

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 2802

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.02.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.02.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/0001989**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.03.2003**
(Věstník č. 3/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/FR01/00446**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/063009**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 23 D 3/00

(71) Přihlašovatel:

USINOR, Puteaux, FR;

(72) Původce:

Delmotte Christophe, Sausset les Pins, FR;

Legros Philippe, Istres, FR;

Malot Thierry, Fos sur Mer, FR;

Nicoletti Patrick, Ensues, FR;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby smaltovaného kovového dílce bez odmašťování

(57) Anotace:

Při způsobu výroby kovového výrobku, sestávajícího z alespoň jednoho plechu, povlečeného sklovitým smaltem, se protikorozně zpracovává plech nanesením na povrch plechu vrstvy vodné tekuté emulze chránící proti korozi a vrstva se vysuší. Po provedení protikorozní ochrany se alespoň v jedné etapě nanese na smaltovaný povrch vrstva tekutého smaltovacího prostředku, obsahujícího zesklivatelnou smaltovou fritu, k zesklivatění se fritu tohoto prostředku alespoň jednou vypaluje, přičemž vodná tekutá emulze chránící proti korozi obsahuje vodnou fázi a koloidy na bázi akrylového nebo methakrylového polymeru.

CZ 2002 - 2802 A3

20.08.02

Způsob výroby smaltovaného kovového dílce bez odmašťování

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby kovového dílce povlečeného, sestávajícího z alespoň jednoho plechu, povlečeného sklovitým smaltem, přičemž se

- protikorozně zpracovává plech nanesením na povrch plechu vrstvy vodné tekuté emulze chránící proti korozi a vrstva se vysuší,
- po provedení protikorozní ochrany se alespoň v jedné etapě nanese na smaltovaný povrch vrstva smaltovacího prostředku, obsahujícího zesklivatitelnou smaltovou fritu,
- k zesklivatění se fritu tohoto prostředku alespoň jednou vypaluje.

Dosavadní stav techniky

Evropský Patentový spis číslo EP 577486 (Sollac) popisuje způsob protikorozní (dočasné) ochrany, který lze označit jako klasický.

O sobě známým způsobem může být smaltový prostředek nanesen v prášku nebo jako kapalina.

V případě ocelových dílců se při etapě vypalování smaltu dílec obvykle udržuje na teplotě 500 až 900 °C, s výhodou na teplotě 560 až 850 °C, přičemž nižší teploty jsou spíše určeny pro smalty ve styku s povrchy s nízkou teplotou tavení, jako jsou povrchy obohacené hliníkem, například pohliníkové plechy.

Podle známých variant, používaných při výrobě smaltovaných plechů, může výrobní postup sestávat z následujících etap:

- nanesení první vrstvy smaltovacího prostředku - vypálení první vrstvy - nanesení druhé vrstvy smaltovacího prostřed-

20.08.02

- ku - vypálení druhé vrstvy: jde o způsob označovaný "2 vrstvy - 2 vypálení;
- nanesení první vrstvy smaltovacího prostředku, nato druhé vrstvy smaltovacího prostředku - současné vypálení obou vrstev: jde o způsob označovaný "2 vrstvy - 1 vypálení;
 - nanesení jedné samotné vrstvy smaltovacího prostředku a její současné vypálení: jde o způsob označovaný "1 vrstva - 1 vypálení" neboli přímé smaltování.

K zaručení dobrého přilnutí smaltu k plechu před nanesením první vrstvy smaltovacího prostředku, se obvykle smaltovaný povrch podrobí povrchovému zpracování, například poniklováním; v případě zejména přímého smaltování se provádí dekapáž před niklováním.

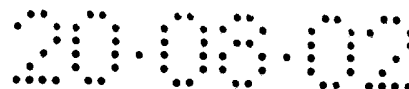
K zaručení účinnosti těchto různých operací je obvykle nutno zbavit předem povrch plechu vysušené protikorozní vrstvy, kterou je povlečen; touto předběžnou etapou je operace odmaštění.

Úkolem vynálezu je vyhnout se této operaci odmaštění.

V případě, kdy má být vyroben smaltovaný dílec složitého tvaru, může výrobní postup zahrnovat alespoň jednu operaci tvarování plechů nebo výlisků z takových plechů například lisováním, což vynucuje obecně předběžně operaci mazání povrchu plechů, což vyžaduje dodatečné odmaštění.

Úkolem vynálezu také je vyhnout se této zbytečné operaci mazání před vytvarováním stejně jako vyloučit operaci odmaštění.

Výrobní způsob smaltovaných výrobků může zahrnovat operaci svařování nebo lepení několika elementů plechu, což rovněž vyžaduje odmaštění povrchu.



Úkolem vynálezu také je vyhnout se operaci odmašťování před sestavováním dílů určených obzvláště ke svařování nebo k lepení. Vynález má tedy vyloučit veškeré operace dodatečného odmašťování po protikorozi ochraně proti korozi.

Podstata vynálezu

Způsob výroby kovového výrobku, sestávajícího z alespoň jednoho plechu, povlečeného sklovitým smaltem, při kterém se

- protikorozně zpracovává plech nanesením na povrch plechu vrstvy vodné tekuté emulze chránící proti korozi a vrstva se vysuší,
- po provedení protikorozi ochrany se alespoň v jedné etapě nanese na smaltovaný povrch vrstva tekutého smaltovacího prostředku, obsahujícího zesklivatitelnou smaltovou fritu,
- k zesklivatění se fritu tohoto prostředku alespoň jednou vypaluje,

spočívá podle vynálezu v tom, že

- se povrch po provedení protikorozi ochrany neodmašťuje,
- vodná tekutá emulze chránící proti korozi obsahuje vodnou fázi a koloidy na bázi akrylového nebo methakrylového polymeru.

Emulze použitelná k provádění způsobu podle vynálezu se může připravovat o sobě známým způsobem, například popsáním ve zveřejněné světové přihlášce vynálezu číslo WO 96-37554 (Henkel).

S výhodou se ochranná vrstva nanáší a suší způsobem k dosažení povrchové hustoty vysušené vrstvy 0,5 až 6 g/m², s výhodou vyšší nebo rovnou přibližně 1 g/m², nižší nebo rovnou 3 g/m²; ochranná vysušená vrstva je tedy dostatečně málo tlustá, aby nebylo nutno ji odstraňovat odmašťováním před nanesením smaltovacího prostředku, avšak dostatečně tlustá k zaručení účinné ochrany proti korozi.

20.08.02

Použije se klasického tekutého smaltovacího prostředku, jehož smaltovací frity vykazuje obecně teplotu měknutí přibližně 400 °C až přibližně 600 °C.

Tato smaltovací vrstva se nanáší na povrch ještě pokrytý vysušenou ochrannou vrstvou, tedy neodmaštěnou; použije se známého způsobu nanesení k získání vysušené vrstvy smaltovacího prostředku o tloušťce obecně mezi 150 až 350 μm; pro nanesení tohoto prostředku se postupuje klasickým způsobem, například ponořováním nebo rozprašováním pistolí.

Povlak smaltovacího prostředku na plechu nebo součásti se pak vypálí za o sobě známých podmínek k zesklivatění frity smaltovacího prostředku.

Získá se tak smaltovaný plech nebo součást podle vynálezu.

S překvapením se zjistilo, že při použití akrylového nebo methakrylového polymeru k protikorozní ochraně a když se odmaštěním neodstraní vysušená ochranná vrstva před nanesením povlaku smaltovacího prostředku, má smaltovaná vrstva, která pokrývá plech nebo součást, dobrou kvalitu a nevykazuje nežádoucí odlupování smaltu, je dobře zakotvena na smaltovaném povrchu a silně ulpívá na kovovém plechovém substrátu.

Pokud se neodstraňuje vysušená ochranná vrstva před nanesením smaltovacího prostředku, není už nezbytné, aby byla vysušená ochranná vrstva proti korozi jednoduše odstranitelná nebo "odmastitelná"; etapa zpracování protikorozní ochranou podle vynálezu může být etapou zpracování "přechodného" nebo "trvalého"; ve vysušené protikorozní ochranné vrstvě může být polymer ve stavu nezesíťném (a vysušená vrstva je "odmastitelná"), částečně zesíťný, nebo úplně zesíťný (a vrstva je "neodmastitelná").

Dále jsou popsány další varianty způsobu podle vynálezu.

V případech, kdy výroba smaltovaného dílce vyžaduje etapu tváření, zejména lisováním, může se zbavit úplně předběžného mazání za využití polymerní emulze mající mazací vlastnosti, jak jsou popsány v evropském patentovém spise číslo EP 606257 nebo EP 421 250 (společnost PPG) nebo v japonském patentovém spise číslo JP 82 108114A.

K získání tohoto předběžného mazacího účinku, se použije polymerních emulzí obsahujících hmotnostně alespoň 0,1 % mazacího materiálu vztaženo na hmotnosti polymeru; použitým mazacím materiálem může být vosk uhlovodíkový, včelí, karnaubský, minerální olej, například ropný, rostlinný nebo živočišný olej obsahující estery mastných kyselin nebo mastnou kyselinu.

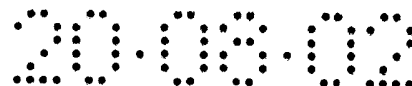
V důsledku použití těchto emulzí, umožňujících mazání, není tedy nutná žádná operace mazání po ochranném zpracování a před tvářením. Vysušená protikorozní vrstva má tedy být dostatečně tlustá a obsahovat dostatek mazacího materiálu k zajištění žádaného mazacího účinku. Tak při použití mazacích emulzí podle dosavadního stavu techniky, vyhovuje, když:

- povrchová hustota této vysušené vrstvy je vyšší než 0,5 g/m²,
- hmotnostní poměr mazacího materiálu k hmotnosti polymeru je vyšší než 0,1 %, obvykle vyšší než 5 %.

Vyhovuje, jestliže u těchto ochranných emulzí s mazací schopností má vysušená ochranná vrstva nanesená na plech mastný charakter.

Úkolem vynálezu je rovněž, aby takto protikorozně zpracovaný a mazaný plech neměl mastný vzhled.

Za tímto účelem při způsobu výroby smaltované součásti uvedeného typu podle vynálezu má mít ochranná koloidní polymerní emulze následující charakteristiky:



- emulze obsahuje hmotnostně alespoň 0,7 % nejméně jednoho korozpouštědla jiného než voda,
- koloidy obsahují hmotnostně alespoň 0,1 % oleje,
- střední velikost uvedených koloidních částic je menší než 1000 nm.

Podle výhodného provedení

- korozpouštědlo se volí ze souboru zahrnujícího ethanol, hexadekan a polyalkylenglykoly;
- podíl mazadlového materiálu v koloidech, vztažený k hmotnosti polymeru, je $\geq 1\%$ a nižší než 5 %. Jedno procento odpovídá minimálnímu množství k získání dostatečně výrazného mazacího účinku, aby bylo možno plech vylisovat bez předběžného mazání, 5 % odpovídá množství, od kterého již vysušená vrstva může mít mastný vzhled;
- monomerní podíly polymeru obsahují alespoň jeden monomer M1, volený ze souboru zahrnujícího estery kyseliny akrylové nebo methakrylové a alespoň jeden monomer akrylový nebo methakrylový M2 obsahující skupinu kyseliny, amidu nebo aminu, monomery M1 a M2 činí alespoň 30 % celkové hmotnosti polymeru a alespoň monomer M2 tvoří méně než 25 % hmotnosti polymeru; podle jedné varianty může množství monomerů uvedeného polymeru tvořit také alespoň jeden monomer M3 kopolymerizovatelný ethylenicky nenasycený jiný než ester kyseliny akrylové a ester kyseliny methakrylové;
- v prostředku uvedeného polymeru je podíl různých monomerů upraven tak, aby teplota přechodu do sklovitého stavu T_g byla $-40\text{ }^\circ\text{C} < T_g \leq +20\text{ }^\circ\text{C}$.

V důsledku těchto předností se získá sušená vrstva dostatečně mazající k usnadnění lisování, dostatečně duktilní k tomu aby byla deformována bez přetržení po vylisování, dostateč-

20.08.02

ně krycí k účinné protikorozní ochraně a nadto nemá vysušená vrstva mastný vzhled.

Významnou předností emulzí, jejichž koloidy obsahují mazací materiál a vykazují střední velikost nižší než 1000 nm v důsledku obsaženého korozpouštědla a mazacího materiálu je, že jsou daleko stálejší než shora citované mazací emulze podle dosavadního stavu techniky, což usnadňuje jejich nanášení na plech a dovolují získat ochranný povlak jak tenký tak homogenní.

K přípravě ochranné mazací a netukové emulze, jejíž koloidy obsahují mazací materiál a jejichž průměrná velikost částic je menší než 1000 nm, se s výhodou používá následujících monomerů:

- alespoň jednoho monomeru M1, voleného ze souboru zahrnujícího estery kyseliny akrylové, jako je n-propylakrylát, isobutylakrylát, n-butylakrylát (ABu), sek-butylakrylát, terc-butylakrylát, n-hexylakrylát nebo laurylakrylát (LA) a/nebo zahrnujícího estery kyseliny methakrylové, jako je methylmethakrylát (MMA), ethylmethakrylát, n-butylmethakrylát, isobutylmethakrylát, sek-butylmethakrylát, terc-butylmethakrylát, n-hexylmethakrylát, cyklohexylmethakrylát, ethylhexylmethakrylát (EHMA), laurylmethakrylát;

tyto estery mohou obsahovat několik funkčních skupin "hydroxylových", jako je hydroxyethylmethakrylát nebo hydroxypropylmethakrylát, nebo několik "epoxy" skupin jako je glycidylmethakrylát, nebo jednu nebo několik skupin "aminových" nebo "nitrilových".

- alespoň jednoho monomeru M2, voleného ze souboru zahrnujícího kyseliny, jako je kyselina akrylová (AA), methakrylová, itakonová, maleinová nebo fumarová;

podíl monomeru M2 má zůstat dostatečně slabý:

200800

- aby použitý mazací materiál pro přípravu zůstal mísitelný ve směsi monomerů, tedy "kompatibilní" s organickou směsí,
- k zachování dobrých tribologických vlastností, přinášených hlavně monomermem M1.

V praxi zůstává hmotnostní podíl monomerů M2 nižší než 25 % se zřetelem na hmotnost organické směsi k emulgování.

S výhodou se používá také k přípravě této ochranné a nemastné emulze ještě monomeru M3 polymerovatelného, ethylenicky nenasceného, jiného než je akrylový nebo methakrylový ester, voleného s výhodou ze souboru zahrnujícího s výhodou vinylový monomer, jako je styren, methylstyren a vinyltoluen.

V tabulce I jsou uvedeny monomery použité ke zkouškám, stejně jako hodnota T_{gM} teploty přechodu do sklovitého stavu odpovídajících kopolymerů, použitá k výpočtu teploty přechodu do sklovitého stavu T_g získaného polymeru v emulzi podle vynálezu.

Tabulka I

Zkraky monomerů

Zkrakta	Jméno monomeru	T_{gM} °C	Rodina monomeru
ABu	butylakrylát	-54	akrylester (M1)
LA	laurylakrylát	- 3	akrylester (M1)
MMA	methylmethakrylát	+105	methakrylester (M1)
EHMA	2-ethylhexylmethakrylát	-10	methakrylester (M1)
AA	kyselina akrylová	+109	"kyselá skupina" (M2)
NMA	hydroxymethylakrylamid	+166	"funkční amid"
MDAEMA	dimethylaminoethyl- methakrylát	+19	"funkční amin"

Proporce různých monomerů M1, M2, případně M3 v prostředí jsou upraveny známým způsobem k dosažení jednak dobrých filmotvorných vlastností emulze, jednak k dosažení teploty přechodu do sklovitého stavu (T_g) polymeru -40 °C až $+20$ °C.

Dobrymi filmotvornými vlastnostmi emulze jsou vlastnosti, které dovolí nanášet na substrát tenký film homogenní tloušťky dostatečně tenký k vytvoření suchého vzhledu a homogenní, aby byl účinný proti korozi.

Je-li teplota přechodu do sklovitého stavu filmu nižší než přibližně 0 °C, je tenký film obvykle dostatečně pružný a odolný a protikorozně účinný pod přibližně 0 °C; zvláště pokud je do filmu začleněn polyalkylenglykol jako kosolvát, zjišťuje se, že se tyto vlastnosti filmu uchovávají, i když je teplota T_g vyšší než 0 °C, do chvíle kdy T_g zůstává nižší než přibližně 20 °C.

Kdyby T_g byla vyšší než 20 °C, bylo by nebezpečí, že filmotvorné vlastnosti i tribologické vlastnosti by byly zničeny.

Vzorec FOX-FLORY vyjadřuje závislost teploty přechodu do sklovitého stavu T_g heteropolymeru na podílu monomerů v polymeru

$$1/T_g = \sum \left(\frac{W_M}{T_{gM}} \right)$$

kde W_M je hmotový podíl monomeru M v polymeru a T_{gM} je teplota přechodu do sklovitého stavu homopolymeru odpovídajícího monomeru M.

K přípravě mazací ochranné a nemastné emulze se používá mazacího materiálu nejenom k získání mazacích vlastností, ale k získání v okamžiku přípravy emulze účinku "kopovrchově ak-



tivního", umožňujícího zlepšit stálost emulze.

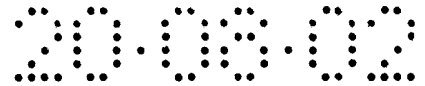
K získání zpracovací emulze dostatečně stálé, vykazující koloidy, jejichž střední velikost částic je nižší než 1000 nm s protikorozní a mazací účinností, je výhodné opět připojit mazací materiál, s výhodou alespoň 0,1 % s výhodou alespoň 1 % vztaženo k hmotnosti výchozí organické fáze.

K získání upravovacího filmu suchého vzhledu, je nutno, aby qusi totalita přidaného mazacího materiálu do výchozí organické směsi mohla být integrována na koloidy emulze za fyzikálních a chemických podmínek uvedení této směsi do emulze, aby zejména koloidy akrylového polymeru získané emulze obsahovaly tento mazací materiál, tak, aby získaná emulze neměla mastný vzhled, když se nanáší tenká vrstva. V praxi zůstává tak množství mazacího materiálu, vztažené k výchozí hmotě monomerů organické směsi nebo organické fáze získané emulze, nižší než 5 %.

Jako mazacího materiálu je možno použít přírodních olejů, živočišného, rostlinného nebo minerálního (ropného) původu, nebo olejů syntetických. K dalším zkouškám je použito parafinového oleje (zkratka "paraf") nebo oleje QUACLAD^R s označením N8021 (společnost QUAKER) (zkratka "Q.N8021") nebo ricinového oleje (zkratka "ricin"), který sestává převážně z triglyceridu kyseliny ricinolejové.

K přípravě ochranné mazací a nemastné emulze se provádí emulzní polymerace směsi monomerů. Pro přípravu této emulze a pro polymeraci, se používá také:

- iniciátor radikálové polymerace, organicky rozpustný, obvykle aktivovatelný teplem; volí se například iniciátor ze souboru zahrnujícího peroxidy nebo azosloučeniny; iniciátorem, použitým při zkouškách, je 2,2'azobisisobutyronitril (AIBN), který je aktivní přibližně od 60 °C.

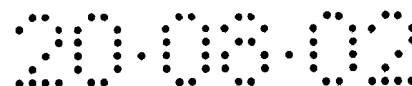


- alespoň jedno povrchově aktivní činidlo k emulgování organické fáze do vodné fáze; při zkouškách se používá směs neiontových povrchově aktivních činidel, jako je methylnpoly-methakrylát - ethylenpolyoxid (PMMA-POE) a iontového povrchově aktivní činidlo jako je natriumdodecylsulfát (SDS); tato směs emulgátorů umožňuje získat zpracovatelské emulze obzvláště stálé i za zvýšených smykových rychlostí, které se vyvolají když se aplikuje emulze rozprašováním; použití emulgačního činidla, připraveného roubováním kyseliny akrylové na oleje, jak je to popsáno v patentovém spise číslo GB 2 007 237 by nedovolovalo získat žádanou stálost.

Aby byla získaná emulze polymeru dostatečně stálá při skladování (nulová rychlost smyku) a za podmínek použití (zvýšená smyková rychlost) a aby byla použitelná homogenně na tenký film, jmenovitě s povrchovou hustotou až 0,5 g/m², je výhodné zůstávali střední velikost částic koloidů nižší než 1000 nm, k výhodou ≤ 500 nm. Takové emulze podle vynálezu spadají do kategorie "miniemulzí" dále definovaných.

Obecně se emulze rozřídují do tří velkých skupin podle velikosti částic svých koloidů:

- obyčejné emulze, nazývané také "makroemulze", se obvykle připravují smísením dvou nemísitelných kapalin s jedním nebo s několika povrchově aktivními činidly, iontovými, neiontovými nebo s jejich směsí; získaná emulze má formu kapek, jejichž velikost se blíží mikrometru; makroemulze jsou neprůsvitné, mléčného vzhledu a mají sklon usazovat se při skladování.
- "mikroemulze" se připravují s použitím směsí s povrchově aktivními činidly, obvykle ve směsi s iontovými povrchově aktivními činidly s alkoholem s krátkým uhlíkovým řetězcem (typu pentanolu nebo hexanolu); mikroemulze jsou termodyna-



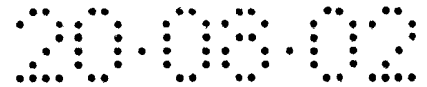
micky stabilními dispersemi oleje ve vodě, nebo naopak vody v oleji, které vykazují kulovité kapičky nebo koloidy, jejichž průměr je nižší než je čtvrtina délka vlny viditelného světla, tedy řádově 10 až 100 nm; díky tomuto malému rozměru jsou mikroemulze průsvitné, případně průhledné.

- "miniemulze" se připravují s použitím směsí s iontovými nebo s niontovými povrchově aktivními činidly se společným povrchově aktivním činidlem, jako je mastný alkohol nebo ještě alkan s dlouhým uhlíkovým řetězcem; obvykle se charakterizují dvěma základními vlastnostmi: zvýšenou stálostí a velikostí částic nebo koloidů obecně mezi 50 až 1000 nm, s výhodou 50 až 500 nm; miniemulze jsou fluidní, neprůsvitné, a mléčného vzhledu.

Akrylový polymer ochranné mazací a nemastné emulze se tedy polymeruje na miniemulzi, k získání stálejší a snáze aplikovatelné emulze, než když se polymeruje na klasickou emulzi typu makroemulze. K připravení miniemulze se používá kopovrchově aktivního činidla a korozpouštědla:

- jako kopovrchově aktivního činidla se používá podle vynálezu již popsaného oleje jako základní součásti výchozí organické směsi nebo jako základní složky sestávající z koloidů akrylových polymerů získané emulze; ostatní klasická kopovrchově aktivní činidla mohou být přidána;
- jako korozpouštědla se použije nevodného rozpouštědla nemísitelného s vodou; jako korozpouštědla je možno použít ethanolu nebo hexadekanu; s výhodou, ke zlepšení užitkových vlastností mazací emulze podle vynálezu se jako korozpouštědla používá polyalkylenglykolu.

Ochranná mazací a nemastná emulze podle vynálezu může obsahovat také další aditiva: například další povrchově aktivní



činnidla k lepšímu smáčení zpracovávaného povrchu, protiplísňová činnidla, inhibitory koroze, bakteriocidní činnidla, přísady k úpravě vůně, barviva nebo pigmenty.

Inhibitory koroze se volí například ze souboru zahrnujícího:

- 1) soli kyselin a aminosoli,
- 2) soli mastných alkoholů, případně ethoxylované a/nebo fosfátované,
- 3) zinečnaté soli kyselin karboxylových, popřípadě mastných,
- 4) boráty a/nebo fosfáty alkanolaminu,
- 5) aluminiumfosfáty nebo zinkfosfáty.

V tabulce II se uvádějí příklady inhibitorů s jejich obchodními názvy a jejich zkratkami; zároveň se uvádějí jejich výrobci a jejich hlavní složky podle čísla 1) až 5) uvedeného seznamu a jejich hlavní charakteristiky.

Tabulka II

Inhibitory koroze

Zkratka	Obchodní označení	Společnost	Složení/charakteristika
BBA	Emadox BBA	LABEMA	(4) borát-mazací
NB	Emadox NB		(4) borát + fosfát-adherent
3059E	3059E	SIDOBRE SINNOVA	emulgovatelný polyamin
RC305	Ibda RC305	CRODA	(4) borát
I 252	Irgacor 252 FC	CIBA	(3)
I 1405	Irgacor 1405		hydrofobní
I 1930	Irgacor 1930		
S379	SetAdFa379	CONDEA-SERVO	(1)- adhezní účinek

Polymery ochranných mazacích a nemastných emulzí se připravují o sobě známým způsobem radikálové emulzní polymerace



v přítomnosti radikálového iniciátoru: podle vynálezu se mazací materiál přidává do výchozí organické směsi, před uvedením do emulze na rozdíl od způsobu popsaného v citovaném patentovém spise JP 82 108114A.

Při přípravě emulze se postupuje následujícím způsobem:

2) Příprava výchozí organické fáze: v uvedených poměrech se připraví organická směs monomerů obsahující M1, M2, případně M3 z mazacího prostředku v předem určených poměrech, nakonec se přidá organorozpustný iniciátor; směs se připraví za míchání k dosažení homogenní organické fáze. K míchání je možno použít mechanických prostředků nebo ultrazvuku.

Je vhodné, když se podmínky přípravy směsi, jako je teplota a způsob míchání přizpůsobí k vyloučení, nebo alespoň k omezení iniciace polymerace v tomto stadiu. Je-li iniciátorem AIBN, který je aktivní po překročení teploty 60 °C je vhodné:

- udržovat směs na teplotě mírně vyšší než 60 °C,
- upravit míchací prostředky k omezení ohřevu směsi hodně nad 60 °C; je výhodnější použít mechanických míchadel než ultrazvuku.

2) Příprava vodné fáze: rozpustí se povrchově aktivní činidla v demineralizované vodě. Při tomto způsobu přípravy se nezavádí korozpouštědlo ani kopovrchově aktivní činidlo.

3) Dále se postupuje klasickým způsobem k přípravě miniemulze organické fáze do vodné fáze, například takto: za míchání se přikapává organická fáze do vodné fáze, pak, za stálého míchání k homogenizaci, se přidá jedno nebo několik korozpouštědel a případně jedno nebo několik kopovrchově aktivních činidel a případně, za podmínek přizpůsobených k vytvoření miniemulze, jejíž koloidy nebo organické kapičky mají průměr menší než 1000 nm, s výhodou menší nebo rovný 500 nm a tedy k vytvo-



ření suchého ochranného filmu menší tloušťky.

Pří sada kopovrchově aktivního činidla je případná, jelikož podle vynálezu výchozí olej, tvořící organickou fázi, již má kopovrchově aktivní působení. V tomto stadiu se mohou přidat i jiná klasická kopovrchově aktivní činidla, jako je mastný alkohol nebo alkan s dlouhým uhlíkovým řetězcem s až 10 atomy uhlíku.

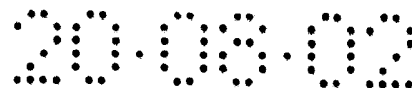
Podle varianty vynálezu se korozpouštědlové činidlo přidává do vodné fázi před etapou realizace miniemulze; volí se korozpouštědlové činidlo mísitelné s vodou v požadovaných poměrech.

Podmínky míchání a homogenizace k vytvoření emulze se týkají "fyzické" přípravy, jako jsou povaha a poměry povrchově aktivních činidel a činidel kopovrchově aktivních, jako je olej organického původu a korozpouštědla se týkají "chemických" podmínek přípravy. Tyto podmínky fyzické a chemické se přizpůsobují známým způsobem k získání miniemulze podle požadovaných kritérií velikosti koloidů a stálosti emulze.

K míchání a/nebo k homogenizování je možno použít míchadla ULTRATURAX^B, k udělení směsi stříh při zvýšených rychlostech.

Velikost získaných koloidních částic se dá měřit klasickými způsoby založenými na quasi-pružné difuzi světla.

V tomto stadiu přípravy je velmi důležité, aby mazací látka výchozí organické fáze byla integrována do koloidu a je třeba ji vhodně rozdělit. Překročí-li podíl mazacího materiálu mez kompatibility, dané pro danou výchozí organickou směs za daných podmínek emulgace, objeví se různé soubory koloidů po emulgování a výsledný zpracovací prostředek nemůže dosáhnout "suchého" ochranného filmu, tedy nemastného.



Rozdělení koloidů emulze podle velikosti jejich částic je možno provést klasickým způsobem, jako míry založené na quasi-pružných vlastnostech světla; tato distribuční křivka umožňuje určit, zda emulze představuje:

- jediný homogenní soubor: distribuční křivka má jen jedno maximum,
- více souborů: distribuční křivka má několik maxim.

Existence pouze jednoho souboru v emulzi znamená, že mazací materiál je integrován do koloidů podle vynálezu; naopak existence dvou oddělených souborů v emulzi znamená, že mazací materiál není integrován do koloidů.

4) Postupuje se klasickým způsobem emulzní polymerace například následujícím způsobem: aplikuje se miniemulze získaná za podmínek aktivace iniciátorem. Je-li iniciátor aktivovatelný teplem, zahřeje se miniemulze na teplotu vyšší než je teplota aktivace iniciátoru, při AIBN mezi teplotou 60 až 100 °C. Emulze se udržuje na této teplotě po dobu nutnou k polymeraci, což je přibližně 24 hodin. Během té doby se emulze zbaví kyslíku promýváním dusíkem.

Získá se tak miniemulze akrylových nebo methakrylových polymerů připravená k použití, vyžadující případně zředění vodou ke zpracování povrchu schopného vytvořit na tomto povrchu tenkou a suchou ochrannou a mazací vrstvu.

Jak bylo shora uvedeno, mohou být do směsi určené k vytvoření miniemulze nebo v pozdějším stádiu přípravy nebo dokonce do emulze připravené k použití přidány další přísady. Používá se zejména inhibitorů koroze, například v množství alespoň 10 g/l inhibitorů uvedených v tabulce II.

Získaná vodná emulze je tedy stálá, tekutá a stejnoměrná. Částice polymerů v disperzi představují obecně střední průměr



50 až 1000 nm. Podíl pevného materiálu v disperzi je obecně 10 až 50 % vzhledem k celkové hmotnosti emulze, například řádově 18 %.

Je možno například diferenční vyplachovací kalorimetrií stanovit teplotu přechodu do sklovitého stavu (T_g) pevné polymerní fáze emulze. Tato teplota závisí v podstatě na povaze podílů monomerů, jak shora uvedeno. Přísada mazacího materiálu má obecně za úkol snížit tuto teplotu přechodu do sklovitého stavu. Tak zůstává vliv podílu mazacího materiálu na teplotu přechodu do sklovitého stavu rovněž prostředkem k ověření začlenění tohoto mazacího materiálu do koloidů. Nedostatek vlivu může být příznakem chybějící integrace mazacího materiálu do koloidů; klasickými hodnotami T_g jsou -40, -20, 0 a 20 °C.

Vynález objasňují, nijak však neomezují, následující příklady praktického provedení,

MATERIÁLY

1) Plech

Použít lze oceli válcované za tepla nebo válcované za studena. Volí se hladká ocel upravená ke smaltování s obchodním označením E 310, o tloušťce 1,7 mm.

2) Emulze k dočasné ochraně proti korozi

2.1 Veškerý olej a referenční emulze pro porovnávací zkoušky: emulze se připravují emulgací a rozpuštěním ve vodě olejnatých bází z tabulky I. Veškerý olej QUAKER 8021 se použije tak jak je.

Kovový povrch určený ke zpracování má být čistý, prostý špíny a stop oleje. Použít lze emuluse z dekapovací operace.

20.08.02

Pokud není hodnota pH získaných emulzí 7 až 11, je výhodné nastavit ji na hodnotu pH 7 až 11 k zabránění nebezpečí koroze substrátu emulzí.

K nanesení emulze na kovový plech k ochraně proti korozi je možno postupovat rozprašováním, ponořováním, indukci i odstředováním. Po nanesení se získaný povlak suší při teplotě obecně mezi 40 až 150 °C, například ofukováním horkým vzduchem.

K nanesení veškerého oleje, postupuje se elektrostatickou pulverizací.

Podmínky nanášení a sušení se volí k získání povrchové hustoty vyznačené v tabulce III.

Tabulka III

Olejové báze pro emulze dočasné ochrany

Emulgovatelná olejová báze a obchodní označení	Míra zředění %	Povrchová hustota za sucha (g/m ²)
QUAKER 8021	(veškerý olej)	1
CASTROL Aquabeige	už předem ředěný	1,5
QUAKER 200 BF	15	1,5
CASTROL Aquasafe 21	5	0,5

2.2 Emulze k provádění vynálezu:

Mechanickým mícháním směsi monomerů a mazacího materiálu se připraví následující fáze:

- butylakrylát: 74,8 g,
- methylnmethakrylát: 24,2 g,
- kyseliny akrylová: 11 g,

20.08.02

- parafinový olej: 2,75 g,
- AIBN jako iniciační činidlo: 2,2 g.

Připraví se následující vodná fáze:

- demineralizovaná voda: 500 g,
- 8,25 g PMMA/POE a 0,5 g SDS jako povrchově aktivní činidla
- 75 ml ethanolu jako korozpouštědlo.

Z této organické fáze a z této vodné fáze se za použití obecného způsobu polymerace a dále popsané přípravy emulze, připraví emulze dočasné ochrany, mazací a nemastná.

Získá se emulze akrylových a methakrylových polymerů, obsahující přibližně hmotnostně 18 % pevných látek, mající následující vlastnosti:

- emulze obsahuje hmotnostně 10 % korozpouštědla, v tomto případě ethanolu,
- koloidy této emulze obsahují přibližně hmotnostně 2,5 % oleje,
- střední velikost částic koloidů je menší nebo rovna 500 nm.

Do získané emulze se přidají inhibitory koroze: 10 g/l BBA a 10 g/l S379 (významy a zkratky obsahuje tabulka II).

Získaná emulze je tedy připravena k použití pro ochranné zpracování podle vynálezu. Po nanesení a vysušení za podmínek přizpůsobených k získání vysušené vrstvy s povrchovou hustotou přibližně 2 g/m², zpracovaný povrch plechu nemá mastný vzhled.

Sušení se může provést za teploty dostatečně nízké k zabránění zesílení polymeru emulze, tak, aby byla vysušená vrstva snadno odstranitelná klasickým způsobem odmaštění, aby měla takto provedená vrstva dočasný charakter. Sušení může být provedeno za teploty vyšší, aby vyvolala alespoň částečné zesílení polymeru v chránicí vrstvě, neboť nemusí být odstraňována

20.08.02

odmaštěním při provedení podle vynálezu.

Ke zkouškám se použije tři prostředků, uvedených v tabulce IV.

Tabulka IV

Prostředky ke smalování kovů

Dodavatel a obchdní označení	Stav	Způsob nanesení ponořováním	Teplota měknutí
FERRO MS502B	tekutý (kašovitý)	ponořením pistolí	430 °C
PEMCO 63/55/13/25	tekutý	ponořením	480 °C
PEMCO PP800M62037	pevný (prášek)	pistolí	(>400 °C)

METODY:

1) Tribologický test

K tribologickému testu se použije o sobě známého tribometru plan-plan.

Po zpracování dočasnou protikorozní ochranou, avšak bez dodatečného naolejování se vzorky testovaných plechů sevřou silou F_s mezi dvě desky rychlořezné oceli o povrchu 1 cm^2 .

Měří se součinitel tření k při protahování vzorku konstantní rychlostí V vůči deskám na dráze D o celkové délce 180 mm , za současného zvětšování síly F_s od 200 daN na začátku testu až do 2000 daN na konci testu. Rychlost V protahování je 10 mm/s .

20.08.02

Křivka vývoje součinitele tření k v závislosti na čase nebo síle F_s sevření je obecně klesající, vzácněji konstantní. K vyhodnocení tribologické výkonnosti se měří obvykle součinitel tření μ_F na konci křivky, pro $F_s \approx 1800$ daN.

2) Test koroze "humidotherme" (neboli "humido", nebo "FKW")

Po zpracování dočasnou protikorozní ochranou se testované vzorky plechu umístí tak, jak jsou, do klimatické komory podle normy DIN 50017 z října 1982, která simuluje korozní podmínky závitů návinu plechu nebo plechu odstřiženého ma list během skladování.

Vzorek se podrobí následujícímu klimatickému cyklu: osm hodin při teplotě 40°C a 95% až 100% vlhkosti, 16 hodin při teplotě 20°C a 75% relativní vlhkosti.

Výsledkem testu je počet po sobě následujících cyklů před objevením čtyř korozních bodů na vzorku.

3) Korozní test "transport"

Testované vzorky se umístí do klimatické komory v sevřených paketech 4 vzorků, což simuluje korozní podmínky uvnitř návinu plechu během dopravy.

Klimatický cyklus, kterému je vystaven paket testovaných vzorků je: 10 hodin při teplotě 40°C a 95% vlhkosti, 4 hodiny při teplotě 20°C a 85% vlhkosti, 10 hodin při teplotě -5°C a 0% vlhkosti, 8 hodin při 30°C a 85% relativní vlhkosti.

Výsledkem testu je počet po sobě následujících cyklů před objevením na čele vzorku mírného poskvrnění vlivem koroze.

20.08.02

4) Test odmastitelnosti

K vyhodnocení odmastitelnosti (v %) se používá způsobu Renault D691713/C. Po zpracování dočasnou ochranou proti korozi se vzorky testovaného plechu podrobí účinku alkalické odmašťovací lázně za definovaných podmínek.

Schopnost vrstvy dočasné ochrany být odmaštěna nebo odstraněna se vyhodnocuje na bázi míry smočení po odmaštění.

Odmašťovací lázeň má toto složení:

demineralizovaná voda,

metasilicát sodný 35 g/l)

fosforečnan sodný (16 g/l) ethoxylovaný nonylfenol 10 mol (4 g/l)

kyselina nitriloctová (2 g/l).

Testovaný vzorek se ponoří úplně do této lázně o teplotě 60 °C na 3 minuty. Vzorek se pak čistí ve vodní lázni jednu minutu, pak pod proudem vody 30 sekund. Po oplachu se vzorek udržuje ve sklonu 45° a stanoví se procento smočené plochy po 30 sekundách odkapání.

Povrchy, na nichž nedochází k porušení filmu vody, se považují za 100% odmaštěné. V opačném případě se zaznamená procento do 100 %.

5) Test smáčení plechu tekutou smaltovací kaší

Smaltovací prostředky se nanášejí v pevném stavu (prášek) nebo v tekutém stavu (kaše).

Po zpracování dočasnou ochranou proti korozi (kromě referenčních vzorků "odmaštěný plech" se testované plechy povléknou kaší. Získané výsledky smáčitelnosti se roztřídí na špatný

20.08.00

(--), střední (-), přijatelný (o), dobrý (+) a výtečný (++)
Zatřídění odpovídá vizuálnímu posouzení. Dobré ukotvení kaše na vzorku odpovídá dobré smáčenlivosti, zatímco sklouzávání kaše ze vzorku odpovídá špatné smáčitelnosti.

6) Chování během vypalování zesklivatění smaltu a vyhodnocení získané vrstvy smaltu

Po zpracování dočasnou antikorozi ochranou, po nanesení vrstvy o tloušťce 150 až 350 μm v suchém stavu smaltovacího prostředku naneseného ponořením nebo pistolí, se získané vzorky vypálí za podmínek upravených k zesklivatění frity smaltovací směsi, k získání smaltovaného vzorku.

Výsledek testu spočívá ve zjištění případných anomálií, které se vyskytnou během vypalování a které se pozorují na smaltovaném povrchu, jako je problém smrštění smaltu, které odpovídá špatné smáčenlivosti povrchu fritou, nebo problémy bublinatosti nebo pěnivosti.

7) Ulpění získané vrstvy smaltu na plechu

Test ulpění spočívá ve vyhodnocení dopadu ocelové kuličky o průměru 20 mm po styku se smaltovaným povrchem oceli, jestliže se nechá spadnout svisle na tuto kulička buchar o hmotnosti 7,5 kg volným pádem z výšky 90 cm.

Vzhled místa dopadu, získaného na smaltovaném povrchu, se vyhodnocuje podle směrnice vydané ústavem "The Institute of Vitreous Enamelles" pod názvem "visual classification of adhesion of vitreous enamel to steel" na špatný (--), střední (-), přijatelný (o), normální (+) a dobrý (++)

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Porovnávací příklad před smaltováním: odolnost proti korozi, odmastitelnost a tribologické vlastnosti různých emulzí

Za použití testu podle odstavce "METODY" se porovnává odolnost proti korozi, kterou vykazují různé emulze, shora popsané, nanesené na ocelový plech, stejně jako odmastitelnost a tribologické vlastnosti. Výsledky jsou v tabulce V.

Tabulka V

Účinky dočasné ochrany proti korozi

Emulze	Koroze FKW	Koroze transportní	Odmastitelnost	Tření μF
QUAKER 8021	>30 cyklů	>20 cyklů	100%	0,14
CASTROL Aquasafe21	10 cyklů	4 cykly	100%	0,15
CASTROL Aquabeige	10 cyklů	-	100%	0,07
QUAKER 200BF	-	-	-	0,11
Polym.akryl*	18 cyklů	12 cyklů	100%	0,06

* Polym. akryl znamená emulzi popsanou pod 2.2 v odstavci
PRODUKTY

Jak z tabulky vyplývá, snižují emulze podle dosavadního stavu techniky CASTROL Aquabeige a emulze "Polym.akryl" podle vynálezu významně součinitel tření jako mazadla.

Příklad 2

Porovnávací testy během smaltování a po něm. Smáčitelnost ple-

20.08.00

chu zpracovaného tekutou smaltovací kaší, chování během vypalování smaltu, vyhodnocení získaného smaltovaného povlaku, ulpění smaltované vrstvy.

Nnanášení tekuté smaltovací směsi ponořením

Za použití testů popsaných v odstavci "METODY" se porovnávají charakteristiky smaltovatelnosti jako příklad vzorků zpracovaných proti korozi různými emulzemi, u kterých se nanáší smaltovací kaše FERRO MS502B. Výsledky jsou v tabulce VI.

Tabulka VI

Smaltovatelnost směsí FERRO MS502B nanesenou ponořením

Emulze	Smáčivost směsi	Vypálení získaného smaltu	Ulpění
bez (odmaštěný plech)	+	dobré	+
QUAKER 8021	+	smrštění smaltu	+
CASTROL Aquasafe	--	smaltování nemožné	+
CASTROL Aquabeige	--	významná bublinatost zčernání smaltu	+
QUAKER 200BF	-	smrštění smaltu	+
Polym.akryl*	+	dobré	++

Dále se porovnají stejným způsobem charakteristiky smaltovatelnosti vzorků zpracovaných proti korozi různými emulzemi, na které se smaltovací kaše PEMCO 63/55/13/25 nanáší ponořením. Výsledky jsou v tabulce VII

20.08.00

Tabulka VII

Smaltovatelnost směsí PEMCO 63/55/13/25
nanesenou ponořením

Emulze	Smáčivost směsi	Vypálení získaného smaltu	Ulpění
bez (odmaštěný plech)	+	dobré	+
QUAKER 8021	+	smrštění smaltu	+
CASTROL Aquasafe21	o	smrštění smaltu	+
CASTROL Aquabeige	+	smrštění smaltu	+
QUAKER 200BF	--	smrštění smaltu	+
Polym.akryl*	+	dobré	++

Zjišťuje se obzvláště dobrá smáčivost povrchů zpracovaných proti korozi emulzí polymerů podle vynálezu ať za teploty okolí nebo při smáčení za zvýšených teplot pokud jde o smáčení smaltu nad teplotou slinutí fritu, kdy je ochranná vrstva částečně znehodnocena.

Zjišťuje se, že tato zvláštní schopnost smáčivosti povrchů zpracovaných těmito emulzemi polymerů se může projevit při teplotě okolí, jednoduchými porovnávacími zkouškami kapky čisté vody na nakloněném povrchu. Pozoruje se také dobrá smáčivost velmi se blížící plechům, jejichž povrch je odmaštěn a plechů, jejichž povrch je povlečen vysušenou vrstvou emulze polymerů podle vynálezu, stejně jako plechů, jejichž povrch je zpracován emulzí QUAKER 8021; kapka vody se skutálí po nakloněné rovině, aniž ji smočí.

Příklad 3

Porovnávací test během smaltování a po něm: podle příkladu 2

Rozprašování tekutého smaltovacího prostředku pistolí

S využitím testů popsaných v odstavci "METODY" se porovnají stejné vlastnosti smaltovatelnosti jako u vzorků podle příkladu 2 zpracovaných proti korozi stejnými různými emulzemi jako podle příkladu 2, na které se pistolí nastříkala tekutá smaltovací emulze FERRO MS502B.

Ze všech testovaných emulzí, pouze CASTROL Aquabeige neumožňuje smočení kaší nanášenou pistolí.

Kromě vzorků zpracovaných podle vynálezu emulzí polymerů, všechna vitrifikační vypálení se projevila významným smrštěním, což charakterizuje vadu ukotvení tekutého smaltu za tepla.

Rovněž se projevuje účinek znehodnocení zčernáním smaltu, je-li nanesen na vysušený povlak produktu CASTROL Aquabeige. Zdá se, že se tento produkt se odbourává za nechávání zbytků za vyšší teploty jako ostatní emulze.

Tyto zkoušky potvrzují výhodné chování povrchů zpracovaných emulzí polymerů podle vynálezu, pokud jde zejména o smáčení za studena a za tepla smalty nanášenými v tekutém stavu.

Porovnávací příklad 1

Porovnávací test během smaltování a po něm: podle příkladu 2
Rozprašování pevného smaltovacího prostředku pistolí

S využitím testů popsaných v odstavci "METODY" se porovnávají stejné vlastnosti smaltování jako u vzorků podle příkladu 2 zpracovaných proti korozi stejnými různými emulzemi jako podle příkladu 2, na které se pistolí nanášel prášek smaltu PEMCO PP800M62037.

20.09.02

Zjišťuje se, že výsledky smaltovatelnosti jsou správné, ať je použito jakékoli emulze:

- při smáčení práškem za studena,
- při smáčení při vypalování: nepozoruje se žádné smrštění smaltu.

Z těchto výsledků vyplývá, že vynález se týká specificky smaltování prostředky nanášenými v kapalném stavu.

Technická využitelnost

Způsob výroby kovového výrobku, sestávajícího z alespoň jednoho plechu, povlečeného sklovitým smaltem, při kterém se povrch po provedení protikorozi ochrany neodmašťuje a vodná tekutá emulze chránící proti korozi obsahuje vodnou fázi a koloidy na bázi akrylového nebo methakrylového polymeru.


JUDr. Petr Kalenský
advokát

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ ŠVORČIK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika

20.09.02

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby kovového výrobku, sestávajícího z alespoň jednoho plechu, povlečeného sklovitým smaltem, při kterém se
 - protikorozně zpracovává plech nanesením na povrch plechu vrstvy vodné tekuté emulze chránící proti korozi a vrstva se vysuší,
 - po provedení protikorozní ochrany se alespoň v jedné etapě nanese na smaltovaný povrch vrstva tekutého smaltovacího prostředku, obsahujícího zesklivatitelnou smaltovou fritu,
 - k zesklivatění se fritu tohoto prostředku alespoň jednou vypaluje,v y z n a č u j í c í s e t í m, že
 - se povrch po provedení protikorozní ochrany neodmašťuje,
 - vodná tekutá emulze chránící proti korozi obsahuje vodnou fázi a koloidy na bázi akrylového nebo methakrylového polymeru.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nanáší a suší ochranná vrstva k získání povrchové hustoty 0,5 až 6 g/m².

3. Způsob podle nároku 1 až 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že emulze obsahuje mazací materiál volený ze souboru zahrnujícího vosky, oleje minerální, rostlinné, živočišné nebo syntetické a mastné kyseliny, přičemž hmotnostní poměr mazacího materiálu k hmotnosti polymeru v emulzi je vyšší než 0,1%.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje alespoň jednu operaci tváření plechu po zpracování ochranou proti korozi a před etapou nanesení smaltovacího prostředku.

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že nezahrnuje žádnou operaci mazání po předběžném zpracování proti korozi a před tvářením.

20.08.02

6. Způsob podle nároku 4 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tvářecí operací je lisování.
7. Způsob podle nároku 3 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že
- emulze obsahuje hmotnostně alespoň 0,7% alespoň jednoho korozpouštědla jiného než voda,
 - koloidy obsahují hmotnostně alespoň 0,1 % mazacího materiálu,
 - střední velikost koloidních částic je menší než 1000 nm.
8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v emulzi je hmotnostní poměr mazacího materiálu k polymeru vyšší nebo roven 1 % a nižší než 5 %.
9. Způsob podle nároku 7 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že korozpouštědlo se volí ze souboru zahrnujícího ethanol, hexadekan a polyalkylenglykoly.
10. Způsob podle nároku 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že monomery uvedeného polymeru obsahují alespoň jeden monomer M1, volený ze souboru zahrnujícího estery kyseliny akrylové a estery kyseliny methakrylové a alespoň jeden akrylový nebo methakrylový monomer M2, který je skupinou kyselou, amidovou nebo aminovou, přičemž monomery M1 a M2 tvoří alespoň 30 % celkové hmotnosti polymeru a alespoň monomer M2 je obsažen ve množství menším než 25 % celkové hmotnosti polymeru.
11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že monomery uvedeného polymeru obsahují nejméně jeden kopolymerovatelný monomer M3 etylenově nenasycený, jiný než ester kyseliny akrylové a ester kyseliny methakrylové.
12. Způsob podle nároku 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že teplota T_g přechodu do sklovitého stavu polymeru je $-40\text{ }^\circ\text{C} < T_g \leq +20\text{ }^\circ\text{C}$.



JUDr. Petr Kalenský
advokát

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ ŠVORČÍK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika