kde X znamená atom vodíku, se uvádějí N,N-bis(beta-hydroxyethyl)formamid a N,N-bis(beta-hydroxyethyl)acetamid. Získají se snadno reakcí kyseliny mravenčí nebo kyseliny octové a případně diethanolaminu. Jakožto jiné příklady sloučenin obecného vzorce II se uvádějí beta-hydroxylalkylamidosloučeniny obecného vzorce III



kde znamená

R₂ atom vodíku nebo methylovou skupinu a

Y dvoumocný nasycený uhlovodíkový řetězec obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo benzenové jádro.

Sloučeniny obecného vzorce III se snadno připraví reakcí nižšího alkyl-diesteru, například dimethylesteru, vhodně alifatické dikarboxylové kyseliny nebo benzenové dikarboxylové kyseliny s diethanolaminem nebo s diisopropanolaminem. Jakožto příklady takových sloučenin se uvádějí

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)adipamid,

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyisopropyl)adipamid,

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)azelamid,

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyisopropyl)azelamid,

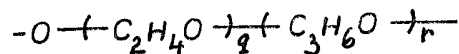
N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)ftalamid,

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)tereftalamid a

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyisopropyl)tereftalamid.

kde znamená

q a r na sobě nezávisle nulu nebo celé číslo 1 až 6, za podmínky, že oba neznamenají nulu a že součet (q+r) není větší než 6 a dále za podmínky, že v případě, kdy p znamená 1, znamená R₁ skupinu obecného vzorce



se mohou připravit například kondenzací vhodného alkylenglykolu, například ethylen-glykolu, tetramethylenglykolu nebo dipropylenglykolu s ethyl-beta-brompropionátem, následovanou reakcí vzniklého diesteru s diethanolaminem nebo diisopropanolaminem.

Každá ze shora uvedených sloučenin, obsahující beta-hydroxyalkylamid skupiny, se může následně kondenzovat s ethylenoxidem a/nebo s propylenoxidem za vzniku derivátů obsahujících hydroxylovou skupinu, které jsou rovněž užitečné jakožto složky povlakových směsí podle vynálezu. S výhodou se kondenzují s 0 až 10 moly jak ethylenoxidu tak propylenoxidu na mol beta-hydroxyalkylamidu, což znamená, že součet m a n v obecném vzorci I a II je 0 až 20. Použité poměrné podíly použitého ethylenoxidu a propylenoxidu se mohou značně měnit, obecně je však žádoucí, aby ethylenoxid převažoval k podpoře rozpustnosti vzniklého kondenzátu ve vodném prostředí.

Určité beta-hydroxyalkylamidosloučeniny a alkylen oxidové kondenzáty těchto beta-hydroxyalkylamidosloučenin mohou být rozpustné v samotné vodě; to platí například pro N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)-adipamid, který je ochotně ve vodě rozpustný; v případě jiných takových sloučenin může být žádoucí, aby vodné prostředí obsahovalo podíl s vodou mísitelného, shora uvedeného, organického rozpouštědla.

V povlakových směších podle vynálezu používané množství hydroxyamidosloučeniny C) se poněkud mění v souhlase s povahou hlavního filmotvorného polymeru a se složením samotné sloučeniny. V určitých případech výhody zvýšeného obsahu pevných látek v povlakové směsi a určitých fyzikálních

vlastností z nich získaného povlakového filmu, jak bude ještě podrobně probráno, dosažené zahrnutím uvedených sloučenin do povlakové směsi, mohou být spojeny do určité míry s vývojem křehkosti povlakového filmu, takže je nutný určitý kompromis. Sklon ke vzniku křehkosti je spíše menší při použití plně alifatických hydroxylamidosloučenin ve srovnání se sloučeninami odvozenými od aromatických amidů a je také spíše menší za použití beta-hydroxyisopropylových derivátů než při použití odpovídajících beta-hydroxyethylových sloučenin.

Obecně se může uvést, že v případě použití latexového akrylového polymeru jakožto hlavního filmotvorného polymeru, je podíl hydroxyamidosloučeniny 1 až 20 %, s výhodou asi 5 % se zřetelem na celkovou hmotnost polymeru A) a sesítujícího prostředku D) považován jakožto dostatečný. Jestliže je filmotvorným polymerem ve vodě rozpustná alkydová pryskyřice, má se obecně výhodně použít větších množství, a to 1 až 40 %, s výhodou 15 až 20 % hydroxyamidosloučeniny, vztaženo na tentýž základ. V každém určitém případě se však vhodnost určité hydroxyamidosloučeniny a její optimální množství snadno stanoví jednoduchou zkouškou.

Aminopryskyřice, vhodné pro použití v povlakových směsích podle vynálezu, jsou pryskyřicemi dobře známými pro použití v teplem tvrditelných povlakových směsích, to znamená, že to jsou kondenzáty formaldehydu s dusíkatými sloučeninami, jako jsou močovina, thiomčovina, melamin nebo benzoguanamin, nebo jako jsou nižší alkyloethery takových kondenzátů, ve kterých alkylový podíl obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, za podmínky, že takové kondenzáty nebo jejich ethery mají přiměřenou rozpustnost ve vodném prostředí povlakové směsi podle vynálezu. Jako v případě shora uvedených hydroxyamidosloučenin má přítomnost s vodou mísitelného organického rozpouštědla ve vodném prostředí napomáhat rozpuštění aminopryskyřice, která není snadno rozpustná v samotné vodě.

Množství aminopryskyřice D, použité v povlakových směsích podle vynálezu, se bude měnit podle povahy filmotvorného polymeru A, například podle jeho molekulové hmotnosti a funkčnosti se zřetelem na sesíťovatelné skupiny; bude se také měnit se zřetelem na použitou hydroxyamidosloučeninu C, zvláště se zřetelem na její hydroxylovou funkčnost. Optimální množství se může snadno stanovit jednoduchou zkouškou, ve většině případech je množství použité aminopryskyřice 5 až 40 % hmotnostních se zřetelem na veškerý filmotvorný materiál obsažený v povlakové směsi podle vynálezu.

Do povlakových směsí podle vynálezu se také mohou vnášet, vedle již shora popsaných složek, jiné sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností, tedy nepolymerní, které mají funkční skupiny schopné reakce s aminopryskyřicí a schopné tudíž vazby s vytvr-

zeným filmem. Jakožto příklady takových sloučenin se uvádějí dioly s nízkou těkavostí, jako jsou 2-ethyl-1,3-hexandiol, nízkomolekulární polypropylenglykoly a nízkomolekulární adukty ethylenoxidu s dvoumocnými nebo trojmocnými alkoholy, jako jsou neopen-tylglykol, bisfenol A, cyklohexandimethanol, glycerin nebo trimethylolpropan. Vhodná množství těchto sloučenin se opět snadno stanoví jednoduchým pokusem, zpravidla se však používá 5 až 40 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost filmotvorného materiálu v povlakové směsi podle vynálezu.

Povlakové směsi podle vynálezu jsou výhodné z mnoha hledisek se zřetelem na známé vodné teplem tvrditelné povlakové směsi. Především, jak již shora uvedeno, začlenění beta-hydroxyalkylamidového derivátu s nízkou molekulovou hmotností avšak s vysokou funkcností do povlakových směsí podle vynálezu umožňuje značné zvýšení celkového obsahu pevných filmotvorných látek v takových povlakových směsích bez zvýšení jejich viskozity do takové míry, že by docházelo k potížím při jejich nanášení, jako v případech, kdy se zvýší obsah hlavního filmotvorného polymeru. Proto se u povlakových směsí podle vynálezu může snadno dosáhnout obsahu pevných látek 60 až 90 % hmotnostních ve srovnání s obsahem pevných podílů 30 až 60 % hmotnostních, což jsou nejvyšší dosahované hodnoty v povlakových směsích známých ze stavu techniky.

Kromě toho přispívá začlenění beta-hydroxyalkylamidu k cennému zlepšení tvrdosti filmů získaných za použití takových povlakových směsí a kromě toho se dosahuje zlepšení přilnavosti takových filmů ke kovovým substrátům, takže se pozoruje celková podpora rázové pevnosti vytvořeného povlaku. Jako třetí přednost povlakových směsí podle vynálezu se uvádí zlepšení odolnosti vytvořeného povlakového filmu proti působení vlhkosti a proti nasáknutí vodou a také zlepšení odolnosti proti postřiku solí.

Vynález objasňují, nikoliv však omezují, dále uváděné příklady, ve kterých jsou díly, poměry a procenta míněny vždy hmotnostně.

Příprava A

N,N,N',N'-Tetrakis-(beta-hydroxyethyl)adipamid

Směs 620 dílů (stechiometrický nadbytek) diethanolaminu a 30 dílů methanolu, ve kterém se rozpustilo 1,5 dílů sodíku, se vnese do baňky vybavené míchadlem, teploměrem, chladičem a vstupem pro dusík. Dávka se zahřívá na 90 °C a za parciálního vakua se odvádí methanol. Pak se do baňky zavádí po dobu dvou hodin 348 dílů dimethyladipátu, teplota se zvýší na minimálně 110 °C v důsledku probíhající exotermní reakce. V zahřívání se pokračuje po dobu dalších jeden

a půl hodin, přičemž stupeň konverze esteru, stanovený titrací reakční směsí N/10 HCl za použití bromkresolové zeleně jakožto indikátoru, je 85 až 90 %. Po ochlazení se ze směsi oddělí voskovitá, bílá, pevná látka. Tato pevná látka se vyčistí krátkým zahříváním v methanolu, ochlazením roztoku v ledu, filtrací a promytím krystalického produktu studeným methanolem. Konečný výtěžek N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)-adipamidu o teplotě tání 125 až 126 °C je 80 až 85 % výtěžku teoretického.

Příprava B

N,N,N',N'-Tetrakis-(beta-hydroxyisopropyl)adipamid]

Opakuje se způsob popsáný v přípravě A, diethanolamin se však nahradí 266 díly diisopropylaminu a použije se 164 dílů dimethyladipátu. Titrace ukazuje konverzi esteru ze 74,6 % a produktem je viskózní kapalina. Tato viskózní kapalina se čistí vedením jejího zředěného roztoku v methanolu H⁺ ionexovou kolonou. Methanol se odstraní odpařením a adipamid se nakonec získá jakožto čirá lehce hnědá, viskózní kapalina.

Příprava C

N,N,N',N'-Tetrakis-(beta-hydroxyethyl)tereftalamid

Postupuje se obecně podle přípravy A za použití 260 dílů diethanolaminu, 140 dílů dimethyltereftalátu a 0,5 dílů sodíku, rozpuštěného v 15 dílech methanolu. Produktem je bílá, pevná látka, která se překrystaluje z horké vody za vzniku hmoty o teplotě tání 176 °C ve výtěžku 85 až 90 % výtěžku teoretického. Identita produktu se stanovuje nukleární magnetickou rezonancí.

Příprava D

N,N,N',N'-Tetrakis-(beta-hydroxyethyl)azelamid

Opakuje se postup popsáný v přípravě A za použití 178 dílů diethanolaminu, 122 dílů dimethylazelátu a roztoku 0,5 dílů sodíku v 15 dílech methanolu. Přidání esteru do aminu se provádí při teplotě 70 °C v průběhu dvou hodin, načež se v zahřívání pokračuje po dobu dalších dvou hodin za parciálního vakua. Titrací reakční směsí pak zjištěna konverze esteru z 84 až 85 %. Produkt se rozpustí v methanolu a zbaví se nezreagovaného aminu vedením H⁺ ionexovou kolonou. Methanol se pak odstraní za vakua za vzniku slabě žluté, viskózní kapaliny.

Příklad 1

Použití beta-hydroxyalkylamidů pro úpravu cívek

1) Příprava polymerního latexu

Připraví se latex kopolymeru obsahujícího metakrylát/butylakrylát/hydroxypropylmetakrylát/N-butoxymethylakrylamid/metakrylovou kyselinu v poměru 48/39,5/5/2,5, přičemž tento latex má 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 otvorem pro zavádění složek do vraceného destilátu, se dává:

dávka A

destilovaná voda	315 dílů
methanol	500 dílů

pak se přidá tato směs:

dávka B

methylmetakrylát	27 dílů
butylakrylát	23 dílů
metakrylát methoxypolyethylen-glykol, molekulová hmotnost 2000	
podíl netěkavých látek 92,5 %	19 dílů
azodiisobutyronitril	1 díl

Obsah baňky se zahřívá na teplotu zpětného toku (73 °C) po dobu 30 minut za vzniku očkované disperze polymeru. Ta se pak začne po kapkách zavádět do vraceného destilátu následující směsí:

dávka C

methylmetakrylát	198 dílů
butylakrylát	163 dílů
N-butoxymethylakrylamid	
(60% roztok ve směsi butanolu a xylenu v poměru 3:1)	34 dílů
metakrylát methoxypolyethylen-glykolu o molekulové hmotnosti 2000	
podíl netěkavých látek 92,5 %	16 dílů
hydroxypropylmetakrylát	20,6 dílů
azodiisobutyronitril	6,7 dílů

Dávka C se přidává v průběhu tří hodin. Jakmile je přidávání ukončeno, přidává se stejným způsobem po dobu 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
azodiisobutyronitril	1,3 dílů
hydroxypropylmetakrylát	4,4 dílů

Půl hodiny po ukončení přidávání této dávky D se přidá dávka E sestávající z dalších 0,8 g azodiisobutyronitrilu, rozpuštěného v asi 10 g destilátu vráceného zpětným chladičem. Pokračuje se v zahřívání na teplotu zpětného toku po dobu dalších 30 minut a alkohol se nakonec odstraní destilací, čímž se získá stálý latex o obsahu 51 % pevných látek.

2) Příprava třeného pigmentu

Směs oxidu titaničitýho povlečeného oxidem křemičitým a oxidem hlinitým (400 dílů), s vodou mísitelného hexa-(methoxymethyl)melaminu (50 dílů), kondenzátu 1 molu 1,4-bis-(hydroxymethyl)cyklohexanu s 6 moly ethylenoxidu (25 dílů), hydroxyalkylamidu podle dále uvedené tabulky (25 dílů), vody (60 dílů) a kopolymeru styrenu, 2-ethylhexylakrylátu, metakrylové kyseliny a metakrylátu methoxypolyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 500 ve hmotnostních dílech 21,3/15,4/4,1/59,2/20 dílů netěkavých podílů) se mele v kulovém mlýnu v přítomnosti 1050 dílů steatitových kuliček o 0,645 centimetrů. Po mletí po dobu 24 hodin se získá kapalná pigmentová disperze o velikosti částic menší než 5 mikrometrů, měře-

Hydroxy-alkylamid	Odolnost proti roz-pouštění (počet otěrů MEK)	Zkouška obloukové tvarovky T	Reverzní rázová houževnatost (na pásku) cm/kg	Tvrdost zkoušená tužkou
A	větší než 30	1 T	448	H
B	větší než 30	1 T	560	H
C	větší než 30	1 1/2 T	336 až 448	H
D	větší než 30	1 1/2 T	224 až 336	2 H
E	větší než 30	1 1/2 T	224	H

A = N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)adipamid

B = N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyisopropyl)adipamid

C = N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyisopropyl)tereftalamid

D = N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)tereftalamid

E = hydroxyalkylamid nahrazen stejným hmotnostním dílem 1,4-bis-(hydroxymethyl) (cyklohexan)ethylenoxidového kondenzátu

MEK = methylethylketon

Příklad 2

Použití p-hydroxyalkylamidů v základních nátěrech pro úpravu cívek

no Hegmanovým měřidlem. Pro srovnání se podobným způsobem zpracuje směs, ve které se množství ethylenoxidového kondenzátu zvýší na 50 dílů a hydroxyalkylamid se vypustí.

3) Příprava povlakové směsi

S každým připraveným třeným pigmentem podle odstavce 2) (10 dílů) se smísí dostatečné množství latexu popsaného v odstavci 1) za vzniku směsi obsahující 6,25 dílů latexového polymeru.

Takto získané povlakové směsi se pak každá katalyzuje přidáním 0,13 dílů 50% vodného roztoku p-toluensulfonové kyseliny a nanese se na předem upravené hliníkové panely za použití aplikátorové tyče vinuté drátem nebo drážkované za vzniku suchého filmu o tloušťce 25 mikrometrů.

Filmy se pak vypalují v peci s větrákem, udržované na takové teplotě, aby teplota kovů vzrostla v průběhu minuty na 193 až 199 stupňů Celsia. Při dosažení této teploty se panely vytáhnou a rychle se ochladí ve studené vodě. Filmy se podrobí řadě standardních mechanických zkoušek, jejichž výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

1) Příprava polymerního latexu

Do dvoulitrové baňky vybavené míchadlem, teploměrem, vstupem pro inertní plyn a zpětným chladičem a otvorem pro zavádění složek do vráceného destilátu se dává:

dávka A

destilovaná voda	315 g
methanol	500 g
prekursor stabilizátoru (dále popsáný)	19,5 g

Pak se přidá tato směs:

dávka B

methylethylakrylát	30 g
styren	11 g
butylakrylát	9 g
bis-(4-terc.-butylcyklohexyl)-peroxydikarbonát	0,5 g
azodiisobutyronitril	0,75 g

Obsah baňky se pak zahřívá na teplotu zpětného toku (73 °C) po dobu 30 minut za vzniku očkované disperze polymeru. Tato disperze se pak začne po kapkách přidávat do vraceného destilátu této směsi:

dávka C

methylnmetakrylát	224 g
styren	81,5 g
butylakrylát	67,2 g
N-butoxymethylakrylamid (60% roztok ve směsi butanolu a xylenu v poměru 3 : 1)	44 g
metakrylová kyselina	11 g
prekursor stabilizátoru (dále popsáný)	13 g
bis-(4-tetrabutylcyklohexyl)- peroxydikarbonát	2,1 g
azodiisobutyronitril	5,2 g

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

dávka D

methylnmetakrylát	48,6 g
styren	17,6 g
butylakrylát	14,6 g
N-butoxymethylakrylamid (60% roztok ve směsi butanolu a xylenu v poměru 3 : 1)	11 g
metakrylová kyselina	2,7 g
bis-(4-tetrabutylcyklohexyl)- peroxydikarbonát	0,5 g
azodiisobutyronitril	0,75 g

Půl hodiny po ukončení tohoto přidávání se přidá dávka E tvořená dalšími 0,4 g bis-(4-tetrabutylcyklohexan)peroxydikarbonátu a 0,8 g azodiisobutyronitrilu rozpuštěných v asi 10 g destilátu vraceného ze zpětného chladiče. Zahříváním se pak udržuje na teplotě zpětného toku po dobu dalších 30 minut a rozpouštědlo (195 g) se nakonec odstraní destilací ze získaného stabilního latexu s obsahem pevných látek 49,5 % a s viskozitou 80 mPas.

Disperze polymeru obsahuje 55 % methylnmetakrylátu, 20 % styrenu, 16,5 % butylakrylátu, 6 % N-butoxymethylakrylamidu a 2,5 procent metakrylové kyseliny; má hodnotu teploty přechodu do sklovitého stavu 52 °C. Částice disperzní fáze mají střední velikost 0,36 mikrometrů. Použitým prekursorem stabilizátoru je v této směsi ester metakrylové kyseliny monomethyletheru polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 2000, připravený působením metakrylylchloridu na hydroxyloučeninu v přítomnosti akceptoru chlo- rovodíku.

2) Příprava směsi pro základní povlak

Směs 19,4 dílů každé z následujících slo-

žek: chromanu strontnatého, kaolinu a oxidu titaničitého se disperguje v kulovém mlýnu v 42 dílech vody za pomoci 1 dílu běžného dispergačního prostředku pro pigment. Do 35,4 dílů vzniklé třené směsi se přidá 64,2 dílů akrylového latexu, popsaného v odstavci 1); ke snížení lesku této směsi pro základní povlak se také vnese 0,4 dílů hrubého křemíku.

Do 18 dílů směsi pro základní povlak se pak přidá 0,5 dílů ve vodě rozpustného melaminformaldehydového kondenzátu („Beetle“ Be 370, ex. B.I.P. Ltd) a 0,5 dílů N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)adipamidu. Směs se katalyzuje přidáním 0,01 dílu p-toluensulfonové kyseliny a pak se nanese na předem upravený hliníkový panel. Film základní nátěrové hmoty se pak vypaluje na nejvyšší teplotu kovu 216 až 224 °C; tloušťka suchého filmu je 5 mikrometrů.

Druhá směs pro základní povlak se připravuje stejným způsobem, vynechá se však beta-hydroxyalkylamid. Nanáší se na hliníkové panely stejným způsobem jako směs shora uvedená.

Obě řady panelů, povlečených základní nátěrovou hmotou, se pak povléknou pigmentovanou vodnou krycí akrylovou nátěrovou směsí, připravenou v podstatě způsobem popsaným v příkladu 1, odstavec 1 až 3, pro případ, kdy třený pigment neobsahuje beta-hydroxyalkylamid. Obě řady panelů se podrobují tvrdým podmínkám vlhkosti jejich umístěním nad vodní lázeň udržovanou na teplotě 60 °C. Panely, u kterých se použilo základní nátěrové hmoty neobsahující beta-hydroxyalkylamid, vykazují značné puchýřkování v průběhu 48 hodin. Panely, u kterých se použilo základní nátěrové hmoty obsahující beta-hydroxyalkylamid, zůstávají prosty puchýřků po dobu 30 dní.

Příklad 3

Modifikace průmyslových vodných vypalovacích povlakových hmot

Běžná, průmyslová, vodná polyesterová vypalovací nátěrová hmota, určená pro nanášení stříkáním, obsahující 80 % hmotnostních polyesteru a 20 % hmotnostních melaminformaldehydového kondenzátu a s poměrem pigment : pojídlo 0,2 : 1, se modifikuje N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)adipamidem v množství 30 dílů amidu na 100 dílů povlakového prostředku. Filmy z této směsi a také filmy z nemodifikované směsi se nastříkají v tloušťce 0,00254 mm na ocel a na fosfátovanou ocel a pak se vypalují po dobu 30 minut při teplotě 150 °C.

Vzniklé povlaky se podrobují řadě standardních zkoušek, jejichž výsledky jsou v následující tabulce.

Druh zkoušky	Prostá ocel Standardní úprava	Modifikovaná úprava	Fosfátovaná ocel Standardní úprava	Modifikovaná úprava
Tvrdost zkoušená tužkou	2H	2H		
20° lesk	49	50		
60° lesk	83	86		
Šrafovaní křížem (přilnavost)	vyhovuje	vyhovuje		
Ohyb o 6,35 mm	vyhovuje	vyhovuje		
Odolnost proti poškrábání 1500 g	vyhovuje	vyhovuje		
Reverzní rázová houževnatost	selhává (168 cm/kg)	vyhovuje (168 cm/kg)		
Odolnost proti acetonu	vyhovuje	vyhovuje		
Odolnost proti vlhkosti	vyhovuje (3 dny)	vyhovuje (3 dny)	vyhovuje (6 dní)	vyhovuje (8 dní)
Odolnost proti postříku soli	selhává (za 1 den)	selhává (za 1 den)	vyhovuje (1 den)	vyhovuje (6 dní)
Nasakování vody	vyhovuje (10 dní)	vyhovuje (10 dní)	vyhovuje (10 dní)	vyhovuje (10 dní)
Viskozita při nanášení	58 s BS/B4	56 s BS/B4		
Obsah pevných látek při nanášení	29,4 %	34,6 %		

Opakování uvedeného procesu a zkoušek za použití N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyisopropyl)adipamidu místo beta-hydroxyethylhomologu poskytuje podobné výsledky.

Příklad 4

Dvě bílé, vodné, průmyslové povlakové hmoty, vhodné pro nanášení stříkáním se připraví za poměru pigment : pojidlo 1 : 1. Použitými pojidlovými směsmi jsou a) směs běžného polyesteru s N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)adipamidem v poměru 80 : 20 a b) směs běžného polyesteru, běžného

ve vodě rozpustného melaminformaldehydového kondenzátu a N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)adipamidu v poměru 80 : 30 : 20.

Povlaky se nanášejí nastříkáním na panely oceli a na panely fosfátované oceli za vzniku filmu o tloušťce 0,00254 mm. Filmy získané za použití pojidla a) se vypalují po dobu 30 minut při teplotě 150 °C a filmy získané za použití pojidla b) se vypalují po dobu 30 minut při teplotě 170 °C. Povlečené panely se pak nechají stárnout po dobu 4 dnů a pak se podrobují řadě zkoušek, jejichž výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Druh zkoušky	Prostá ocel Pojidlo (a)	Pojidlo (b)	Fosfátovaná ocel Pojidlo (a)	Pojidlo (b)
Tvrdost zkoušená tužkou	B	2H		
20° lesk	58	35		
60° lesk	96	81		
Šrafování křížem (přilnavost)	vyhovuje	vyhovuje		
Odolnost proti poškrábání 2000 g	selhává	vyhovuje		
Reverzní rázová houževnatost	vyhovuje (168 cm/kg)	vyhovuje (168 cm/kg)		
Odolnost proti acetonu	selhává	vyhovuje		
Odolnost proti vlhkosti	vyhovuje (1 den)	vyhovuje (1 den)	vyhovuje (1 den)	vyhovuje (3 dny)
Odolnost proti postřiku solí	selhává (za 1 den)	selhává (za 1 den)	selhává (za 1 den)	vyhovuje (2 dny)
Nasakování vody	vyhovuje (3 dny)	vyhovuje (10 dní)	vyhovuje (3 dny)	vyhovuje (10 dní)
Ohyb o 6,35 mm	vyhovuje	selhává		

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Teplem tvrditelná povlaková směs vyznačená tím, že obsahuje

A) sesítlitelný filmotvorný polymer, volený ze souboru zahrnujícího

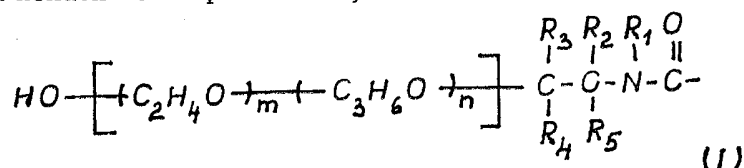
I) akrylové pryskyřice odvozené převážně od jednoho nebo od několika alkylesterů kyseliny akrylové nebo kyseliny metakrylové, popřípadě spolu s jinými nenasyčenými monomery a zahrnujícího dále

II) polyesterové nebo alkydové pryskyřice, které jsou kondenzačním produktem jed-

ného nebo několika vícemocných alkoholů a jedné nebo několika vícesytných kyselin popřípadě s přísadou složek dodávajících zbytky mastných kyselin, odvozených od přírodních olejů,

B) vodní prostředí, ve kterém je filmotvorný polymer rozpuštěn nebo trvale dispergován,

C) hydroxysloučeninu, která je rozpustná ve vodném prostředí a která obsahuje v molekule alespoň jednu skupinu obecného vzorce I



kde znamená

m a n na sobě nezávisle nulu nebo celé číslo 1 až 10,

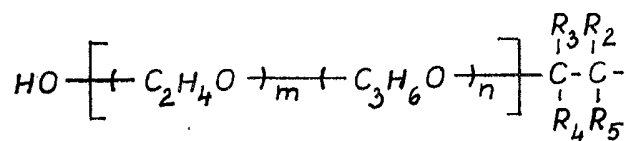
R₁ atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku,

R₂ a R₃ buď jednotlivě každý atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, nebo dohromady vytvářejí část cykloal-

kýlenové nebo alkylem substituované cykloalkýlenové skupiny vázící hydroxylovou skupinu a atom dusíku,

R₄ a R₅ každý atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, za podmínky, že v případě, kdy sloučenina obsahuje v molekule pouze jednu skupinu shora uvedeného obecného vzorce I, znamená

R₁ skupinu obecného vzorce

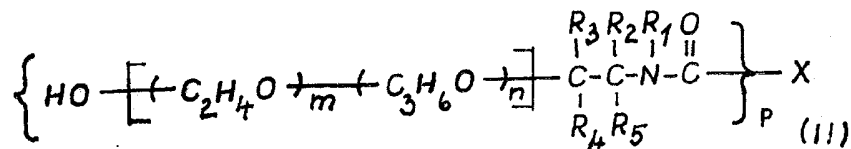


D) melaminformaldehydový kondenzát, který je slučitelný se složkou A a C a popřípadě

E) adiční produkt ethylenoxidu a vícemocného alkoholu o nízké molekulové hmotnosti, přičemž složka C) je obsažena v množství hmotnostně 1 až 20 % v případě, kdy polymerem A) je akrylová pryskyřice a v množství hmotnostně 1 až 40 % v případě, kdy polymerem A) je polyesterová nebo alkydová pryskyřice, vždy vztaženo na celkovou hmot-

nost polymeru A) plus kondenzátu D), kondenzát D) je obsažen v množství hmotnostně 5 až 40 %, vztaženo na celkovou hmotnost filmotvorného materiálu ve směsi a případně přítomná složka E) je obsažena v množství 5 až 40 % vztaženo na celkovou hmotnost filmotvorného materiálu ve směsi.

2. Teplem tvrditelná povlaková směs podle bodu 1 vyznačená tím, že jako hydroxyamidosloučenina obsahuje sloučeninu obecného vzorce II



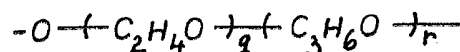
kde

m, n, R₁ až R₅ mají v bodu 1 uvedený význam a kde znamená

p celé číslo 1 až 4 a

X atom vodíku nebo skupinu mocenství p, vybranou ze souboru zahrnujícího uhlovo-

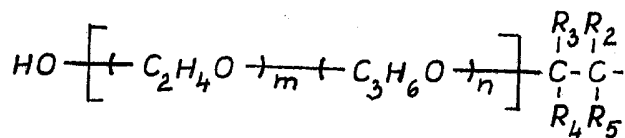
díkové řetězce s 1 až 10 atomy uhlíku, aromatické jádro a skupiny obecného vzorce



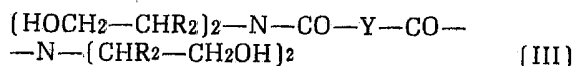
kde znamená

q a r na sobě nezávisle nulu nebo celé číslo 1 až 6 za podmínky, že suma (q+r) není větší než 6 a že oba symboly neznamená-

nají nulu, a dále za podmínky, že v případě, kdy p znamená číslo 1, neznámá R₁ skupinu obecného vzorce



3. Teplem tvrditelná povlaková směs podle bodu 1 vyznačená tím, že obsahuje jako hydroxyamidosloučeninu obecného vzorce III.



kde znamená

R₂ atom vodíku nebo methylovou skupinu

a

Y dvoumocný nasycený uhlovodíkový řetězec obsahující 1 až 10 atomů uhlíku nebo benzenové jádro.

4. Teplem tvrditelná povlaková směs podle bodu 1 vyznačená tím, že hydroxyamidosloučenina je vybrána ze souboru zahrnujícího

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyisopropyl)adipamid,

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)tereftalamid,

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyisopropyl)tereftalamid a

N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)azelamid.

5. Teplem tvrditelná povlaková směs podle bodu 1 vyznačená tím, že obsahuje jako hydroxyamidosloučeninu N,N,N',N'-tetrakis-(beta-hydroxyethyl)adipamid.