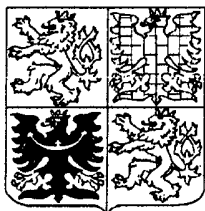


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 06.06.96
(32) 08.06.95
(31) 95/19520854
(33) DE
(40) 11.12.96

(21) 1651-96

(13) A3

6(51)

C 08 G 59/14
B 01 F 17/52
C 09 D 163/00
C 08 L 63/00
C 09 D 5/08
C 08 J 3/03

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt, DE;

(72) Pfeil Armin, Kaufering, DE;
DREISCHHOFF Dieter, Wiesbaden, DE;
Godau Claus Ing., Kiedrich, DE;

(54) **Samoemulgující vodné disperse epoxidových
pryskyřic**

(57) Samoemulgující epoxidové pryskyřice (A) jsou vyrobiteľné z hmotnostních podílů (A-1) 50 až 95 % jedné nebo několika epoxidových sloučenin s alespoň dvěma epoxidovými skupinami pro molekulu a obsahem epoxidových skupin 300 až 11 200 mmol/kg, (A-2) 5 až 50 % aromatického polyolu, (A-3) 0 až 25 % modifikujících sloučenin s alespoň dvěma epoxid-reaktivními skupinami, (A-4) 5 až 25 % jako emulgátoru působícího kondenzačního produktu z (A-4-a) alifatického polyolu s hmotnostním středem molární hmotností M_w 200 až 20 000 g/mol a (A-4-b) epoxidové sloučeniny s alespoň dvěma epoxidovými sloučeninami pro molekulu a s obsahem epoxidových skupin 500 až 10 000 mmol/kg, přičemž poměr počtu hydroxylových skupin k počtu epoxidových skupin činí 1:2 až 1:10 a obsah epoxidových skupin těchto kondenzačních produktů (A-4) je v rozmezí 100 až 6 700 mmol/kg.

PV 1057-96

č.j.	0 4 1 8 0 8
00Š10	
06. VI. 96	
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

Samoemulgující vodné disperse epoxidových pryskyřic

Oblast techniky

Vynález se týká nových samoemulgujících epoxidových pryskyřic a z nich vyrobených stabilních vodných dispersí epoxidových pryskyřic.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že se stabilní vodné disperse umělých pryskyřic vyrobí tak, že se odpovídající monomery nebo oligomery emulgují ve vodném mediu za použití vhodných pomocných činidel (emulgátorů) a potom se provede polymerační reakce. Tímto způsobem se dají vyrobit například vodné disperse akrylátových pryskyřic emulsní polymerací. U kondensátů, jako jsou epoxidové pryskyřice, které jsou emulsní polymerací vyrobitelné pouze obtížně nebo vůbec ne, se však musí vodné disperse vyrobit tak, že se nejprve syntetisuje pryskyřice a tato se potom disperguje ve vodě. Takovéto sekundární disperse vyžadují větší množství emulgátorů, usazují se již během krátké doby a vykazují také všeobecně špatné filmotvorné vlastnosti.

V EP-A 0 051 483 jsou nárokovány disperse epoxidových pryskyřic ze samoemulgujících epoxidových pryskyřic, které obsahují jako reaktivní zředňovací polyalkylenglykol-glycidylether a popřípadě ještě monoeoxid. Jako maximální velikost částic je uváděna asi 3 μm . Filmy, které jsou vyrobené z těchto dispersí a vhodných tužidel, mají vzhledem

k obsahu relativně reaktivních polyalkylenglykol-glycidyletherů a popřípadě monoepoxidů, které působí jako přerušovače řetězce, poměrně měkký povrch, což omezuje použitelnost popsaných epoxidových dispersí.

V US-A 4 423 201 je popsána výroba samoemulgující epoxidové pryskyřice z diglycidyletherů aromatických polyolů, aromatických polyolů a reakčních produktů alifatických polyetherglykolů s dlouhým řetězcem s diisokyanáty a aromatickými polyoly. Dispergace těchto pryskyřic ve vodě je však možná pouze za pomoci velikých množství organických rozpouštědel a také jsou dosažené velikosti částic poměrně vysoké. Ovlaky, zhotovené omocí těchto dispersí epoxidových pryskyřic jsou proto relativně měkké.

V patentovém spise EP-B 0 272 595 jsou již navržené vodné disperse na bázi speciálních samoemulgujících epoxidových pryskyřic, které mají dobrou stabilitu při skladování při současně nízkém obsahu organických rozpouštědel a dosahuje se s nimi ovlaků s dobrými vlastnostmi povrchu. Ovlaky, vyrobené pomocí těchto dispersí, mají však po delší době sklon ke zkřehnutí, čímž jsou negativně ovlivněny technologické vlastnosti, jako je například elasticita nebo ochranný účinek proti korozi.

V EP-A 0 530 602 jsou popsány zlepšené varianty (na bázi flexibilisovaných epoxidových pryskyřic) systému 1, které se výborně hodí pro vodné potahy pro ochranu proti korozi a mohou se vyrobit prakticky nebo zcela bez rozpouštědel. Nevýhodou těchto dispersí je jejich nepatrná stříhová stabilita, neboť se zde jedná o cizí látkou emulgované systémy.

Pro oba výše uvedené systémy se získává speciální emulgátor kondensací alifatického polyolu se střední číselnou molekulovou hmotností M_n 200 až 20 000 g/mol s epoxidovou sloučeninou s alespoň dvěma epoxidovými skupinami pro molekulu a s obsahem epoxidových skupin 10 000 až 500 mmol/kg ("hmotnost epoxidových ekvivalentů" EV 100 až 2000 g/mol) , přičemž poměr počtu hydroxylových skupin k počtu epoxidových skupin je 1 : 0,85 až 1 : 3,5 a obsah epoxidových skupin v tomto kondenzačním produktu je v rozmezí 200 až 2,5 mmol/kg (EV 5000 až 400 000 g/mol) . Synthesa těchto produktů vyžaduje pečlivou kontrolu reakce, jakož i reaktivní katalysátory, jejichž zbytky zůstávají ve vodných dispersích a mohou ovlivnit jejich stabilitu při skladování.

Tento emulgátor se vyskytuje v prvním případě již během syntesy pryskyřice a pravděpodobně se zabudovává z určité části přes reaktivní sekundární hydroxylové skupiny do epoxidové pryskyřice. Je tedy možno mluvit o samoemulgujícím systému. Ve druhém případě se přidává emulgátor po proběhnutí syntesy pryskyřice, to znamená, že se jedná o cizí látkou emulgovaný systém. Tento rozdíl se projevuje především ve stříhové stabilitě, která je ve druhém systému znatelně slabší než v prvním. V obou případech jsou však patrné výhody neionogenní stabilisace, tedy například necitlivost vůči elektrolytům a vysoká stabilita při skladování.

Přídavek rozpouštědel je nutný jednak z provozně technických a jednak z aplikačně technických hledisek. Při fázové inverzi se vyskytující takzvaný "Vasserberg" , to znamená velmi vysoké viskozitní maximum, se musí snižovat pomocí zředujících přísad, zpravidla vhodných rozpouštědel,

nebo flexibilisací pryskyřice, aby se dispergace podařila. Pro systémy, vytvrzující za teploty místnosti, slouží rozpouštědla k tomu jako koalescenční činidla, aby se zaručilo bezchybné zfilmování.

Posledně jmenované disperse, především podle EP-A 0 530 602 mají již podstatně snížený obsah rozpouštědel při podstatně zlepšených aplikačně technických vlastnostech. Vzhledem ke stále více vyžadované minimalisaci těkavých organických komponent (VOC) ve vodných nátěrových prostředcích se ale stále jeví i snížený obsah rozpouštědel jako problematický. Nadto se musí pro flexibilisaci základní pryskyřice používat drahé suroviny, které mohou mít dodatečně negativní účinky na souhrn vlastností.

Především při teplotě místnosti vytvrzované systémy, jako například pro ochranu proti korosi a pro ochranu staveb, které se podrobují nucenému sušení, jsou z hlediska emisí rozpouštědel považovány za obzvláště kritické, neboť zde se nemůže jako ve vypalovacích zařízeních provádět tepelné dodatečné zpracování rozpouštědla.

Dalším zlepšením stávajících systémů by tedy bylo pojivo na bázi dispersí zcela prostých rozpouštědel, které by se mohly používat pro oblast povlaků vytvrzovaných při teplotě místnosti.

Použitá rozpouštědla slouží z aplikačně technického hlediska zpravidla hlavně jako koalescenční činidla, která se po vytvoření filmu pomalu z tohoto filmu odpařují a tím způsobují z hlediska hygieny nebezpečné a nedobré pracovní podmínky, jakož i neřádnou emisi organických součástí do atmosféry. Dodatečně zůstávají nutně zbytky rozpouštědel

v povlaku, což negativně ovlivňuje jeho vlastnosti. Bez takovýchto rozpouštědel se však dosahuje špatné tvorby filmu a špatného rozlivu, což vede k zakaleným a špatně přilnavým filmům.

Patentová přihláška EP-A 43 27 493 popisuje způsob, pomocí kterého je možno vyrobit rozpouštědel zcela prosté disperse. Namísto přídavku rozpouštědla se k základní pryskyřici přidají radikálově polymerovatelné monomery (jako například (meth)akryláty, styren a jeho deriváty, vinyllové sloučeniny a podobně) a disperguje se obvyklým způsobem. Když se získá disperse, iniciuje se emulsní polymerace, čímž se získá rozpouštědel zcela prostá disperse epoxidové pryskyřice s určitým polymerně dispersním podílem. Tyto systémy jsou zajímavé především pro použití za vypalování, neboť vykazují bez přídavku rozpouštědel znamenitý rozliv při vytvrzování kyselinami, melaminovými pryskyřicemi a podobně.

Že reaktivní zředovadla mohou mít pozitivní efekt (snížení viskosity) v konvenčních přípravcích na basi epoxidových pryskyřic a vodou ředitelných kapalných pryskyřicích, je pro odborníky známé. Sotva popsane je však jejich použití v dispersích epoxidových pevných pryskyřic. V patentových spisech US-A 4 315 044, US-A 4 399 242 a US-A 4 608 406 je popsane použití alkylmonoepoxidů s 8 až 80 uhlíkovými atomy v alkyly v neionogenně stabilizovaných dispersích epoxidových pevných pryskyřic pro vytvrzování při teplotě místnosti nebo za horka. Tato reaktivní zředovadla se zde zavádějí do hotové disperse a zlepšují stříhovou stabilitu, mrazovou-rosnou stabilitu, stabilitu při skladování a lesk povlaků, čehož ale může být uspokojivě dosaženo zčásti pouze přídavným použitím glykolů, popřípadě glykol-

etherů.

Není zde uvedena naproti tomu funkce reaktivního zředovadla jako koalescenčního činidla, především není uvažováno, že by byl obzvláště výhodný přídavek reaktivního zředovadla před vlastním procesem dispergace.

Dodatečné přimísení látek k hotové, neionogenně stabilizované dispersi pevné pryskyřice, je především při vysokých hmotnostních podílech pevné látky v dispersích, velmi zdlouhavé, neboť se musí navzájem dobře homogenisovat různě viskosní a různě polkární komponenty, což ve velikých mísicích agregátech probíhá pouze neuspokojivě. Kromě toho se tímto způsobem nedosáhne tak vysokého stupně promísení pryskyřice a reaktivního zředovadla, neboť se tyto komponenty vyskytují v oddělených micelách.

Použití reaktivních zředovadel se tedy může provádět proto, aby se řídily aplikačně technické vlastnosti disperse, jako je například snížení minimální filmotvorné teploty, prodloužení doby zpracovatelnosti, zlepšení lesku, stříhové stability a stability vůči cyklům zmrznutí-rosení a cílené ovlivnění tvrdosti a elasticity. Výhoda ve srovnání s použitím organických rozpouštědel spočívá v tom, že se tato reaktivní zředovadla při vytvrzovací reakci zabudovávají do filmu a tím nedochází k nežádoucím emisím organických komponent, což tedy odpovídá požadavkům na nepřítomnost rozpouštědel nebo na jejich přítomnost pouze v nepatrné míře. Přídavek reaktivního zředovadla před procesem dispergace má tu podstatnou výhodu, že se toto za vynaložení nižších nákladů podstatně lépe emulguje než v případě dodatečného přídavku k hotové dispersi, což vede ke zlepšené kvalitě povlaku. V tomto případě se vyskytují reaktivní

zředovadla a základní pryskyřice ve společných micelách, čehož se následujícím zahomogenisováním reaktivního zředovadla nedosáhne. Obsah reaktivního zředovadla je připočítáván k pevné látce pojiva, popřípadě laku.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je dát k dispozici epoxidové pryskyřice a z nich vyrobené samoemulgovatelné disperse, jejichž emulgující komponenta je jednoduše vyrobitelná. Tyto systémy by měly být popřípadě vyrobitelné za obzvláště nízkého použití rozpouštědel, čehož se může dosáhnout pomocí reaktivních zředovadel.

Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu tedy je samoemulgovatelná epoxidová pryskyřice (A) a z ní vyrobená stabilní vodná disperse epoxidové pryskyřice (I), obsahující hmotnostně :

(A) 30 až 90 %, výhodně 40 až 85 % epoxidové pryskyřice, vyrobitelné z hmotnostních podílů

(A-1) 50 až 95 %, výhodně 55 až 85 % jedné nebo několika epoxidových sloučenin s alespoň dvěma epoxidovými skupinami pro molekulu a obsahem epoxidových skupin 300 až 11 200 mmol/kg (epoxidová ekvivalentní hmotnost 90 až 3000 g/mol) ;

(A-2) 5 až 50 %, výhodně 15 až 45 % aromatického polyolu ;

(A-3) 0 až 25 % , výhodně 1 až 10 % modifikujících sloučenin s alespoň dvěma epoxid-reaktivními skupinami ;

(A-4) 5 až 25 % , výhodně 10 až 20 % jako emulgátoru působícího kondensačního produktu z

(A-4-a) výhodně alifatického polyolu s hmotnostním středem molární hmotnosti M_w 200 až 20 000 g/mol a

(A-4-b) epoxidové sloučeniny s alespoň dvěma epoxidovými sloučeninami pro molekulu a s obsahem epoxidových skupin 500 až 10 000 mmol/kg (epoxidová ekvivalentní hmotnost 100 až 2000 g/mol) ;

příčemž poměr počtu hydroxylových skupin k počtu epoxidových skupin činí 1 : 2 až 1 : 10 , výhodně 1 : 4 až 1 : 8 a obsah epoxidových skupin těchto kondensačních produktů je v rozmezí 100 až 6 700 mmol/kg (epoxidová ekvivalentní hmotnost 150 až 8000 g/mol), výhodně v rozmezí 1000 až 4000 mmol/kg (epoxidová ekvivalentní hmotnost 250 až 1000 g/mol) ;

(B) 0 až 20 % , výhodně 1 až 15 % tensidu, výhodně neionogenního tensidu ;

(C) 0 až 20 % , výhodně 1 až 15 % reaktivního zředova-
la, zvoleného z jedné nebo několika sloučenin ze skupiny zahrnující

(C-1) nízkomolekulární, kapalné epoxysfunkční slouče-

niny a

(C-2) polymery z ethylenicky nenasycených, jinak inertních nebo popřípadě funkčních monomerů, schopných radikálové polymerace, popřípadě kopolymerace ;

(D) 0 až 25 % , výhodně 1 až 20 % inertního organického rozpouštědla a

(E) 5 až 70 % , výhodně 10 až 60 % vody ,

přičemž suma hmotnostních podílů činí 100 % .

Epoxidové pryskyřice (A) , které jsou modifikované emulgujícími sloučeninami typu (A-4) , mohou mít podle předloženého vynálezu obsah epoxidových skupin 50 až 2 500 mmol/kg (epoxidová ekvivalentní hmotnost EV 400 až 20 000 g/mol) , pro při teplotě místnosti vytvrzované systémy výhodně 1000 až 2 500 mmol/kg (epoxidová ekvivalentní hmotnost 400 až 1000 g/mol) , zatímco pro vytvrzování za tepla, které probíhá přes sekundární hydroxylové skupiny pryskyřice, se usiluje výhodně o obsah epoxidových skupin pod 1700 mmol/kg (epoxidová ekvivalentní hmotnost nad 600 g/mol) .

Emulgátory typu (A-4) jsou o sobě známé a nejsou tedy předmětem předloženého vynálezu (viz DE-A 43 10 198, US-A 4 419 467 , EP-A 0 493 916) . Naproti tomu není jejich použití jako do pryskyřice zabudovaných emulgátorů ještě popsáno a proto jsou disperse epoxidových pryskyřic, spočívající na takovýchto pryskyřicích, nové. Proto je použití sloučenin (A-4) jako zabudovaných emulgátorů a na tom za-

ložené disperse epoxidových pryskyřic rovněž předmětem předloženého vynálezu.

Vynález se dále týká způsobu výroby vodných dispersí epoxidových pryskyřic (I) , jehož podstata spočívá v tom, že se nejprve vyrobí emulgující komponenta a nato epoxidová pryskyřice (A) kondensací komponent (A-1) , (A-2) a popřípadě (A-3) s (A-4) při zvýšené teplotě a za přítomnosti katalysátorů kondensace, potom se za nižší teploty přidá zředovací činidlo (C-1) , potom se popřípadě zahomogenisuje dodatečné dispergační činidlo (B) a popřípadě rozpouštědlo (D) a konečně se získá vodná disperse děleným nadávkováním vody (E) .

Předmětem předloženého vynálezu je dále způsob výroby vodné disperse epoxid-polyakrylátu (I) , jehož podstata spočívá v tom, že se nejprve vyrobí emulgující komponenta a nato epoxidová pryskyřice (A) kondensací komponent (A-1) , (A-2) a popřípadě (A-3) s (A-4) při zvýšené teplotě a za přítomnosti katalysátorů kondensace jak je popsáno výše, potom se za nižší teploty přidá alespoň část množství zředovacího činidla (C) a popřípadě částečně proběhne reakce monomerů (C-2) s epoxidovou pryskyřicí (A) , potom se vhomogenisuje popřípadě dispergační činidlo (B) a popřípadě rozpouštědlo (D) a vodná disperse se získá děleným nadávkováním vody, načež se pomocí vhodného iniciátorového systému a popřípadě za přídavku zbytku zředovacího činidla (C) při vhodné teplotě polymerují monomery (C-2) postupem emulsní polymerace a tím se získá polymerní disperse. Popřípadě použitá dílčí množství zředovacího činidla mohou být různého složení se zřetelem na množství a typ součástí (C-1) a (C-2) .

Hmotnostní poměr epoxidové pryskyřice (A) ku addičním polymerům z monomerů (C-2) je v rozmezí 100 : 1 až 20 : 80 , výhodně v rozmezí 100 : 10 až 50 : 50 . Při tom obsahuje polymer z monomerů (C-2) popřípadě glycidylové skupiny obsahující monomery, výhodně ve hmotnostním podílu 2,5 až 25 % . Hmotnostní podíl reaktivního zředňovačla (C-1) může být až 25 % , vztaženo na sumu hmotností polymerů (A) a (C-2) . Hmotnostní podíl optionálního dispergačního činidla (B) se vztahuje na veškeré ne ve vodě rozpustné součásti disperze, to znamená na epoxidovou pryskyřici (A) , polymer (C-2) a reaktivní zředňovačlo (C-1) a je v rozmezí 0 až 25 % , výhodně v rozmezí 0 až 10 % , obzvláště výhodně ale 0 % . Hmotnostní podíl pevné látky disperze podle předloženého vynálezu je v rozmezí 30 až 90 % , výhodně ale 55 až 75 % , přičemž disperze může obsahovat až 10 % rozpouštědla.

Dále jsou předmětem předloženého vynálezu vodné potahové prostředky na basi dispersí podle předloženého vynálezu, obsahující hmotnostně

- (I) 40 až 90 % , výhodně 50 až 85 % disperze epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu ,
- (II) 10 až 60 % , výhodně 15 až 55 % vodného vytvrzovacího činidla, které je vhodné pro vytvrzování při teplotě místnosti, při zvýšené teplotě (forsírované sušení) nebo za vypalovacích podmínek, a popřípadě
- (III) 0 až 40 % , výhodně 5 až 35 % obvyklých additiv, plnidel, pigmentů a katalysátorů.

Pojivo podle předloženého vynálezu se vyrobí smísením této disperse s vhodným vytvrzovacím činidlem (II) a popřípadě následným přidáním přísad (III), pro odborníky známých.

U epoxidových sloučenin (A-1) a (A-4-b) se jedná o polyepoxydy s v průměru alespoň dvěma epoxidovými skupinami pro molekulu. Tyto epoxidové sloučeniny mohou při tom být jak nasycené, tak také nenasycené, jakož i alifatické, cykloalifatické, aromatické a/nebo heterocyklické a mohou mít také hydroxylové skupiny a polyetherové jednotky. Mohou obsahovat také takové substituenty a/nebo funkční skupiny, které za podmínek mísení nebo reakčních podmínek nezpůsobují žádné rušivé vedlejší reakce, například alkylové nebo arylové substituenty, etherové skupiny a podobně.

Výhodně se při tom jedná o polyglycidylethery na bázi vícemocných, výhodně dvojmocných alkoholů, fenolů, hydrogenačních produktů těchto fenolů a/nebo novolaků (reakční produkty jednomocných nebo vícemocných fenolů s aldehydy, obzvláště s formaldehydem, za přítomnosti kyselých katalysátorů). Při jedné variantě se k výhodným dvojmocným hydroxylovým sloučeninám přimísí trojmocné a výšefunkční hydroxylové sloučeniny, takže střední epoxidová funkcionalita komponent (A-1), popřípadě (A-4-b) je vyšší než 2. Obsah epoxidových skupin v těchto epoxidových sloučeninách je výhodně v rozmezí 500 až 10 000 mmol/kg (epoxidová ekvivalentní hmotnost 100 až 2000 g/mol), obzvláště v rozmezí 2 800 až 10 000 (epoxidová ekvivalentní hmotnost 100 až 350 g/mol).

Jako vícemocné fenoly je možno například jmenovat

resorcin, hydrochinon, 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propan (bisfenol A) , dihydroxydifenylnmethan (bisfenol F , popřípadě směsi isomerů), tetrabrombisfenol A , 4,4'-dihydroxydifenylcyklohexan, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldifenylpropan , 4,4'-dihydroxydifenyl , 4,4'-dihydroxybenzofenon, bis-(4-hydroxyfenyl)-1,1-ethan , 2,2-bis-[4-(2-hydroxypropoxy)-fenyl]-propan , bis-(4-hydroxyfenyl)-1,1-isobutan, bis-(4-hydroxy-terc.-butylfenyl)-2,2-propan , bis-(2-hydroxynaftyl)-methan , 1,5-dihydroxynaftalen , tris-(4-hydroxyfenyl)-methan , bis-(4-hydroxyfenyl)-ether , bis-(4-hydroxyfenyl)-sulfon , jakož i produkty halogenace a hydrogenace výše uvedených sloučenin. Jako obzvláště výhodný je možno uvést bisfenol A .

Jako příklady vícemocných alkoholů je možno uvést ethylenglykol , diethylenglykol , triethylenglykol , polyethylenglykoly ($n = 1$ až 35) , 1,2-propylenglykol , polypropylenglykoly ($n = 1$ až 15) , 1,3-propylenglykol , 1,4-butandiol , 1,5-pentandiol , 1,6-hexandiol , 1,2,6-hexantriol , glycerol , neopentylglykol , 1,4-dimethylolcyklohexan , trimethylolethan , trimethylolpropan , ale také blokové kopolymery ethylenoxidu, propylenoxidu, jakož i ethoxylované a propoxylované bisfenoly, jako je například ropoxylovaný bisfenol A . Při tom jako obzvláště výhodné je možno jmenovat polyethylenglykoly a polypropylenglykoly ($n = 8$ až 10).

Mohou se použít také polyglycidylestery polykarboxylových kyselin, které se získají reakcí epichlorhydrinu nebo podobných epoxidových sloučenin s alifatickými, cykloalifatickými nebo aromatickými polykarboxylovými kyselinami, jako je například kyselina šťavelová, kyselina jantarová, kyselina adipová, kyselina glutarová, kyselina ftalová, ky-

selina tereftalová, kyselina hexahydroftalová, kyselina 2,6-naftalendikarboxylová a dimerisovaná kyselina linolenová, nebo také kyselé polyestery. Jako příklady je možno uvést diglycidylester kyseliny adipové, diglycidylester kyseliny ftalové a diglycidylester kyseliny hexahydroftalové.

Vyčerpávající výčet vhodných eoxidových sloučenin se nachází v příručce "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" od A. M. Paquina, Springer Verlag, Berlin 1958, kapitola IV a "Handbook of Epoxy Resins" od Leea a Nevilla, McGraw-Hill Book Co., kapitola 2. Epoxidové sloučeniny se mohou používat jednotlivě nebo ve směsi.

Jako aromatické polyoly (A-2) přicházejí v úvahu sloučeniny obsahující hydroxylové skupiny, které byly již popsány výše u komponent (A-1) a (A-4-b), tedy vícemocné, výhodně dvojmocné, fenoly, jejich hydrogenační produkty a/nebo novolaky. Jako obzvláště výhodný je také zde možno uvést bisfenol A.

U modifikujících sloučenin (A-3) se jedná o sloučeniny s alespoň dvěma funkčními skupinami, které jsou schopné reakce s epoxidovými skupinami komponenty (A-1) a které se nedají zařadit pod aromatické polyoly (A-2). Jejich použití může být vhodné k tomu, aby se cílenou modifikací nastavily požadované vlastnosti základní pryskyřice (A). Při tom se zde jedná o polyaminy (například ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin a podobně), polyoxyalkylenoxidy s koncovými aminoskupinami (například Jeffamine^R firmy Texaco a Novamine^R), polykarboxylové kyseliny (například kyselina maleinová, kyselina fumarová, kyselina ftalová, kyselina jantarová, dimerní a trimerní mastné kyseliny a podobně a jejich anhydridy,

pokud jsou použitelné) , jakož i alifatické polyoly (například ethylenglykol, propylenglykol, butylenglykol, polyethylenglykol, polypropylenglykol, trimethylolpropan, trimethylolethan, neopentylglykol, glycerol a podobně) . Obzvláště výhodné jsou dimerní mastné kyseliny s obsahem 20 až 50 uhlíkových atomů a Jeffamine^R .

U polyolů komponenty (A-4) se jedná o polyoly, vybrané ze skupiny zahrnující polyakrylát-polyoly, polyester-polyoly, polyether-polyoly, polykarbonát-polyoly a polyurethan-polyoly. Výhodné jsou polyoly s hmotnostně střední molární hmotností (M_w ; gelová permeační chromatografie ; polystyrenový standard) v rozmezí 600 až 12 000 g/mol, obzvláště 4 000 až 10 000 g/mol a s hydroxylovým číslem účelně 6 až 560 mg/g , výhodně 9 až 187 mg/g . Dále jsou výhodné čistě alifatické polyoly. Obzvláště výhodné jsou alifatické polyetherpolyoly s oxyalkylovými stavebními jednotkami, zvolenými ze skupiny zahrnující oxyethylenové a oxypropylenové jednotky a jejich směsi, jakož i polyester-polyoly, které jako diolovou komponentu obsahují alespoň část oligomerních nebo polymerních polyalkylenglykolů, jejichž stavební jednotky jsou zvolené z oxyethylenových a oxypropylenových jednotek. Pokud polyoly neobsahují žádné takového hydrofilní polyalkylenové skupiny, získají tyto potřebnou hydrofilii svým obsahem 10 až 5 000 mmol/kg funkčních skupin, které ve vodě mohou tvořit ionty. Ionické skupiny mohou být kationické nebo anionické povahy, výhodně jsou to anionicky modifikované polyoly.

Anionicky modifikované polyesterpolyoly nebo polyurethanpolyoly se mohou například vyrobit tak, že se část nízkomolekulární diolové nebo polyolové komponenty nahradí diolovou nebo polyolovou komponentou, obsahující kyselinové

skupiny, nebo jinou kyselinové skupiny obsahující komponentou, která dále obsahuje alespoň jednu s kyselinou reagující skupinu. Obzvláště vhodné jsou pro to hydroxykarboxylové kyseliny, jako je například kyselina vinná a kyselina dimethylolpropionová, aminokyseliny, jako je například taurin, lysin a ornithin a hydroxyaminokyseliny, jako je například serin. Anionicky modifikované polyakrylátpolyoly se mohou vyrobit například kopolymerací vhodně zvolených množství alkyl(meth)akrylátů s hydroxyalkyl(meth)akryláty a kyseliny (meth)akrylové. Při tom se množství hydroxyalkyl(meth)akrylátu určuje podle požadovaného hydroxylového čísla a množství kyseliny podle požadovaného obsahu ionických skupin.

Tyto polyoly mají výhodně pouze koncové, primární hydroxylové skupiny. Například je zde možno uvést blokové polymery z ethylenoxidu a propylenoxidu, jakož i polyethylen glykoly, polypropylen glykoly a polybutylen glykoly, přičemž je možno použít také směsi odpovídajících polyalkylen glykolů. Výhodně se používají polyethylen glykoly, popřípadě produkty/směsi s vysokým obsahem polyethylenoxidu.

Dodatečně je možno k samoemulgující epoxidové pryskyřici (A) podle předloženého vynálezu použít také další dispergační činidla (B) anionogenní, kationogenní a výhodně neionogenní povahy. V úvahu přicházejí alkylbenzonsulfonáty, primární a sekundární alkansulfonáty, α -olefinsulfonáty, alkylsulfáty a alkylethersulfáty jako anionogenní tensidy a kvarterní amoniové sloučeniny jako kationogenní tensidy, přičemž ionogenní skupiny nesmějí vzájemně působit s epoxidovými skupinami. Výhodné je ale použití neionogenních tensidů, jako jsou ethoxylované nebo ethoxylované/propoxylované alkoholy, oxoalkoholy, alkylfenoly

(například Arcopal^R firmy Hoechst) , ricinové oleje, estery, glycerolstearáty, mastné kyseliny, mastné aminy, mastné alkoholy, ale také například ethylenoxid-propylenoxidové blokové polymery (jako je Pluronic^R firmy BASF) . Použít se mohou také emulgátory, popsané speciálně pro dispergaci epoxidových pryskyřic, například podle US-A 4 423 201 a US-A 4 446 256 (produkty z polyalkylenglykolů, diisokyanátů a bisfenolů) , EP-A 0 497 404 (produkty z alkoxyalkylenglykolů, anhydridů a alkylenoxidů, epoxyalkoholů nebo diglycidyletherů) , WO-A 91/10695 (produkty z polyglycidyletherů, bifunkčních sloučenin a alkoxyalkylenglykolů) , EP-A 0 109 173 (produkty z polyoxyalkylenpolyaminů a epoxidových pryskyřic) a DE-A 41 36 943 (produkty z polyalkylenglykolů s diisokyanáty a polyepoxidy).

Jako komponenty (C-1) , nízkomolekulární kapalně epoxyfunkční sloučeniny, je možno jmenovat monoglycidylethery a diglycidylethery, které jsou mimo jiné známé jako reaktivní zředovadla, například p-terc.-butylfenylglycidylether , n-butylglycidylether , fenylglycidylether , o-kresylglycidylether , butandiol diglycidylether , hexandiol diglycidylether , neopentylglykoldiglycidylether , dimethylolcyklohexandiglycidylether , 2-ethylhexylglycidylether , vyšší alkylglycidylethery a podobně (například reaktivní zředovadla serie Grilonit^R RV firmy Ems , Epodil^R firmy Anchor nebo Eurepox^R RV firmy Schering) , glycidylester kyseliny versatikové (Cadura^R E 10 firmy Shell) , kapalně polyoxyalkylenglykoldiglycidylethery (například Beckopox^R EP 075 firmy Hoechst) , přičemž jejich molekulová hmotnost je nižší než 1000 g/mol , ale také kapalně epoxidové pryskyřice, jako je například bisfenol-A-diglycidylether a bisfenol-F-diglycidylether. Komponenta (C-1) je v následujícím pro jednoduchost nazývána reaktivní zředovadlo.

Výhodná reaktivní zředovadla jsou hexandioldiglycidylether a p-terc.-butylfenylglycidylether.

Jako monomery (C-2) přicházejí v úvahu veškeré ethylenicky nenasycené sloučeniny, které jsou schopné radikálové polymerace ve vodné emulsi a nepůsobí na sebe vzájemně nežádoucím způsobem při teplotě místnosti s používanou dispersí epoxidové pryskyřice. K těmto je možno počítat kyselinu akrylovou, kyselinu methakrylovou a vyšší alkakrylové kyseliny, jakož i jejich alkylestery (alkyl(meth)akryláty s 1 až 18 uhlíkovými atomy v alkylu, například methylakrylát a methylmethakrylát, ethylakrylát a ethylmethakrylát, n-propylakrylát, isopropylakrylát, n-propylmethakrylát a isopropylmethakrylát, n-, iso- a terc.-butylakrylát, n- a terc.-butylmethakrylát, 2-ethylhexylakrylát a 2-ethylhexylmethakrylát, 4-terc.-butylcyklohexylakrylát, isobornylakrylát a isobornylmethakrylát a podobně) a deriváty (například akrylonitril), ale také vinylderiváty (například styren, α -methylstyren, vinyltolueny, vinylacetát, vinylchlorid, vinylidenchlorid, N-vinylpyrrolidon a podobně) a α,β -nenasycené karboxylové kyseliny, jako je kyselina maleinová, kyselina fumarová, kyselina itakonová a podobně, jakož i jejich deriváty, ale též alkeny, jako je například isopren a butadien. Monomery mohou také obsahovat funkční skupiny, které participují při později prováděné vytvrzovací reakci. Zde jsou vhodné například speciální glycidylfunkční monomery (například glycidylmethakrylát, glycidylakrylát). Konečně mohou být přítomné také vícefunkční monomery, například 1,6-hexandiolakrylát a divinylbenzen.

Do dispersí se mohou popřípadě také přidávat rozpouštědla (D). Jako organická rozpouštědla zde přicházejí obzvláště v úvahu glykoly, monoethery, diethery, monoestery

a diestery glykolů s alkoholy a kyselinami, alifatické alkoholy s popřípadě rozvětvenými alkylovými zbytky s 1 až 12 uhlíkovými atomy, cykloalifatické a aralifatické alkoholy, jakož i estery a ketony, přičemž tato rozpouštědla se mohou přidávat jednotlivě nebo ve směsi. Jako příklady je možno uvést ethylenglykol, ethylenglykolmonomethylether, ethylenglykoldimethylether, butylglykol, methoxypropanol, ethoxypropanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, butanol, cyklohexanol, benzylalkohol, ethylester kyseliny octové, aceton nebo methylisobutylketon, ale mohou se použít také aromáty, jako je například toluen nebo xylen. Výhodná rozpouštědla jsou butylglykol, methoxypropanol, methoxybutanol, isopropoxypropanol, ethoxypropanol, dipropylenglykoldimethylether, 2-propanol a benzylalkohol.

Jako tužidla (II) pro epoxidové pryskyřice (I) podle předloženého vynálezu je možno použít pro tento účel známých tužidel, popřípadě vytvrzujících sloučenin (epoxidová tužidla), jako jsou basická tužidla (aminová tužidla), například polyaminy, Mannichovy base, addukty aminů na polymery jako polyepoxidy a polyamidoaminy.

Vytvrzování dispersí epoxidových pryskyřic (I) podle předloženého vynálezu je dále možné pomocí takzvaných latentních tužidel, to znamená sloučenin, které rozvíjejí svůj zesíťující účinek na epoxidové sloučeniny teprve při zvýšené teplotě, například v rozmezí 60 až 250 °C. Jako příklady takovýchto tužidel je možno uvést močovinu, dikyandiamid, imidazol, guanidin, hydrazid a deriváty těchto uvedených sloučenin. Použitelné jsou ale také například melaminové pryskyřice nebo kyselá tužidla. Výhodně se z těchto latentních tužidel používá dikyandiamid.

Příklady basických tužidel, obzvláště pro výhodné vytvrzování při teplotě místnosti a/nebo nižších teplotách (aminová tužidla za studena) , která se používají všeobecně v ekvivalentních poměrech ekvivalentu epoxidu k ekvivalentu aminového dusíku 1 : 0,75 až 2,0 , jsou polyalkylenaminy, jako je diethylentriamin, triethylentriamin, tetraethylen-pentamin, pentaethylenhexamin a podobně, dále 2,2,4-tri-methylhexamethylendiamin, 2,4,4-trimethylhexamethylendiamin, bis-(3-aminopropyl)-amin , 1,4-bis-(3-aminopropyl)-piperazin , N,N-bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin , neopentandiamin , 2-methyl-1,5-pentandiamin , 1,3-diaminopentan , hexamethylendiamin a podobně, jakož i cykloalifatické aminy, jako je 1,2-diaminocyklohexan , 1,3-diaminocyklohexan , 1,4-diamino-3,6-diethylcyklohexan , 1,2-diamino-4-ethylcyklohexan , 1-cyklohexyl-3,4-diaminocyklohexan , isoforondiamin a jejich reakční produkty , 4,4'-diaminocyklohexylmethan , 4,4'-diaminocyklohexylpropan , 2,2-bis-(4-aminocyklohexyl)-methan , 2,2-bis-(4-aminocyklohexyl)-propan , 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethan , 3-amino-1-cyklohexyl-aminopropan , 1,3-bis-(aminomethyl)-cyklohexan a 1,4-bis-(aminomethyl)-cyklohexan .

Jako aralifatické aminy se použijí obzvláště takové, u kterých jsou přítomné alifatické aminoskupiny, například meta-xylendiamin a para-xylendiamin a/nebo jejich hydrogenační produkty.

Uvedené aminy se mohou používat samotné nebo jako směsi.

Vhodné Mannichovy base se vyrobí kondensací polyaminů, výhodně diethylentriaminu, triethylentetraminu, isoforondiaminu , 2,2,4-trimethylhexamethylendiaminu ,

2,4,4-trimethylhexamethyldiaminu , 1,3-bis-(aminomethyl)-cyklohexanu , 1,4-bis-(aminomethyl)-cyklohexanu a obzvláště m-xylyldiaminu a p-xylyldiaminu, s aldehydy, výhodně formaldehydem a jednomocnými nebo vícemocnými fenoly s alespoň jedním na aldehyd reaktivním místě v jádře, jako jsou například různé kresoly a xylenoly , p-terc.-butyl-fenol, resorcin , 4,4'-dihydroxydifenylmethan , 4,4'-dihydroxydifenyl-2,2-propan , výhodně ale fenolem.

Jako addukty amin-epoxid přicházejí v úvahu například reakční produkty polyaminů, jako je například ethyldiamin, propyldiamin, hexamethyldiamin, 2,2,4-trimethylhexamethyldiamin , 2,4,4-trimethylhexamethyldiamin , meta-xylyldiamin a/nebo bis-(aminomethyl)-cyklohexan s koncovými monoepoxidy a polyepoxidy, jako je například propylenoxid , hexenoxid a cyklohexenoxid, nebo s glycidylethery, jako je fenylglycidylether , terc.-butylglycidylether, ethylhexylglycidylether, butylglycidylether nebo s glycidylestery, jako je glycidylester kyseliny versatikové, dodávaný firmou Shell, Cadura^R E 10 , nebo s polyglycidylethery a polyglycidylestery, uváděnými u (A-1) .

Polyamidoaminy, které se mohou používat pro vytvrzování dispersí epoxidových pryskyřic podle předloženého vynálezu, se vyrobí například reakcí polyaminů s monokarboxylovými nebo polykarboxylovými kyselinami, například s dimerisovanými mastnými kyselinami.

Výhodně se jako aminová tužidla použijí vedle výše uvedených polyaminů ve vodě rozpustné polyoxyalkyldiaminy a polyoxyethylenpolyaminy s číselným středem molární hmotnosti 100 až 2000 g/mol , například produkty, dodávané firmou Texaco pod označením Jeffamine^R, jakož i ve vodě

lehce dispergovatelná tužidla, která jsou popsána v DE-B 23 32 177 a v EP-B 0 000 605 , tedy například modifikované amin-addukty.

Pro dosažení rychlejšího a/nebo úplnějšího vytvrzení se mohou povlaky, získané z dispersí epoxidové pryskyřice podle předloženého vynálezu s uvedenými aminovými tužidly také zahřát po dobu 15 až 120 minut na teplotu v rozmezí 50 až 120 °C (takzvané forsírované sušení).

Jako tužidla pro vytvrzování za tepla jsou vhodné ve vodě rozpustné nebo s vodou mísitelné polykarboxylové kyseliny. Jako příklady takovýchto polykarboxylových kyselin je možno uvést kyselinu cyklopentantetrakarboxylovou , kyselinu cyklobutantetrakarboxylovou , kyselinu 1,2,3,4-tetrabutankarboxylovou, kyselinu vinnou, kyselinu malonovou, kyselinu jablečnou, kyselinu citronovou, kyselinu akonitovou a podobně.

Dále jsou vhodné anhydridy nebo kyselé estery těchto kyselin s vícemocnými alkoholy se 2 až 12 uhlíkovými atomy, výhodně se 2 až 6 uhlíkovými atomy, jako je například neopentylglykol, glycerol, trimethylolethan nebo trimethylolpropan, s alkandiolů a jejich oligomery, které popřípadě obsahují jeden nebo několik etherových můstků, jako je ethylenglykol, propandiolů a butandiolů, přičemž estery vždy mají alespoň dvě volné karboxylové skupiny.

Jako tužidla na bázi polykarboxylových kyselin je také možné použít kyselé estery se dvěma nebo více karboxylovými skupinami takových karboxylových kyselin, jako je například kyselina pyromellitová, kyselina mellitová, kyselina ftalová, kyselina endomethylen-tetrahydroftalová, kyselina endo-

methylenhexahydroftalová, kyselina maleinová a kyselina fumarová, popřípadě jejich anhydridy pokud tyto existují, s vicemocnými alkoholy, například výše uvedenými, pokud tyto kyselé estery mají dostatečnou rozpustnost ve vodě, popřípadě ředitelnost vodou.

Rovněž tak se dají použít vhodné kyselé hydrofilní polyestery, například vicemocných kyselin, s uvedenými vicemocnými alkoholy. Jako tužidla se dají také použít reakční produkty uvedených anhydridů kyselin nebo kyselin s polyaminofunkčními sloučeninami, jako jsou například polyaminy, jako je diethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin a vyšší homology, nebo s různými polyoxyalkylendiaminy (Jeffamine^R firmy Texaco), jakož i na hydroxylových skupinách modifikovaných hydroxykarboxylových kyselin, jako je například alkoxylovaná kyselina citronová nebo kyselina vinná a podobně, jakož i veškeré kyseliny, schopné za podmínek vytvrzování esterifikace, jako je například methyl-ester kyseliny trimellitové nebo kyseliny jablečné. Vhodné jsou například také kyselé soli uvedených kyselin, výhodně s těkavými basemi, jakož i další deriváty, které za podmínek vytvrzování uvolňují reaktivní karboxylové skupiny. Výhodné jsou zde jako kyselá tužidla polykarboxylové kyseliny.

Vytvrzování dispersí epoxidových pryskyřic pomocí kyselých tužidel se provádí účelně při zvýšených teplotách, například v rozmezí 60 až 250 °C, výhodně 80 až 200 °C, po dobu jedné až 150 minut. Pro dosažení úplného vytvrzení, popřípadě pro snížení teploty, potřebné pro dostatečné vytvrzení, je možno k uvedeným kyselým tužidlům přidat ještě nepatrné množství sloučenin, které katalysují reakci karboxylových skupin a epoxidových skupin. Vhodnými takovými

sloučeninami jsou například silné protonové kyseliny, jako je kyselina fosforečná nebo kyselina p-toluensulfonová, terciární aminy, jako je triethylamin a N,N-dimethylbenzylamin, dusíkaté heterocykly, jako je imidazol, pyridin a jejich deriváty, trialkylfosfiny a triarylfosfiny, jakož i odpovídající fosfoniové sloučeniny a kovové soli, popřípadě cheláty, jako je například oktoát cínatý.

Dodatečně k výše popsaným tužidlům je možno pro vytvrzování vzít také aminové a/nebo fenolové pryskyřice, které se používají ve hmotnostním podílu 5 až 50 %, výhodně 10 až 35 %, vztaženo na celkový obsah pevné látky hotové disperse. Popřípadě se při tom upraví obsah celkové pevné látky v dispersi přidavkem vody na 10 až 80 % hmotnostních. Jako příklady takovýchto aminových pryskyřic je možno uvést aminoaldehydové pryskyřice, to znamená kondenzační produkty aldehydů s melaminem (melaminové pryskyřice), močovinou (močovinné pryskyřice), acetoguanaminem (acetoguanaminové pryskyřice) nebo podobné sloučeniny, popřípadě odpovídající prekondensáty. Výhodné aldehydové kondenzační produkty melaminu jsou především melamin-methoxy-alkylethery, přičemž alkylové zbytky jsou methylové skupiny, n-propylové skupiny nebo isopropylové skupiny, výhodně methylové skupiny, jako je například hexamethoxymethylmelamin, ethoxymethoxymethylmelamin, monomethylolpentamethoxymethylmelamin, dimethyloltetramethoxymethylmelamin, trimethyloltrimethoxymethylmelamin a podobně s dalekosáhlou monomerní strukturou, jakož i odpovídající oligomerní a polymerní produkty.

Jako fenolová tužidla je možno uvést resoly, pryskyřice na bázi formaldehydu a fenolkarboxylových kyselin a předprodukty fenolových pryskyřic, přičemž výhodné jsou komerčně

dostupné etherifikované, vodou ředitelné resoly fenolových pryskyřic.

Popřípadě se mohou do dispersí, obsahujících fenolové a/nebo aminové pryskyřice, přidávat také kyselé katalysátory, jako je kyselina p-toluensulfonová, kyselina cyklohexansulfaminová, kyselý butylfosfát a kyselina fosforečná, popřípadě také jako (amino)soli, aby se vyrobily filmy nebo povlaky, které by se vytvrzovaly při nízkých teplotách nebo v kratší době.

Jako obvyklé přísady ve smyslu (III), které mohou být eventuelně přítomné v dispersích, popřípadě pojívech podle předloženého vynálezu, je zde možno například uvést obvyklá lakařská additiva, jako jsou pigmenty, pigmentové pasty, barviva, antioxidanty, stabilizační činidla, látky pro zlepšení rozlivu, popřípadě zahušťovadla (tixotropní činidla), odpěňovadla, látky pro odstranění vzduchu

a/nebo smáčedla, reaktivní zředňovadla, plnidla, změkčovadla, látky potlačující hoření, katalysátory, konzervační prostředky, ochranné koloidy a podobně. Tato additiva se mohou do tvrditelných směsí případně přidávat delší dobu předem nebo také bezprostředně před zpracováním.

Výhodně se vyrobí emulgující komponenta (A-4) kondensací uvedených polyolů (A-4-a) polyglycidylethery (A-4-b) za přítomnosti vhodných katalysátorů při teplotě v rozmezí 50 až 200 °C, výhodně 90 až 170 °C, přičemž poměr ekvivalentů hydroxylových skupin a epoxidových skupin činí 1 : 2 až 1 : 10, výhodně 1 : 4 až 1 : 8 a obsah epoxidových skupin (epoxidová ekvivalentní hmotnost) těchto kondenzačních produktů je v rozmezí 125 až 6 700 mmol/kg (150 g/mol až 8 000 g/mol), výhodně v rozmezí 1 000 až

4 000 mmol/kg (250 g/mol až 1 000 g/mol) .

Jako katalysátory pro výrobu (A-4) jsou vhodné silné anorganické a organické base, jako je například hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid lithný, hydroxid barnatý, hydroxid strontnatý, alkoholáty alkalických kovů, jako je methylát sodný, methylát lithný, ethylát sodný a dodecylát draselný, jakož i soli karboxylových kyselin s alkalickými kovy, jako je například stearát sodný a stearát lithný. Rovněž vhodné jsou silné anorganické a organické protonové kyseliny, například kyselina fosforečná, kyselina tetrafluorboritá a kyselina benzensulfonová. Dále je možno jako katalysátory použít Lewisovy kyseliny. Jako příklady je možno uvést chlorid cíničitý, chlorid titaničitý, isopropylát titaničitý, triethyloxoniumtetrafluoroborát a fluorid boritý a jeho komplexy, například s kyselinou fosforečnou, kyselinou octovou (1 : 1 a 1 : 2), methylalkoholem, diethyletherem, tetrahydrofuranem, fenolem, ethylenglykolmonoethyletherem, polyethylenglykolem (molekulová hmotnost 200), dimethylsulfoxidem, di-n-butyletherem, di-n-hexyletherem, kyselinou jantarovou a alifatickými, cykloalifatickými a aralifatickými aminy, jakož i dusíkovými heterocykly.

Výhodně se použije jako katalysátor BF_3 -diethylether, BF_3 -aminokomplexy a vodná kyselina tetrafluorboritá. Hmotnostní podíl katalysátoru činí všeobecně 0,1 až 5, výhodně 0,1 až 1 %, vztaženo na reakční směs. Pro lepší dávkování se může katalysátor zředit rozpouštědlem, jako je například diethylether, glykolethery, cyklické ethery, ketony a podobně.

Pro výrobu (A-4) se zahřívá reagovaná směs sloučenin obsahujících hydroxylové skupiny a epoxidové skupiny až

na teplotu, při které proběhne kondensace s dostatečnou rychlostí, to znamená ve 30 minutách až 5 hodinách. Reakce se sleduje účelně přes přírůstek epoxidového ekvivalentu, který ukazuje snížení obsahu epoxidových skupin. Reakce se může ukončit ochlazením pod reakční teplotu.

Pro výrobu dispersí podle předloženého vynálezu se nejprve vyrobí epoxidová pryskyřice (A) kondensací komponent (A-1) a (A-2), popřípadě (A-3) s (A-4) při zvýšené teplotě, obvykle v rozmezí 100 až 200 °C, výhodně 150 až 180 °C, za přítomnosti kondensací urychlujícího katalysátoru.

Vhodné kondensační katalysátory jsou například fosfiny, jako je trifenylfosfin, fosfoniové soli, jako je například benzyltrimethylfosfoniumchlorid, terciární aminy, jako je například N,N-dimethylbenzylamin, kvarterní amoniové soli, jako je například tetramethylamoniumchlorid, hydroxidy alkalických kovů, jako je například hydroxid sodný a hydroxid lithný, uhličitany alkalických kovů, jako je například uhličitán sodný a uhličitán lithný, soli organických kyselin s alkalickými kovy, jako je například mravenčan sodný, benzoát lithný a stearát lithný a Lewisovy base a Lewisovy kyseliny, jako je například fluorid boritý a jeho komplexy, chlorid titaničitý, chlorid cínatý a triethyl-oxoniumtetrafluorborát.

Volitelná zředovací činidla (C) se přidávají jako celkové množství najednou před dispergací, slouží tak jako látka snižující viskozitu a ulehčují dispergaci, nebo se mohou při větších množstvích přidávat zčásti během procesu dispergace a zbytek se přidá po proběhnutí dispergace, například kontinuálně během emulsní polymerace komponenty

(C-2) . Při tom nemusí být obě dílčí množství se zřetelem na druh a složení komponent (C-1) a (C-2) identická.

Tímto způsobem se dají například u epoxid-polyakrylátových dispersí cíleně vyrobit coreshell-částice. Přítomnost zředovacího činidla během dispergace má ten smysl, že viskozitní maximum při fázové inverzi voda/olej $\rightarrow$ olej/voda se nemusí snižovat inertním, v hotové dispersi zůstávajícím rozpouštědlem, jak je to popsáno v DE-A 41 28 487. Tím je umožněna formulace dispersí, úplně prostých rozpouštědel, což je podstatné zlepšení ve srovnání se stavem techniky. Příliš vysoký obsah během procesu dispergace by ale viskozitu tak dalece snížil, že by se vnášené střižné síly pro procesy rozptylování již nemohly dodávat. Proto je popřípadě nutné rozdělení celkového množství na dvě účelná dílčí množství. Zředovací činidlo má alespoň jednu z komponent reaktivního zředovadla (C-1) a monomeru (směsi) (C-2) . Zatímco reaktivní zředovadlo v hotové dispersi zůstává nezměněné (a zabudovává se teprve při procesu vytvrzování, je monomerní komponenta po dispergaci ve vodě polymerována a přispívá tímto způsobem již k podílu pevné látky v dispersi.

Do epoxidové pryskyřice (A) se pro výrobu například epoxid-akrylátové disperse při teplotě v rozmezí 60 až 200 °C , výhodně 70 až 120 °C , přidávají monomery (C-2) , eventuelně stabilisované vhodnými, pro odborníky známými inhibitory, a popřípadě reaktivní zředovadlo (C-1) , popřípadě účelné dílčí množství, potom popřípadě dispergační činidlo (B) a popřípadě potom organické rozpouštědlo a tato se potom míchá po dobu 15 až 180 minut, výhodně 30 až 90 minut. Podle potřeby se dá po přidavku monomerů (C-2) provést reakce mezi epoxidovou pryskyřicí a monomery, jako

například addice karboxylfunkčních nebo aminofunkčních monomerů na epoxidové skupiny nebo roubování na alifatické uhlíkové atomy epoxidových komponent (A) a (C-2) před tím, než se přidá dispergační činidlo.

Potom se při teplotě v rozmezí 30 až 100 °C, výhodně 50 až 90 °C, nadávkuje za silného míchání odpovídající množství vody (E) v alespoň dvou dávkách, výhodně ve více dílčích množstvích, čímž vznikne vodná disperse. Při tom se mohou rovněž přidat vhodná odpeňovací a odvzdušňovací additiva. Dispergace se provádí účelně za pomoci vhodných dispergačních přístrojů, například pomocí rychloběžného křídlového míchadla, víceimpulsového lopatkového míchadla, koloidního mlýna, homogenisátoru, dissolveru nebo jiných rychlomíchadel s vysokými střižnými silami. Tento postup je velmi detailně popsán v DE-A 41 28 487.

V případě například epoxy-akrylátových dispersí se nyní v takto získané dispersi epoxidové pryskyřice, obsahující akrylátové monomery a popřípadě reaktivní zředovadla, provede při vhodné teplotě emulsní polymerace. Teplota musí být dostatečně vysoká k tomu, aby se dosáhlo plynulé polymerace, na druhé straně nesmí příliš vysoká teplota ohrozit stabilitu disperse. U redox iniciátorů se výhodně oxidační činidlo zahomogenisovává společně se zředovací vodou a redukční činidlo se dávkuje kontinuálně, ovšem všechny myslitelné varianty jsou rovněž podle předloženého vynálezu. Při vyšším množství monomerů, než je potřebné pro dispergaci, se při tom také dávkuje zbytkové množství monomerů (C-2), přičemž zde je možné cíleně získat core-shell-částice, aby se žádaným způsobem upravily vlastnosti disperse. Výhodné teplotní rozmezí pro emulsní polymeraci je 60 až 90 °C. Kontrola reakce se provádí

přes stanovení pevné látky pomocí plynové chromatografie. Nežádoucí vzestup viskozity se může vyrovnat dodatečným na-
dávkováním vody.

Jako iniciátory emulsní polymerace přicházejí v úvahu iniciace tepelné povahy nebo redox systémy, které jsou všechny pro odborníky dobře známé. Tepelné iniciátory jsou peroxidy, hydroperoxidy, perestery a diazosloučeniny, jako je například dibenzoylperoxid, acetylperoxid, benzoylhydroperoxid, terc.-butylhydroperoxid, di-terc.-butylperoxid, lauroylperoxid, butyrylperoxid, diisopropylbenzenhydroperoxid, kumenhydroperoxid, paramenthanhydroperoxid, diacetylperoxid, di- α -kumylperoxid, dipropylperoxid, diisopropylperoxid, isopropyl-terc.-butylperoxid, butyl-terc.-butylperoxid, dilauroylperoxid, difuroylperoxid, ditrifenylmethylperoxid, bis-(p-methoxybenzoyl)-peroxid, p-monomethoxybenzoylperoxid, rubrenperoxid, askaridolperoxid, terc.-butylperoxybenzoát, diethylperoxytereftalát, propylhydroperoxid, isopropylhydroperoxid, n-butylhydroperoxid, terc.-butylhydroperoxid, cyklohexylhydroperoxid, trans-dekalinhydroperoxid, α -methylbenzylhydroperoxid, α -methyl- α -ethylbenzylhydroperoxid, tetralinhydroperoxid, trifenylmethylhydroperoxid, difenylmethylhydroperoxid, 2,5-dimethyl-2,5-bis-(2-ethylhexanoylperoxy)-hexan, 1,1-bis-(terc.-butylperoxy)-cyklohexan a terc.-butylperbenzoát. Redox systémy mohou být zvoleny z oxidantů, jako je například peroxid vodíku, terc.-butylhydroperoxid a persířany, v kombinaci s redukčními činidly, jako jsou například α -hydroxyketony, kyselina askorbová, hydrazin a siřičitany, hydrogensířičitany, metasulfity nebo hydro-sulfity. Výhodně by se měly používat iniciátory, které negenerují žádné ionické sloučeniny nebo pouze málo těchto sloučenin, aby se nezvýšila zbytečně citlivost později vy-

pálených filmů vůči vodě. Obzvláště výhodný redox systém je terc.-butylhydroperoxid/kyseliny askorbová.

V EP-A 0 051 483 jsou nárokovány disperse epoxidových pryskyřic jako samoemulgující epoxidové pryskyřice, které obsahují polyalkylenglykol-glycidylether vedle polyepoxidů a aromatických polyolů. Vzhledem k tomu, že alifaticky vázané glycidyletherové skupiny jsou principiálně méně reaktivní než aromaticky vázané, může se vycházet z toho, že se ne všechny polyalkylenglykol-glycidyletherové skupiny zabudují do pryskyřice a vyskytují se tedy některé volné. Pro vytvrzení disperse to znamená snížení reaktivity a nepatrné zesítnění, spojené s horší odolností vůči vodě. Tyto výsledky byly v praxi skutečně zjištěny. Aby se této nevýhodě předešlo, muselo by se při syntese pryskyřice nejprve nechat reagovat veškerý polyfenol s polyalkylenglykol-glycidyletherem a zbylý fenolický prepolymer nechat reagovat s dalším polyepoxidem na základní pryskyřici.

Disperse (I) podle předloženého vynálezu jsou sice vybudovány na podobném principu, avšak epoxidové skupiny emulgačně působící sloučeniny (A-4) mají srovnatelnou reaktivitu s polyepoxidy (A-1), popřípadě (A-4-b). Tím je emulgátor ve větší míře zabudován do pryskyřice a v pryskyřici zbylé koncové epoxidové skupiny oponenty (A-4) nemají žádný negativní vliv na vytvrzovací reakci. Dvoustupňová syntese pryskyřice, jak je navržena výše, zde není nutná. K tomu se emulgátor (A-4) připraví pomocí známých metod z levných surovin, zatímco syntese polyalkylenglykol-glycidyletheru je velmi nákladná (oddělování chloridů alkalických kovů od ve vodě rozpustného produktu po reakci polyalkylenglykolů s epichlorhydrinem). V ideálním při-

padě je možno přípravu disperse epoxidové pryskyřice provést, pokud se vychází ze syntesy emulgátoru (A-4) až k dispergaci a popřípadě následující emulsní polymeraci v jednom a tom samém reaktoru.

Ve srovnání se samoemulgující pryskyřicí, popsanou v patentovém spise EP-A 0 272 595, je emulgátor v dispersi podle předloženého vynálezu zabudován ve větší míře, což se například odráží především v podstatně zlepšené oddolnosti vůči vodě a menší stříhové citlivosti disperse epoxidové pryskyřice (I). Nové disperse se mohou mnohem lépe pigmentovat a dají se také mnohem lépe stříkat.

Na druhé straně je možno způsobem podle předloženého vynálezu získat základní pryskyřici, která ve srovnání se flexibilisovanou a cizí látkou emulgovanou pryskyřicí, popsanou v DE-A 41 28 487 nevyžaduje žádnou flexibilisaci pomocí modifikujících sloučenin (A-3), neboť již zabudovaný emulgátor (A-4) dodatečně vykazuje flexibilisující účinky. Přesto se ukázaly disperse (I) podle předloženého vynálezu jako výborně vhodné pro vodné povlaky pro ochranu proti korosi.

Jako nevýhodu ve srovnání s cizí látkou emulgovanými systémy je třeba vidět to, že pryskyřice, které neionogenními strukturami v hlavním polymerním řetězci působí samoemulgačně, dávají principiálně disperse s nevhodným poměrem viskozity k pevné látce při stejné velikosti částic. To znamená, že se zpravidla dosáhne nižšího obsahu pevné látky. Vhodnou volbou parametrů při syntese emulgátoru (A-4), totiž molární hmotnosti použitého polyalkylenglykolu, poměru OH : EP a cíleného odchýlení konečného obsahu epoxidových skupin od teoretické hodnoty, se však dají vy-

robit disperse, které jsou ve svých parametrech srovnatelné se systémy podle patentového spisu EP-B 0 272 595 a patentové přihlášky DE-A 41 28 487 .

Výhody takzvaného monomerového postupu za použití vhodných monomerů (C-2) během dispergace jsou podrobně popsány v přihlášce DE-A 43 27 493 . Zde je třeba ještě jednou zdůraznit, že tímto způsobem je možné úspěšně dispergovat také vysokoviskózní pryskyřice, to znamená při vysoké molární hmotnosti a/nebo se zabudovaným emulgátorem. K tomu je možno získat přímo pro vypalovací sektor rozpouštědel prosté disperse, které poskytují ve srovnání s rozpouštědla obsahujícími dispersemi značné technologické výhody.

U systémů vytvrzujících za teploty místnosti je důležité, aby minimální filmotvorná teplota zůstala pokud možno dlouho pod teplotou substrátu, čímž probíhá koalescence částec disperse a tím zfilmování. Z tohoto důvodu se přímo v této oblasti používají disperse s určitým obsahem rozpouštědel. V tomto případě se rozpouštědlo, které má působit jako koalescenční činidlo, nenahrydí jednoduše monomerem (C-2) , neboť tento se nakonec polymeruje a tím tvoří částice. Z tohoto hlediska je použití epoxifunkčních reaktivních zředovadel (C-1) účelné, neboť tato během tvorby filmu působí jako koalescenční činidlo a potom při vytvrzování je zabudováváno do filmu. Při tom je však třeba vzít v úvahu, že by se mělo na základě bezpečnostně hygienických hledisek dbát při volbě reaktivního zředovadla opatrnosti.

Kombinací obou metod je možno vyrobit na míru šité disperse epoxidových pryskyřic, přičemž použití reaktivních

zředovadel (C-1) má smysl pouze u systémů vytvrzovaných při teplotě místnosti a monomerový způsob slibuje úspěch pro při teplotě místnosti vytvrzované systémy pouze ve spojení s reaktivními zředovadly (C-1) a/nebo rozpouštědly. Principiálně ale použití popsaných zředovacích prostředků ve smyslu předloženého vynálezu není omezené.

Na základě svých uváděných vynikajících technických vlastností, například se zřetelem na přilnavost, velmi vysokou tvrdost, antikoroční účinek, odolnost vůči vodě a chemikáliím a podobně, se hodí disperse v kombinaci s vhodnými tužidly a přísadami k výrobě povlaků, mezivrstev, nátěrových hmot, tvarovacích hmot a vatvrditelných hmot pro nejrůznější oblasti použití.

Příkladně se mohou používat k výrobě ochranných a/nebo dekorativních povlaků na nejrůznějších hrubých a poresných substrátech, jako například dřevo, plasty (příkladně polyethylen, polypropylen a podobně), minerální podklady (příkladně beton a kámen), keramika, sklo, kompozitní materiály a předupravené nebo neupravené kovy.

Disperse podle předloženého vynálezu jsou také výborně vhodné pro jednovrstvé lakování. Přilnutá potahová vrstva může zůstat jako taková nezměněná, může ale sloužit jako mezivrstva, tedy jako podklad pro další vrstvy, kterými mohou být opět ty samé nebo jiné obvyklé potahové materiály.

Z epoxid-polyakrylátových dispersí je možno vyrobit při vhodné volbě monomerů (C-2) a popřípadě reaktivních zředovadel (C-1) a/nebo rozpouštědel (D) matné bezbarvé laky, jejichž ostatní spektrum vlastností je beze změny

výborné (dobrá přilnavost na různé podklady, velmi vysoká tvrdost, dobré oddolnosti a podobně).

Vzhledem ke své dobré ředitelnosti a ke svým vlastnostem jsou vhodné disperse podle předloženého vynálezu také k dodatečnému použití v elektromáčecím lakování.

Další možností je použití dispersí podle předloženého vynálezu pro výrobu vodou ředitelných lepidel. Také jsou použitelná jako pojiva pro textilní, organické a/nebo anorganické materiály. Také mohou sloužit jako přísada k plastovým cementům.

V případě použití jako potahových prostředků, popřípadě jako převážně vodných laků, probíhá aplikace na substrát podle dosavadních metod, jako je například natírání, stříkání, máčení nebo válcování. Povlaky se vytvrzují, pokud není použito tužidlo (II) pro vytvrzování za studena, zahřátím na teplotu 80 až 250 °C po dobu dostatečnou pro vytvrzení, všeobecně 5 až 60 minut.

Popřípadě potřebná additiva (III), jakož i další tužidla (II), pokud jsou tato požadována, se přidávají v takových množstvích, jaká jsou potřebná pro odpovídající účely a která jsou pro odborníky známá. V těchto případech se ponechává rozhodnutí, jaký má být obsah pevné látky a obsah rozpouštědel, na uživateli.

Příklady provedení vynálezu

Všechny údaje obsahů, procentické obsahy a podíly se týkají hmotnosti, pokud není uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

Výroba emulgátorů (A-4)

1.1 Obecný pracovní předpis

Polyethylenglykoly s různou molekulovou hmotností M_w se při teplotě 125 °C homogenisují s Beckopox^R EP 140 (bisfenol A-diglycidylether, obsah epoxidových skupin 5400 mmol(kg /EV-hodnota 185 g/mol/)) , smísí se s 0,2 % Anchor^R 1040 (BF₃-amin-komplex, Air Products) a při pomalu vzrůstající teplotě se reakční směs ponechá tak dlouho,, dokud se nedosáhne požadovaného obsahu epoxidových skupin E . Ochlazením pod teplotu 100 °C .

1.2 Příklady emulgátorů (A-4)

Vyrobí se emulgátory, uvedené v následující tabulce

1 .

T a b u l k a 1

(A-4)	$M_w(\text{PEG})$	$n(\text{EP}):n(\text{OH})$	E teor.	EV teor.	E úbytek	EV úbytek	kon. tepl.	čas
č.	g/mol		mmol/kg	g/mol	mmol/kg	g/mol	°C	h
1	6000	3,0	562	1778	521	1920	155	4
2	6000	4,3	870	1150	669	1495	150	2,5
3	6000	5,5	1120	893	1105	905	145	2
4	8000	3,0	439	2278	361	2770	155	4
5	8000	4,3	688	1453	625	1600	140	4
6	8000	4,3	688	1453	435	2300	150	3
7	8000	5,5	897	1115	769	1300	150	5
8	10000	4,3	564	1756	490	2040	160	4

Vysvětlivky k tabulce 1 :

Vzorec pro teoretický obsah epoxidových skupin

$n(\text{OH})$: látkové množství hydroxylových skupin

$n(\text{EP})$: látkové množství epoxidových skupin

$M_w(\text{PEG})$: hmotnostní střed molekulové hmotnosti polyethylenglykolu

P ř í k l a d 2

Samoemulgující základní pryskyřice (A) typu 1 , 12 % emulgátoru

2.1 Obecný pracovní předpis

Předloží se 58 g odpovídající sloučeniny (A-4) společně s 98 g bisfenolu A a 325 g Beckopox^R EP 140 . Směs se zahřeje na teplotu 125 °C a reakce se nastartuje přidáním 0,4 g Shell Catalyst^R 1201 . Vlivem exotermie stoupne teplota na asi 160 °C , načež se při této teplotě reakční směs ponechá tak dlouho, až je dosaženo požadovaného konečného obsahu epoxidových skupin.

2.3. Příklady samoemulgujících základních pryskyřic (A) typu 1 .

Vyrobí se základní pryskyřice, uvedené v následující tabulce 2

T a b u l k a 2

(A)	Emulgátor	E	hodnota EV
č.	(A-4)	mmol/kg	g/mol
1	1	1898	527
2	2	1942	515
3	3	1965	509
4	4	1894	528
5	5	1953	512
6	6	1905	525
7	7	1980	505
8	8	1898	527

P ř í k l a d 3

Disperse (I) typu 1 pro za studena vytvrzované povlaky

Disperse této serie dokládají technickou převahu vůči systémům podle patentového spisu EP 272 595 . Z tohoto důvodu se disperse připravují bez reaktivního zředovadla (C), ale s rozpouštědlem (D) . Srovnávacím příkladem je disperse Beckpox^R EP 384w (Hoechst AG) , která obsahuje 3 % benzylalkoholu (BZA) a 7 % methoxypropanolu (MOP) jako rozpouštědla (D) .

3.1 Obecný pracovní předpis

Základní pryskyřice se při teplotě 100 °C homogenizuje se 3 díly BZA a 7 díly MOP a potom se za dobrého

míchání disperguje za pomalého přidávání vody. Postup dispergace je orientován na popis v přihlášce DE-A 41 28 487 .

3.2 Příklady dispersí (I) typu 1 pro za studena vytvrzované povlaky

Vyrobí se disperse s MOP jako rozpouštědlem, uvedené v následující tabulce 3 .

Tabulka 3

(I)	č.	zákl. pryskyřice	pevná látka	viskosita	velikost částicek	E	hodnota EV	podíl rozpuštědla
		(A)	%	mPa·s	nm	mmol/kg	g/mol	%
1	1		49,4	1920	507	921	1086	6,9
2	2		43,0	24000	465	823	1215	6,0
3	3		51,5	1290	603	997	1003	7,2
4	4		40,8	680	592	754	1326	5,7
5	5		47,7	3500	503	909	1100	6,7
6	6"		38,7	13600	300	719	1390	5,4
7	7		47,4	4600	625	912	1097	6,6
8	8		42,9	4100	705	806	1240	6,0
srovnání		EP 384w	52	1000	500	600	1000	7,0

P ř í k l a d 4

Provozně technické zkoušky dispersí, získaných podle příkladu 3

4.1 Zkoušení za studena vytvrzovaného laku

Zkouška se provádí ve srovnání s EP 384w s tužidlem Beckpox^R VEH 2133w (Hoechst AG) , zředěným na 40 % . Použije se vždy 100 g disperse. Vytvrzování se provádí při teplotě 21 °C a za relativní vlhkosti vzduchu 34 % . Výsledky zkoušek jsou uvedené v následující tabulce 4 .

Tabulka 4

System	jedn. .	1	2	3	4	5	6	7	8	srovnání
tužidlo	g	26,7	23,9	28,9	21,9	26,4	20,9	26,4	23,4	29,0
DZ	h:min	1,00	0,30	1,00	1,00	0,45	1,00	0,45	0,45	0,45
DP	h:min	---	2,00	---	---	---	1,00	2,00	---	---
SUP	h:min	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
SN	h:min	5,00	7,30	5,00	5,30	5,30	5,30	5,30	5,30	5,00
rozliv	1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
zákal filmu	1)	0	0	0-1	0					
povrch. lepidlo	1)	0	0							
tvrdost 1 den	s	98	118							
tvrdost 2 dny	s	112	132							
tvrdost 7 dní	s	157	177							
WFT po 2 dnech	1)	2	0-1							
tvrdost po WFT	s	111	110							
tvrdost v PK	s	118	135							

Vysvětlivky k tabulce 4

1) Vyhodnocovací škála : 0 = velmi dobrý, 5 = špatný

DZ doba zpracovatelnosti

DP doba použitelnosti

SUP sušení do neulpívání prachu

SN sušení do nelepivosti

tvrdost tvrdost zjištěná kyvadlovým přístrojem podle
Königa (DIN 53 157)

WFT test na odolnost vůči vodě

tvrdost po WFT : tvrdost se zjišťuje na namočené části
zkušebního tělesa po tom, co bylo
jeden den sušeno

tvrdost v parní komoře : tvrdost se zjišťuje na části zku-
šebního tělesa, která byla v parní
komoře nad potopenou částí při
testu na odolnost vůči vodě po
jednodenním sušení

Objasnění zkušebních podmínek

1. Sušení do ulpívání prachu : na film nasypané skleněné
perly se nedají po vytvrzení již pinsetou odstranit
2. Nelepivost : na film nasypané skleněné perly se dají

po vytvrzení pinsetou odstranit

3. Doba použitelnosti : po smísení tužidla a disperse se po půl hodinách natřou filmy o tloušťce za mokra 200 μm . Výskyt zákalu ve filmu po vytvrzení ukazuje konec doby zpracovatelnosti.
4. Oddolnost vůči vodě : Filmy o tloušťce za mokra 200 μm , nanesené na skleněné desky, se zkoušejí po skladování ve vodě při teplotě místnosti.

4.2 Zkoušky antikoročního laku s pigmentací disperse.

Výše uvedené systémy se s předběžnými, ještě ne pro pigmentaci disperse pevné pryskyřice optimalizovanými přípravky, podrobí prvnímu screeningu podle následující tabulky 5 , přičemž se použije vždy 100 g disperse.

T a b u l k a 5

System		1	3	4	5	6	7	8	spovn.
deion. voda	g	0,0	0,0	0,0	6,7	6,7	3,3	3,3	10
Additol XL 270	g	0,9	1,0	0,8	0,9	0,7	0,9	0,8	1
Talkum IT-extra	g	11,8	12,1	9,5	11,2	9,0	11,1	10,0	12,5
ZPA	g	13,9	14,6	11,4	13,0	10,9	13,4	12,1	15
EWO	g	9,2	9,7	7,6	9,0	7,2	9,0	8,0	10
Oxidlot 130 M	g	11,8	12,1	9,5	11,2	9,0	11,1	10,0	12,5
Deuteron 0,1%	g	9,2	9,7	7,6	9,0	7,2	9,0	8,0	10
celkem	g	156,4	159,2	146,4	161,0	150,7	157,8	152,2	171
Beckopox VEH 2133w 80%ig	g	13,4	14,4	10,9	13,2	10,4	13,2	11,7	15
deion. voda	g	40	40	50	30	50	47	50	30
DIN- nádobka	sec	30	25	35	35	35	35	25	30
stabilita pryskyřice		o.k.	f.a.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.	o.k.
lesk 60°	%	18,3	23,1	8,9	18,7	12,6	9,0	13,0	8,7
přilnavost	1)	5	5	5	5	5	5	5	5
HE po 4 týdnech	mm	1,7	1,0	1,5	1,5	1,1	1,2	1,3	0,7

T a b u l k a 5 (pokračování)

Systém		1	3	4	5	6	7	8	srovn.
tropický test po 1 dnu	m	5	4	3	5	0	2-3	0	5
	g	1-2	1	0-1	1	0	1	0	2
tropický test po 3 dnech	m	-	5	5	-	5	5	0	-
	g		1	0-1		0-1	0-1	0	
tropický test po 1 týdnu	m	-	-	-	-	-	-	0	-
	g							0	
tropický test po 2 týdnech	m	-	-	-	-	-	-	0	-
	g							0	
tropický test po 3 týdnech	m	-	-	-	-	-	-	0-1	-
	g							0-1	
přilnavost mokrého filmu po tropickém testu	2h 24h 7 D	-	-	-	-	-	-	5 0 2-3	-
solný postřikový test po 1 dnu	m	0	0	5 HV	0	0	5 HV	0	5
	g	0	0	3 HV	0	0	1 HV	0	0-1
solný postřikový test po 3 dnech	m	5 HV	5 HV	-	0	0	-	0	-
	g	1 HV	1 HV		0	0		0	
solný postřikový test po 1 týdnu	m	-	-	-	0 HV	0 HV	-	0 HV	-
	g				0 HV	0 HV		0 HV	

T a b u l k a 5 (pokračování)

System		1	3	4	5	6	7	8	SROVN.
solný postřikový test po 2 týdnech	m	-	-	-	0 HV	0 HV	-	0 HV	-
	g				0 HV	0 HV		0 HV	
solný postřikový test po 3 týdnech	m	-	-	-	0 HV	0 HV	-	0 HV	-
	g				0 HV	0 HV		0 HV	
rozštěpující řez	cm	2	1,5	2	2	2	2	2	-
rezavá zóna	cm	>8	2	3	>8	4	>8	6	-

Vysvětlivky k tabulce 5

1) Vyhodnocovací škála : 0 = velmi dobrý, 5 = špatný

m počet bublinek

g velikost bublinek

f.a. vysrážení

7D po 7 dnech

Systém č. 8 se jeví jako nejlépe vhodný, výhoda oproti Beckopoxu^R EP 384w (srovnání) je zřetelně patrná. Nedostatečná přilnavost veškerých systémů včetně srovnání se dá podstatně zlepšit použitím jiných, lépe vhodných additiv.

Nápadné je, že systémy, které obsahují emulgátory s vysokomolekulárním polyethylenglykolem, poskytují s odstupem lepší antikoroční ochranu.

Pril. 159-96
VLASTNOSTI
PRŮVŠOVHO
URAD
96. VI. 90
DOŠLO
041808
2.1.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) , vyrobiteľná z hmotnostních podílů

(A-1) 50 až 95 % jedné nebo několika epoxidových sloučenin s alespoň dvěma epoxidovými skupinami pro molekulu a obsahem epoxidových skupin 300 až 11 200 mmol/kg ,

(A-2) 5 až 50 % aromatického polyolu ,

(A-3) 0 až 25 % modifikujících sloučenin s alespoň dvěma epoxid-reaktivními skupinami ,

(A-4) 5 až 25 % jako emulgátoru působícího kondenzačního produktu z

(A-4-a) alifatického polyolu s hmotnostním středem molární hmotnosti M_w 200 až 20 000 g/mol a

(A-4-b) epoxidové sloučeniny s alespoň dvěma epoxidovými sloučeninami pro molekulu a s obsahem epoxidových skupin 500 až 10 000 mmol/kg ,

přičemž poměr počtu hydroxylových skupin k počtu epoxidových skupin činí 1 : 2 až 1 : 10 a obsah epoxidových skupin těchto kondenzačních produktů (A-4) je v rozmezí 100 až 6 700 mmol/kg .

2. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) podle nároku

1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se pro její výrobu použijí hmotnostní podíly 55 až 85 % epoxidové komponenty (A-1) , 15 až 45 % aromatické polyolové komponenty (A-2) , 1 až 10 % modifikujících sloučenin (A-3) a 10 až 20 % emulgátoru (A-4) .

3. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že její obsah epoxidových skupin činí 50 až 2 500 mmol/lg .

4. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyepoxidy (A-1) a (A-4-b) nesou v průměru více než dvě epoxidové skupiny pro molekulu.

5. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyepoxidy (A-1) a (A-4-b) mají obsah epoxidových skupin 5 000 až 10 000 mmol/kg a jsou zvolené ze skupiny zahrnující polyglycidylethery vícemocných alkoholů, fenolů, jejich hydrogenačních produktů a novolaků a polyglycidylestery polykarboxylových kyselin.

6. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že aromatické polyoly (A-2) jsou zvolené ze skupiny zahrnující dvojmocné a vícemocné fenoly, halogenfenoly a novolaky.

7. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že sloučeniny (A-3) mají alespoň dvě funkční skupiny, zvolené z hydroxylové skupiny, karboxylové skupiny, anhydridové skupiny

karboxylové kyseliny, aminoskupiny a merkaptoskupiny, které jsou schopné reakce s epoxidovými skupinami a které jsou různé od aromatických polyolů (A-2) .

8. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyoly (A-4-a) jsou zvolené ze skupiny zahrnující hydrofilní polyetherpolyoly a hydrofilní polyesterpolyoly s hmotnostním středem molekulové hmotnosti 600 až 12 000 g/mol, přičemž polyetherpolyoly jsou polyoxyalkylenglykoly se 2 až 4 uhlíkovými atomy v každé alkylové skupině a polyalkylenglykoly obsahují jednotné alkylenové zbytky nebo směsi z alespoň dvou různých alkylenových zbytků a polyesterpolyoly jsou získatelné polykondensací molárního přebytku alifatických diolů se 2 až 12 uhlíkovými atomy s dikarboxylovými kyselinami se 2 až 40 uhlíkovými atomy, které jsou zvolené ze skupiny zahrnující alifatické, cykloalifatické a aromatické dikarboxylové kyseliny, za spolupoužití hydrofilních oligomerních nebo polymerních polyoxyalkylenglykolů .

9. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyoly (A-4-a) jsou hydrofilní polyoly s hmotnostním středem molekulové hmotnosti 600 až 12 000 g/mol , přičemž polyoly jsou zvolené z polyesterpolyolů, polyakrylátpolyolů, polykarbonátpolyolů a polyurethanpolyolů, které mají obsah funkčních skupin 10 až 5 000 mmol/kg a které mohou ve vodě tvořit ionty.

10. Samoemulgující epoxidová pryskyřice (A) podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyoly

(A-4-a)m jsou zvolené ze skupiny alifatických polyetherpolyolů s hmotnostním podílem alespoň 20 % oxyethylenových skupin v oxyalkylenových skupinách.

11. Stabilní vodná disperse epoxidové pryskyřice, obsahující hmotnostně :

(A) 30 až 90 % , výhodně 40 až 85 % epoxidové pryskyřice podle nároku 1 ;

(B) 0 až 20 % tensidu, výhodně neionogenního tensidu ;

(C) 0 až 20 % reaktivního zředovadla, zvoleného z jedné nebo několika sloučenin ze skupiny zahrnující

(C-1) nízkomolekulární, kapalně epoxyfunkční sloučeniny a

(C-2) polymery z ethylenicky nenasycených, jinak inertních nebo popřípadě funkčních monomerů, schopných radikálové polymerace, popřípadě kopolymerace ;

(D) 0 až 25 % inertního organického rozpouštědla a

(E) 5 až 70 % vody ,

přičemž suma hmotnostních podílů činí 100 % .

12. Stabilní vodná disperse epoxidové pryskyřice podle nároku 11 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že její hmotnostní podíl pevné látky činí 30 až 90 % .

13. Disperse epoxidové pryskyřice, vhodná pro vytvrzování při teplotě místnosti, podle nároku 11 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah epoxidových skupin epoxidové pryskyřice (A) je v rozmezí 1 000 až 2 500 mmol/kg .

14. Disperse epoxidové pryskyřice, vhodná pro vytvrzování za tepla, podle nároku 11 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah epoxidových skupin epoxidové pryskyřice (A) je v rozmezí 50 a méně než 1 700 mmol/kg .

15. Vodná disperse epoxidové pryskyřice podle nároku 11 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že ethylenicky nenasycené monomery (C-2) obsahují hmotnostní podíl 2,5 až 25 % glycidylové skupiny obsahujících monomerů.

16. Vodná disperse epoxidové pryskyřice podle nároku 11 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že sloučeniny (C-1) jsou zvolené z monoglycidyletherů a diglycidyletherů nízkomolekulárních alifatických a aromatických hydroxylových sloučenin, z diglycidyletherů polyalkylenglykolů s molekulovou hmotností pod 1 000 g/mol a z monoglycidylesterů a diglycidylesterů alifatických rozvětvených nebo nerozvětvených monokarboxylových a dikarboxylových kyselin se 2 až 40 uhlíkovými atomy.

17. Použití epoxidové skupiny obsahujících kondenzačních produktů (A-4) , vyrobitelných z

(A-4-a) alifatického polyolu s hmotnostním středem molekulové hmotnosti M_w 200 až 2 000 g/mol a

(A-4-b) epoxidové sloučeniny s alespoň dvěma epoxidovými skupinami pro molekulu a s obsahem epoxidových skupin 500 až 10 000 mmol/kg ,

příčemž poměr počtu hydroxylových skupin k počtu epoxidových skupin je 1 : 2 až 1 : 10 a obsah epoxidových skupin těchto kondenzačních produktů (A-4) činí 100 až 6 700 mmol/kg , jako emulgátoru pro epoxidové pryskyřice pro výrobu vodných dispersí.

18. Způsob výroby vodných dispersí epoxidových pryskyřic (I) podle nároku 11 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se v prvním kroku vyrobí emulgátor (A-4) , ve druhém kroku se vyrobí epoxidová pryskyřice (A) za přítomnosti emulgátoru (A-4) kondensací komponent (A-1) , (A-2) a (A-3) při zvýšené teplotě v rozmezí 100 až 220 °C a za přítomnosti katalysátorů kondensace, zvolených ze skupiny sloučenin, zahrnující organické fosfiny, organické fosfoniové soli, organické aminy, organické amoniové soli, Lewisovy kyseliny a Lewisovy base, ve třetím kroku se při teplotě v rozmezí 60 až 200 °C přidá reaktivní zředovací činidlo (C-1) , ve čtvrtém kroku se zahomogenisuje dispergační činidlo (B) a rozpouštědlo (D) a konečně se v pátém kroku po částech v alespoň dvou porcích nadávkuje voda .

19. Způsob výroby akrylátem modifikované vodné disperse epoxidové pryskyřice podle nároku 11 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se v prvním kroku vyrobí emulgátor (A-4) , ve druhém kroku se vyrobí epoxidová pryskyřice (A) za přítomnosti emulgátoru (A-4) kondensací komponent (A-1) , (A-2) a (A-3) při zvýšené

teplotě v rozmezí 100 až 220 °C a za přítomnosti katalysátorů kondensace, zvolených ze skupiny sloučenin, zahrnující organické fosfiny, organické fosfoniové soli, organické aminy, organické amoniiové soli, Lewisovy kyseliny a Lewisovy base, ve třetím kroku se při teplotě v rozmezí 60 až 200 °C přidá zředovací činidlo (C), které obsahuje alespoň hmotnostní podíl 10 % monomeru (C-2), schopného radikálové polymerace, ve čtvrtém kroku se přidá dispergační činidlo (B) a rozpouštědlo (D) a zahomogenisují se, v pátém kroku se po částech přidá v alespoň dvou porcích voda a konečně se v šestém kroku po přidavku radikálového iniciátorového systému polymerují monomery (C-2) postupem emulsní polymerace.

20. Způsob podle nároku 19,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr epoxidové pryskyřice (A) ku addičním polymerům z polymerace sloučenin (C-2) je v rozmezí 100 : 1 až 20 : 80.

21. Vodné potahové prostředky, obsahující hmotnostně

(I) 40 až 90 % vodné disperse epoxidové pryskyřice podle nároku 11,

(II) 10 až 60 % vodného vytvrzovacího činidla a

(III) 0 až 40 % obvyklých additiv, plnidel, pigmentů a katalysátorů.

22. Použití vodných potahových prostředků podle nároku 21 pro výrobu potahových prostředků na dřevo, minerální podklady, keramiku, kovy, sklo, plastické hmoty, kompozitní

materiály a tkaniny.

23. Použití vodných potahových prostředků podle nároku
21 jako lepidel.

24. Použití vodných potahových prostředků podle nároku
21 jako antikoročních povlaků na kovových podkladech.