ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU (12)

(22) 30.11.95

(32) 01.12.94

(31) 94/4442769

(33) DE

(40) 12.06.96

(21) 3184-95

(13) A3

6(51)

C 08 F 2/02
C 08 F 220/00
C 08 G 63/91
C 08 G 65/32
C 08 G 69/48
C 08 G 81/02
C 09 D 133/00
C 09 D 151/00
C 09 D 153/00

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt, DE;

(72) Epple Ulrich, Wiesbaden, DE;
Bittner Annegret Ing., Wiesbaden, DE;

(54) Nízkomolekulární funkční kopolymery, způsob jejich výroby a jejich použití

(57) Způsob výroby nízkomolekulárních funkčních polymerů spočívá v tom, že se před počátkem polymerace předloží první množství M1 směsi, která obsahuje alespoň jednu komponentu, zvolenou z olefinicky nenasycených monomerů B a sloučenin A, které samy nejsou kopolymerovatelné, které ale mohou reagovat s alespoň jedním z monomerů B za tvorby kopolymerovatelné addiční sloučeniny, potom se začne polymerace přídavkem iniciátorů polymerace a popřípadě regulátorů, přičemž během polymerace se dávkuje další množství M2 směsi, jejíž složení může být stejné nebo různé s první směsí a která obsahuje alespoň jednu koponentu, zvolenou z olefinicky nenasycených monomerů B a sloučenin A, přičemž v alespoň jednom z množství M1 a M2 je rozpuštěn polymer C.

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, [illegible]

PŘÍL.
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
30. XI 95
DOŠLO
č.j.
PV 3184-95

Nízkomolekulární funkční kopolymery, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká nízkomolekulárních funkčních kopolymerů, způsobu jejich výroby a jejich použití jako pojiv pro laky.

Dosavadní stav techniky

Nízkomolekulární funkční kopolymery se mohou vyrobit radikálovou rozpouštědlovou polymeracím (EP-A 0 408 858, EP-A 0 398 387 , US-A 4,145,513 , DE-A 40 01 580 , DE-A 41 00 430 , DE-A 28 51 614 , DE-A 28 51 615 a DE-A 28 51 616) . Vysoká potřebná množství polymeračních iniciátorů a regulátorů polymerace, jakož i jejich následných produktů, které se zčásti nezabudovávají do polymerních řetězců, ovlivňují vlastnosti polymerů a tím použití jako rychle tuhnoucích potahových prostředků. Kromě toho mohou používané regulátory polymerace, jako jsou například thioly, způsobovat zápach, nebo jsou dokonce jedovaté.

Polymery, které se získají pomocí radikálové rozpouštědlové polymerace při vysokých teplotách ve vysokovroucích rozpouštědlech, mají sice požadované nepatrné molekulové hmotnosti, nemají však již volnou volbu rozpouštění Tato nevýhoda se vyznačuje tím, že výsledné povlaky mohou mít libovolně dlouhou dobu sušení do nezachycování prachu a do nelepivosti zčásti pouze na základě rozpouštědla.

Na druhé straně je možná čistá hmotová polymerace, při které jsou přítomné pouze monomery, polymery a iniciátor a proto se dá takováto polymerace vzhledem k uvolňování velkého množství tepla v krátké reakční době pouze špatně kontrolovat.

Naproti tomu polymerace v substanci, při které se předloží jedna nebo více nízkomolekulárních komponent a tyto se nechají reagovat při zvýšené teplotě s jinými komponentami v radikálové polymeraci, poskytuje hlavní výhodu v efektivním a rychlém odvádění reakčního tepla.

Takovéto substanční polymery jsou produkty prosté rozpouštědel, které se vyskytují buď jako pevné pryskyřice, nebo mohou být rozpuštěné ve většinou nízkovroucích rozpouštědlech. K tomu je výhodné, že stupeň rozpuštění (obsah pevné látky) se může nastavovat. Takovéto polymerace jsou popsané například v EP-A 0 027 931 , EP-A 0 056 971 , DE-P 43 24 801 , DE-P 43 26 656 , DE-P 44 15 319 a DE-P 44 35 950. Zde předložené komponenty, glycidylester, popřípadě maleinát, působí nejprve jako rozpouštědlo a jsou v průběhu reakce úplně zabudovány do produktu kopolymerace, takže již nejsou v konečném produktu přítomné žádné nezreagované rušivé součásti.

Příklady, při nichž se předloží cyklické nebo kruhové komponenty, jako jsou laktony nebo laktamy, samotné nebo v kombinaci s vícemocnými alkoholy, jsou rovněž známé (WO 90/03991 , EP-A 0 580 054).

Edukty se volí tak, aby byl zpětný tok štěpných produktů iniciátoru a nízkovroucích monomerů ovladatelný

také při vysokých polymeračních teplotách. Toto značí omezení při použití nízkovroucích monomerů, jako je například methylmethakrylát.

Kopolymery s vysokým obsahem methylmethakrylátu a proto s tím spojeným sníženým obsahem vinylaromátů jsou žádané, neboť z nich vyrobené potahové prostředky jsou oddolnější vůči povětrnosti a mají menší sklon ke žloutnutí.

Úkolem předloženého vynálezu je vyrobit pomocí výhodného postupu substanční polymerace nové nízkomolekulární funkční kopolymery, který by dovolil také vysoké obsahy nízkovroucích monomerů, jako je methylmethakrylát, při polymeračním postupu.

Podstata vynálezu

Překvapivě bylo zjištěno, že přídavkem makromonomerů, totiž reaktivních oligomerů nebo polymerů, se zvýší schopnost zabudování nízkovroucích monomerů a proto jsou polymery lehce dostupné, neboť tyto obsahují nízkovroucí monomery ve vyšších podílech.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob výroby nízkomolekulárních funkčních polymerů, jehož podstata spočívá v tom, že se před počátkem polymerace předloží první množství M1 směsi, která obsahuje alespoň jednu komponentu, zvolenou z olefinicky nenasycených monomerů B a sloučenin A , které samy nejsou kopolymerovatelné, které ale mohou reagovat s alespoň jedním z monomerů B za tvorby kopolymerovatelné addiční sloučeniny, potom se začne polymerace přídavkem iniciátorů polymerace a popřípadě

regulátorů, přičemž během polymerace se dávkuje další množství M2 směsi, jejíž složení může být stejné nebo různé s první směsí a která obsahuje alespoň jednu komponentu, zvolenou z olefinicky nenasycených monomerů B a sloučenin A , přičemž v alespoň jednom z množství M1 a M2 je rozpuštěn polymer C . Přítomnost komponenty C je podstatným prvkem vynálezu.

Výhodná varianta spočívá v tom, že se nejprve předloží pouze komponenta A a dávkuje se směs monomerů B s komponentou C odděleně nebo společně s iniciátorem polymerace a popřípadě s regulátorem.

Další výhodná varianta způsobu spočívá v tom, že se předloží orztok komponenty C v komponentě A a potom se dávkuje směs monomerů B , popřípadě za přídavku dalšího množství komponenty C , odděleně nebo společně s iniciátorem polymerace a popřípadě s regulátorem.

Třetí výhodná varianta způsobu spočívá v tom, že se nejprve předloží množství M1 směsi monomerů B , komponenty A a komponenty C a potom se dávkuje množství M2 jinak složené směsi monomerů B , popřípadě za přídavku dalšího množství komponenty C , odděleně nebo společně s iniciátorem polymerace a popřípadě s regulátorem. Při tom se nízkovroucí monomery přidávají teprve v průběhu polymerace.

Další varianta spočívá v tom, že se jedna nebo několik sloučenin A přidává po ukončení polymerace.

Další varianta spočívá v tom, že se dodatečné množství iniciátorů polymerace a popřípadě regulátorů dávkuje během

polymerace.

Při obzvláště výhodné variantě způsobu podle předloženého vynálezu se předloží alespoň jedna komponenta A , zvolená z maleinátů, laktonů, laktamů, monoepoxidů (glycidylové komponenty), ketenů, cyklických karbonátů a cyklických formalů, popřípadě také v kombinaci s vícemocnými alkoholy; směs alespoň jednoho oligomeru nebo polymeru C s alespoň jednou funkční skupinou nebo polymerovatelnou jednotkou a monomerů B , které mají zčásti nízké teploty varu, se vytvoří "in situ" nebo se přidá; potom se provede radikálová substanční polymerace. Parametry, polymerační teplota, jakož i druh a množství iniciátoru a popřípadě regulátoru, se volí tak, aby polymerace byla ovladatelná a aby nezreagované rušivé součásti nebyly obsaženy v konečném produktu.

Kopolymery podle předloženého vynálezu jsou obzvláště vyrobitelné radikálovou reakcí

A jednoho nebo několika glycidylesterů nasycených alifatických monokarboxylových kyselin s terciárním nebo kvarterním α-uhlíkovým atomem,

B alespoň dvou nenasycených kopolymerovatelných monomerů, z nichž alespoň jeden obsahuje alespoň jednu karboxylovou skupinu a

C alespoň jednoho oligomeru nebo polymeru, který nese buď alespoň jednu funkční skupinu nebo jednu polymerovatelnou jednotku.

Obzvláště se získají výhodné produkty ve smyslu předloženého vynálezu, když se směs

A 1,0 až 35,0 % glycidylesterů se 7 až 30 uhlíkovými atomy alifatických nasycených monokarboxylových kyselin s terciárním nebo kvarterním α-uhlíkovým atomem,

B 98,9 až 40,0 % alespoň dvou nenasycených kopolymerovatelných monomerů, z nichž alespoň jeden obsahuje alespoň jednu karboxylovou skupinu a

C 0,1 až 25,0 % alespoň jednoho oligomeru nebo polymeru, který obsahuje buď alespoň jednu funkční skupinu nebo jednu polymerovatelnou jednotku,

podrobí radikálové polymeraci, přičemž při výhodné formě provedení se předloží alespoň komponenta A , glycidylester, a při teplotě 80 °C až 250 °C se tak dlouho nechá reagovat s komponentou B a C a alespoň jedním iniciátorem suspensní polymerací, dokud se nedosáhne reakčního stupně alespoň 95 % , výhodně 97,5 % a komponenta B obsahuje alespoň 0,5 % monomerů, obsahujících karboxylové skupiny a komponenta C je alespoň jeden oligomer nebo polymer, který se spoluzabudovává do výsledného kopolymeru.

Při jedné výhodné formě provedení se předloží směs z komponenty A a komponenty C a potom se dávkují monomery B společně nebo odděleně s polymeračními iniciátory.

Při další výhodné formě provedení se komponenta C tvoří "in situ" z komponenty A a dalších nízkomolekulárních sloučenin nebo monomerů před tím, než se nadávkuje

hlavní množství monomerů a iniciátory polymerace. Jako příklady pro tento pracovní postup je možno uvést použití epoxidových sloučenin jako komponenty A a přídavek dikarboxylových kyselin, přičemž za otevření epoxidového kruhu se tvoří polyester, nebo použití laktonů nebo anhydridů dikarboxylových kyselin v kombinaci se dvoumocnými nebo vícemocnými alkoholy nebo hydroxyfunkčními monomery. Výhodně se komponenta C při tomto pracovním postupu tedy tvoří polyadicí alespoň difunkční nízkomolekulární sloučeniny na část nebo součást komponenty A nebo B .

Předmětem předloženého vynálezu jsou dále nové nízkomolekulární funkční kopolymery, které jsou uvedeným způsobem získatelné.

Dále je předmětem předloženého vynálezu použití těchto polymerů, obzvláště jako potahových prostředků a obzvláště na pevnou látku bohatých ("high solid") potahových prostředků.

Vynález se týká obzvláště hydroxylové skupiny obsahujících akrylátových kopolymerů, obzvláště takových, které mají hydroxylové číslo 40 až 250 mg/g , nízkou viskositu roztoku 15 až 2000 mPa.s (50%, 23 ^{o}C) , střední molekulovou hmotnost (M_w) menší než 10000 g/mol a vysoký podíl methylmethakrylátu. Podíl methylmethakrylátu v kopolymerech podle předloženého vynálezu je vyšší než 15 % , výhodně vyšší než 20 % a obzvláště výhodně vyšší než 25 %. Pomocí zde popsaného způsobu jsou takovéto kopolymery poprvé dostupné. Všechny údaje podílů v % jsou zde a v následujícím hmotnostní podíly a hmotnostní obsahy, pokud není výslovně uvedeno jinak.

Jako komponenta A jsou vhodné takové sloučeniny, které reagují s karboxylové skupiny obsahujícími monomery a/nebo hydroxylové skupiny obsahujícími monomery za adice nebo polyadice, například na estery a amidy. Příklady takovýchto sloučenin jsou struktury, které obsahují epoxidové skupiny, laktonový nebo laktamový kruh nebo cyklickou karbonátovou, acetalovou nebo anhydridovou skupinu. Výhodné jsou laktony a epoxidové sloučeniny, obzvláště glycidylestery alifatických monokarboxylových kyselin, které jsou v α-poloze ke karboxylové skupině rozvětvené.

Reakce mezi karboxylovými skupinami a epoxidovými skupinami může probíhat katalysovaně nebo nekatalysovaně. Jako katalysátory jsou vhodné obzvláště sloučeniny alkalických kovů, kovů alkalických zemin a přechodových kovů, jako jsou například sloučeniny sodíku, lithia, draslíku, vanadu, zirkonia a titanu.

Jako komponenta A se obzvláště výhodně používají glycidylestery α-alkylalkanmonokarboxylových kyselin a/nebo α,α-dialkylalkanmonokarboxylových kyselin, jednotlivě nebo ve směsi. Glycidylestery mají 7 až 30 , výhodně 8 až 25 uhlíkových atomů.

Ve výchozí směsi monomerů sestává komponenta A výhodně z glycidylesteru α,α-dialkylalkanmonokarboxylové kyseliny, jako je například glycidylester kyseliny 10-versatikové nebo 5-versatikové.

Karboxylové skupiny obsahující monomery se musí poskytovat v takovém množství, aby reakce komponenty A proběhla úplně a aby číslo kyselosti v hotovém produktu bylo alespoň 1 mg/g .

Komponenta B je směs alespoň dvou olefinicky nenasycených kopolymerovatelných monomerů, z nichž alespoň jeden (B1) obsahuje karboxylovou skupinu.

Vhodné olefinicky nenasycené kyselé monomery B1 jsou nenasycené monokarboxylové kyseliny s až 22 uhlíkovými atomy a poloestery olefinicky nenasycených dikarboxylových kyselin s až 22 uhlíkovými atomy. Jako příklady je možno uvést kyselinu akrylovou, kyselinu methakrylovou, poloestery kyseliny maleinové, kyseliny fumarové a kyseliny itakonové, jakož i kyselina krotonová, kyselina isokrotonová, kyselina vinyloctová a nenasycené mastné kyseliny s 8 až 22 uhlíkovými atomy, jako je kyselina linolenová, kyselina linolová, kyselina olejová, kyselina arachidonová a kyseliny z ricinového tuku.

Pro katalysu karboxy-epoxidové reakce α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin a monoepoxidů se mohou použít obvyklé sloučeniny, jako jsou například uhličitany, hydrogenuhličitany, mravenčany, jodidy, bromidy, fluoridy a hydroxidy alkalických kovů, jako je sodík, lithium, draslík, rubidium a cesium, jednotlivě nebo ve směsi. Obzvláště se osvědčil hydroxid lithný a hydroxid draselný, jednotlivě nebo ve směsi.

Je účelné, když se použitý hydroxid alkalického kovu, popřípadě sloučenina alkalického kovu, nebo jejich směsi rozpustí v esterifikované kyselině. Může se ale také ze sloučeniny alkalického kovu, například hydroxidů alkalických kovů, uhličitanů alkalických kovů nebo hydrogenuhličitanů alkalických kovů a kyseliny nejprve vyrobit jejich sůl s alkalickým kovem jako katalysátor a potom se může tato

alkalická sůl kyseliny rozpustit v reakční směsi, popřípadě při provádění addiční reakce převést do roztoku zahřátím.

Všeobecně je postačující, když se pro addiční reakci přidá 0,005 % až asi 0,5 % sloučeniny alkalického kovu výše uvedeného typu, vztaženo na hmotnost esterotvorných komponent.

Další součásti komponenty B jsou sloučeniny, zvolené z

B2 esterů alifatických alkoholů a α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin,

B3 esterů alifatických diolů nebo polyolů s n hydroxylovými skupinami pro molekulu a 1 až n-1 mol/mol α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin, přičemž n = alespoň 2,

B4 amidů, N-substituovaných amidů a nitrilů α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin a

B5 vinylových sloučenin, zvolených z vinylesterů alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 20 uhlíkovými atomy, vinylketonů, vinylhalogenidů, vinylaromátů a vinylidenhalogenidů,

přičemž výhodně je vždy obsažena alespoň jedna sloučenina z každé ze skupin B1 a B2 a sloučeniny ze skupin B3, B4 a B5 mohou být obsažené volitelně.

Vhodné sloučeniny skupiny B2 jsou obzvláště estery alifatických alkoholů s výhodně 1 až 30 uhlíkovými atomy

a α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin s výhodně 3 až 22 uhlíkovými atomy, jako jsou například estery kyseliny akrylové a methakrylové s jednomocnými alkoholy s 1 až 30 uhlíkovými atomy.

Obzvláště vhodné sloučeniny skupiny B2 jsou alkylestery, například methylester, ethylester, propylester, 2-ethylhexylester, butylester, isobutylester, terc.-butylester, hexylester, cyklohexylester, nonylester, laurylester, stearylester, 3,3,5-trimethylcyklohexylester, 4-terc.-butylcyklohexylester nebo isobornylester (zahrnující jeho strukturní isomery) kyseliny akrylové, popřípadě kyseliny methakrylové.

Také v dále uváděných komponentách zahrnuje výraz "α,β-nenasycené karboxylové kyseliny" rovněž dikarboxylové kyseliny, jako je například kyselina maleinová, kyselina fumarová a kyseliny itakonová, jakož i jejich poloestery.

Dalšími součástmi komponenty B2 mohou být halogenované estery, jako je například trifluorethylester, pentafluor-n-propylester a hexachlorbicykloheptenylester kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové, methyl-2-fluorakrylát nebo dibromfenyl-2-fluorakrylát.

Jako komponenta B2 se mohou také použít glycidylestery kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové, výhodně glycidylakrylát a glycidylmethakrylát, jakož i glycidylestery kyseliny maleinové nebo kyseliny fumarové a také monomery, které obsahují silanové skupiny. Typickými příklady těchto monomerů jsou akrylátoalkoxysilany, jako je například gama-(meth)akryloxypropyltrimethoxysilan nebo gama-(meth)-akryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan a vinylalkoxysi-

lany, jako je například vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan nebo vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan. Sem spadají také odpovídající acyloxysilany.

Obzvláště výhodné jsou nižší alkylestery (s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkylovém zbytku)m kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové, obzvláště methylmethakrylát.

Sloučeniny B3 jsou estery α,β-nenasycených monokarboxylových kyselin s alifatickými polyoly, popřípadě dioly se 2 až 30 uhlíkovými atomy, obzvláště 2 až 20 uhlíkovými atomy v alkylovém zbytku, přičemž alespoň jedna hydroxylová skupina polyolu, popřípadě diolu, zůstává neesterifikovaná. Tohoto se dosáhne tím, že se polyol s n hydroxylovými skupinami esterifikuje 1 až n-1 mol α,β-olefinicky nenasycené karboxylové kyseliny. Výhodné jsou poloestery s primární hydroxylovou skupinou, jako je například hydroxyethylakrylát, hydroxypropylakrylát, hydroxybutylakrylát, hydroxyamylakrylát, neopentylglykolmonoakrylát, hydroxyhexylakrylát, hydroxyoktylakrylát a odpovídající methakryláty. Jako příklady použitelných hydroxyalkylesterů se sekundární hydroxylovou skupinou je možno uvést 2-hydroxypropylakrylát, 2-hydroxybutylakrylát, 3-hydroxybutylakrylát a odpovídající methakryláty.

Samozřejmě se mohou použít také odpovídající estery jiných α,β-nenasycených karboxylových kyselin, například kyseliny krotonové, kyseliny isokrotonové a kyseliny vinyloctové. Další vhodné sloučeniny jsou poloestery α,β-nenasycených monokarboxylových kyselin s cykloalifatickými dioly, jako je například 1,4-cyklohexandimethanol nebo 3(4),8(9)-bis-(hydroxymethyl)-tricyklo[5.2.1.$0^{2.6}$]dekan, nebo dihydroxyaromáty, jako je například pyrokatechin, hydro-

chinon a bisfenol A . Rovněž vhodné jsou monoestery alifatických a aromatických polyolů, jako je například glycerolmono(meth)akrylát nebo mono(meth)akryláty sorbitolu, pentaerythritolu nebo glykosidů.

Vhodné sloučeniny skupiny B4 jsou amidy, N-substituované amidy, jako jsou N-alkylamidy a N,N-dialkylamidy, jakož i nitrily α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin s výhodně 3 až 22 uhlíkovými atomy, obzvláště deriváty kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové, jako je akrylamid, methakrylamid, N,N-dimethylakrylamid, akrylonitril a methakrylonitril.

Vhodné sloučeniny skupiny B5 jsou vinylestery alifatických lineárních nebo rozvětvených monokarboxylových kyselin, jako je například vinylacetát nebo vinylester kyseliny versatikové, jakož i vinylaromáty, jako je styren, α-methylstyren, vinyltolueny a vinylnaftalen. Další vhodné sloučeniny jsou vinylhalogenidy a vinylidenhalogenidy, jako je vinylchlorid a vinylidenchlorid, jakož i vinylketony, jako je například methylvinylketon a ethylvinylketon a vinylethery, jako je například methylvinylether a isobutylvinylether.

Příkladem sloučeniny ze skupiny B5 je styren jako cenově výhodný standardní monomer. Používá se ale výhodně v omezeném množství (až 45 %, výhodně až 35 %, obzvláště až 30 %) nebo vůbec ne.

Ve výchozí směsi monomerů sestává komponenta B výhodně ze směsi

B1 1 až 50 %, výhodně 3,5 až 40 % , α,β-olefinicky

nenasycených karboxylových kyselin,

B2 5 až 99 % , výhodně 5 až 96,5 % , esterů alifatických alkoholů s 1 až 30 uhlíkovými atomy a α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin,

B3 0 až 45 % , výhodně 0 až 25 % , esterů alifatických diolů nebo polyolů se 2 až 30 uhlíkovými atomy a n hydroxylovými skupinami pro molekulu a 1 až n-1 mol/mol α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin, přičemž n je alespoň 2 ,

B4 0 až 45 % , výhodně 0 až 25 % , amidů, N-substituovaných amidů a nitrilů α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin a

B5 0 až 45 % , výhodně 0 až 40 % , vinylových sloučenin, zvolených z vinylesterů alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 20 uhlíkovými atomy, vinylketonů, vinyletherů, vinylhalogenidů, styrenu, vinyltoluenu a vinylidenhalogenidů,

přičemž suma hmotnostních podílů je doplněna vždy na 100 %.

Obzvláště vhodné monomery jsou

B1 kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina maleinová a kyselina fumarová,

B2 methylester, ethylester, propylester, isopropylester, butylester, terc.-butylester, 2-ethylhexylester, laurylester, 4-terc.-butylcyklohexylester a isobornylester kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové, gly-

cidylester kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové nebo monomery, které obsahují silanové skupiny,

B3 hydroxyethylakrylát, hydroxypropylakrylát, hydroxybutylakrylát, 2-hydroxypropylakrylát a 2-hydroxybutylakrylát a odpovídající methakryláty,

B4 akrylamid, N-methylakrylamid, N,N-dimethylakrylamid, akrylonitril a odpovídající deriváky kyseliny methakrylové,

B5 vinylaromatické sloučeniny, jako je styren, vinyltolueny a vinylester kyseliny versatikové.

Komponenta C sestává z oligomerů nebo polymerů na basi polyesterů, polyamidů, polyakrylátů, polyolefinů a polyetherů. Výhodné jsou jako sloučeniny, které tvoří komponentu C zvolené z

C1 polyesterů z alifatických diolů a alifatických dikarboxylových kyselin a/nebo laktonů, přičemž až 5 % karboxylových kyselin a/nebo diolů může být nahrazeno polykarboxylovými kyselinami, popřípadě polyoly se třemi nebo více funkčními skupinami a až 5 % karboxylových kyselin může být olefinicky nenasycených,

C2 polyamidů z alifatických dikarboxylových kyselin, alifatických diaminů a/nebo laktamů, přičemž až 5 % karboxylových kyselin a/nebo diaminů může být nahrazeno polykarboxylovými kyselinami, popřípadě polyaminy se třemi nebo více funkčními skupinami a až 5 % karboxylových kyselin může být olefinicky nenasycených,

C3 polyetherů z alifatických diolů, které popřípadě mohou nést aminové koncové skupiny, jakož i polyetherů, které mohou být tvořené z glycidyletherů aromatických nebo alifatických dihydroxysloučenin a/nebo polyhydroxysloučenin, přičemž až 5 % hydroxysloučenin může být olefinicky nenasycených a

C4 polymerů, které jsou získatelné společnou polymerací sloučenin s jednou olefinickou dvojnou vazbou a alespoň 2 % , vztaženo na hmotnost monomerů, sloučenin s alespoň dvěma olefinickými dvojnými vazbami.

Vhodné jsou například reakční produkty kyseliny akrylové a/nebo kyseliny methakrylové, nebo hydroxyethylakrylátu a/nebo hydroxyethylmethakrylátu, s laktamy nebo laktony. Jiné vhodné sloučeniny jsou estery α,β-nenasycených karboxylových kyselin a oligomerních alkylenglykolů, jako je například oligoethylenglykol nebo oligopropylenglykol. Vhodné sloučeniny C mohou vznikat také z reakce sloučenin ze skupiny A se třetími, výhodně nízkomolekulárními sloučeninami s alespoň dvěma funkčními skupinami. Příklady pro to jsou reakční produkty z epoxidových sloučenin, laktonů nebo cyklických karbonátů nebo acetalů s dikarboxylovými kyselinami, jakož i reakční produkty laktonů nebo cyklických anhydridů kyselin se dvoumocnými nebo vícemocnými alkoholy nebo s hydroxyfunkčními monomery. Molekukové hmotnosti použitých komponent jsou v hraniční oblasti mezi oligomery a polymery a činí až 2000 g/mol, obzvláště až 1000 g/mol.

Funkční skupiny sloučenin, které tvoří komponenty C jsou zvolené z karboxylových skupin, hydroxyskupin,

aminoskupin, amidových skupin, hydrazinových skupin, hydrazidových skupin, glycidylových skupin a olefinických dvojných vazeb, výhodné jsou olefinické dvojné vazby, hydroxyskupiny, aminoskupiny a karboxylové skupiny. Pod pojmem olefinické dvojné vazby se rozumí také takové, které představují α,β-nenasycené estery karboxylových kyselin.

Ve výchozí směsi monomerů sestává komponenta C výhodně z reakčních produktů hydroxyethylakrylátu a/nebo hydroxyethylmethakrylátu a alespoň 2 mol epsilon-kaprolaktonu pro 1 mol hydroxyakrylátu. Výhodně se používají také reakční produkty polyethylenglykolmonoakrylátu, polypropylenglykolmonoakrylátu, polyethylenglykolmonomethakrylátu a/nebo polypropylenglykolmonomethakrylátu s alespoň dvěma molekulami ethylenglykolu a/nebo propylenglykolu, které mohou být buď ztužené nebo neztužené.

Oligomery nebo polymery (komponenta C) , které buď obsahují funkční skupinu nebo polymerovatelnou jednotku, musí být používány v takovém množství, aby se také nízkovroucí komponenty B a štěpné produkty iniciátoru ve značné míře neodpařovaly. Ovladatelnost celkové reakce je zajišťována použitím komponenty C .

Pro kopolymery podle předloženého vynálezu přicházejí v úvahu obvyklé radikály tvořící sloučeniny jako iniciátory polymerace, jednotlivě nebo ve směsi. Takovéto jsou například alifatické azosloučeniny, diacylperoxidy, peroxydikarbonáty, alkylperestery, alkylhydroperoxidy, perketaly, dialkylperoxidy nebo ketonperoxidy. Výhodné jsou dialkylperoxidy, jako je například di-terc.-butylperoxid nebo di-terc.-amylperoxid a alkylperestery, jako je například terc.-butylperoxy-2-ethylhexanoát nebo terc.-amyl-

peroxy-2-ethylhexanoát.

Podíl iniciátoru může být v rozmezí například 0,5 až 5 % , výhodně až 4 % , obzvlášzě až 3 % , vztaženo na celkovou hmotnost výchozích komponent. Iniciátory se mohou přidávat společně s monomery, nebo odděleně od nich. Během polymerace se může přidávat další množství iniciátorů, popřípadě ve směsi s regulátory polymerace.

Jako regulátory se dají použít obvyklé sloučeniny, jako například alkylmerkaptany, výhodně také alkylendithioly, jako je například 2,3-butandithiol nebo 1,5-pentandithiol. Podle předloženého vynálezu se však výhodně nepřidávají žádné regulátory.

Polymerace se výhodně provádí v substanci (na konci polymerace jako "hmotová polymerace") . Pod pojmem "substanční polymerace" se rozumí polymerace, která se zpravidla provádí bez rozpouštědla. V mnoha případech je však možná přítomnost nepatrných podílů rozpouštědel, totiž až 20 %, výhodně až 10 % , obzvláště až 5 % , vztaženo na hmotnost výchozích komponent. Při tom je možno také polymerovat za zvýšeného tlaku. Výhodná je práce bez rozpouštědel.

Způsob podle předloženého vynálezu se může provádět diskontinuálně (takzvaný "batch" postup) , nebo kontinuálně. Při vícestupňových postupech je také možná forma provedení, při které se každý reakční stupeň provádí v separátních nádobách. Rovněž tak je možné provádět reakci v prvním stupni kontinuálně a reakci ve druhém stupni diskontinuálně. Při tom se mohou vyrobit také blokové kopolymery.

Vhodná rozpouštědla pro produkty, získané podle předloženého vynálezu, jsou například alifatické, cykloalifatické a/nebo aromatické uhlovodíky, jako jsou alkylbenzeny, například xylen a toluen, estery, jako je například ethylacetát, butylacetát, acetáty s delšími alkoholovými zbytky, butylpropionát, pentylpropionát, ethylenglykolmonoethyletheracetát a odpovídající methyletheracetát, ethery, jako je například ethylenglykolmonoethylether, ethylenglykolmonomethylether nebo ethylenglykolmonobutylether, glykoly, alkoholy, ketony, jako je například methylamylketon a methylisobutylketon, laktony a podobně, přičemž se mohou použít také směsi takovýchto rozpouštědel. Jako rozpouštědla jsou také použitelné reakční produkty laktonů s glykoly nebo alkoholy.

Vyrobené kopolymery, obsahující hydroxylové a karboxylové skupiny, se mohou v dalším stupni ještě modifikovat, například reakcí s isokyanátovými sloučeninami. Tyto isokyanátové sloučeniny zahrnují například také všechny nízkomolekulární močovinové deriváty, které vedou v lakařském průmyslu k "sag controlled"-akrylátovým pryskyřicím. K tomu se předloží kopolymery a monoaminy a k těmto se přimíchají vhodné isokyanáty.

Kopolymery podle předloženého vynálezu jsou vhodné obzvláště dobře pro lakařská technická využití v jednokomponentních nebo dvoukomponentních systémech, obzvláště pro takzvané "high-solid" systémy, tedy pro rozpouštědla obsahující směsi s vysokým obsahem pevné látky.

Předmětem předloženého vynálezu jsou dále potahové prostředky, které jako pojivovou komponentu obsahují hydroxylové skupiny obsahující kopolymery podle předloženého

vynálezu. Kopolymery se mohou vytvrzovat za přítomnosti vhodných zesíťovadel za studena nebo při zvýšených teplotách.

Jako vytvrzovací komponenty jsou vhodné u těchto potahových prostředků aminoplastové pryskyřice, polyisokyanáty, jakož i sloučeniny obsahující anhydridové skupiny, jednotlivě nebo ve směsi. Zesíťovadlo se přidává vždy v takovém množství, aby molární poměr hydroxylových skupin kopolymeru k reaktivním skupinám zesíťovadla byl v rozmezí 0,3 : 1 až 3 : 1 .

Aminoplastové pryskyřice, vhodné jako vytvrzovací komponenty, jsou výhodně močovinové pryskyřice, melaminové pryskyřice a/nebo benzoguanaminové pryskyřice. jedná se při tom o etherifikované močovino-formaldehydové, melamin-formaldehydové, popřípadě benzoguanamin-formaldehydové kondensační produkty. Vhodné poměry ve směsi jsou v rozmezí 50 : 50 až 90 : 10 kopolkymer/zesíťovadlo na basi aminové pryskyřice, vztaženo na pevnéu látku. Jako tužidla se mohou také použít také vhodné fenolové pryskyřice a jejich deriváty. Tato zesíťovadla vedou za přítomnosti kyselin, například kyseliny p-toluensulfonové, k vytvrzení povlaku. Vytvrzování za horka se může obvyklým způsobem provádět při teplotách v rozmezí 80 až 200 ^{o}C , například po dobu 10 až 30 minut.

Pro vytvrzování produktů podle předloženého vynálezu za zesítění jsou vhodné také polyisokyanáty, obzvláště při mírných teplotách a při teplotě místnosti. Jako polyisokyanátové komponenty přicházejí v principu v úvahu všechny alifatické, cykloalifatické nebo aromatické polyisokyanáty, známé z chemie polyurethanů, jednotlivě nebo ve směsi. Na-

příklad dobře vhodné jsou nízkomolekulární polyisokyanáty, jako je například hexamethylendiisokyanát, 2,2,4-trimethyl--1,6-hexamethylendiisokyanát, 2,4,4-trimethyl-1,6-hexamethylendiisokyanát, dodekamethylendiisokyanát, tetramethyl-p--xylendiisokyanát, 1,4-diisokyanátocyklohexan, 1-isokyanáto-3,3,5-trimethyl-5-isokyanátomethyl-cyklohexan (IPDI), 2,4'-diisokyanáto-dicyklohexylmethan, 4,4'-diisokyanáto-dicyklohexylmethan, 2,4'-diisokyanáto-difenylmethan, 4,4'-diisokyanáto-difenylmethan nebo směsi těchto isomerů s jejich vyššími homology, které jsou dostupné známým způsobem fosfenací anilin-formaldehydových kondensátů, 2,4-diisokyanátotoluen a/nebo 2,6-diisokyanátotoluen, nebo libovolné směsi takovýchto sloučenin.

Výhodné jsou však také deriváty těchto jednoduchých polyisokyanátů, které se obvykle používají v technologii povlaků. K těmto patří polyisokyanáty, které obsahují například biuretové skupiny, uretdionové skupiny, isokyanurátové skupiny, urethanové skupiny, karbodiimidové skupiny nebo allofanátové skupiny, jak je například popsáno v EP 0 470 461 .

K obzvláště výhodným modifikovaným polyisokyanátům patří N,N',N''-tris-(6-isokyanátohexyl)-biuret a jeho směsi s jeho vyššími homology, jakož i N,N',N''-tris-(6-isokyanátohexyl)-isokyanurát, popřípadě jeho směsi s jeho vyššími, více než jeden isokyanurátový kruh majícími homology.

Zesítění se může katalysovat přídavkem těkavých organických kyselin, jako je kyselina mravenčí a kyselina octová, nebo organických kovových sloučenin, jako jsou například sloučeniny cínu, a popřípadě terciárních aminů, výhodně diethylethanolaminu. Odpovídající sloučeniny cínu jsou

například dibutylcíndilaurát, dibutylcíndiacetát a dibutyloxocín.

Pro vytvrzování při zvýšené teplotě přicházejí dodatečně v úvahu ztužené polyisokyanáty, polykarboxylové kyseliny, popřípadě jejich anhydridy.

Kopolymery podle předloženého vynálezu jsou vhodné obzvláště dobře pro výrobu bezbarvých laků s vysokým obsahem pevné látky, obsahujících rozpouštědla. Kromě toho jsou dobře vhodné pro výrobu pigmentovaných laků s vysokým obsahem pevné látky, obsahujících rozpouštědla.

Tytopotahové prostředky, bohaté na pevnou látku, nacházejí použití obzvláště v seriovém lakování automobilů a lakování při opravách automobilů, v průmyslovém lakování, lakování dřeva, jakož i v oblasti potahování textilií, kůže, papíru a stavebních hmot.

Kopolymery podle předloženého vynálezu jsou také dobře vhodné pro výrobu práškových laků ve spojení s anhydridy polykarboxylových kyselin. Mohou se také nechat reagovat s anhydridy polykarboxylových kyselin a produkty se potom mohou použít jako tužidla pro různé umělé pryskyřice, obzvláště epoxidové pryskyřice. Obzvláštní význam má použití produktů podle předloženého vynálezu společně se specielními částečnými estery polykarboxylových kyselin nebo deriváty polykarboxylových kyselin, popřípadě s jejich anhydridy nebo esteranhydridy.

V potahových prostředcích, které se vyrobí s kopolymery podle předloženého vynálezu, mohou být obsažené také jiné pomocné látky a přísady, obvyklé v potahových techno-

logiích, které dosud nebyly uvedené. K těmto patří obzvláště katalysátory, prostředky pro zlepšení rozlivu, silikonové oleje, změkčovadla, jako jsou například estery kyseliny fosforečné a estery kyseliny ftalové, pigmenty, jako jsou například oxidy železa, oxidy olova, křemičitany olova, oxid titaničitý, síran barnatý, sirník zinečnatý, ftalokyaninové komplexy a podobně, dále plnidla, jako je například mastek, slída, kaolin, křída, křemenná moučka, asbestová moučka, břidlicová moučka, různé kyseliny křemičité a silikáty, viskositu měnící přísady, matovací prostředky, UV-absorbéry, ochranné prostředky proti působení světla, antioxidanty a/nebo látky rozkládající peroxídy, odpěňovadla, smáčedla a aktivní zřeďovadla a reaktivní zřeďovadla.

Potahové prostředky se mohou nanášet na odpovídající substráty pomocí známých metod, například natíráním, máčením, poléváním, nebo pomocí válcování nebo stěrkování, obzvláště však stříkáním, elektrostatickým a tribologickým nanášením. Mohou se aplikovat za tepla, popřípadě se mohou přivést na aplikační formu natlakováním superkritických rozpouštědel, například oxidu uhličitého.

Vytvrzování laků za studena se provádí při teplotě v rozmezí -20 °C až 100 °C , výhodně -10 °C až 60 °C . Vytvrzování za tepla může obvykle probíhat při teplotě v rozmezí 80 °C až 200 °C , například po dobu 10 až 30 minut.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je v následujících příkladech provedení blíže objasněn. V příkladech provedení, stejně jako v celém

textu, značí procentické údaje % hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

P ř í k l a d I

I. Výroba kopolymeru

Ia.) Výroba kopolymeru s polypropylenglykolmonomethakrylátem

Do reaktoru, opatřeného míchadlem, přívodem inertního plynu, topným a chladícím systémem, jakož i dávkovacím zařízením, se předloží glycidylester α,α-dialkylalkanmonokarboxylové kyseliny (například glycidylester ^{R}Versatic-10-Säure /obchodní označení : Cadura^{R}E 10, Shell Chemicals/)(zčásti s rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel) a pod atmosférou inertního plynu se zahřeje na požadovanou teplotu.m Potom se v průběhu 6 hodin rovnoměrně dávkuje směs monomerů (zčásti s rozpouštědly nebo směsí rozpouštědel) , společně nebo odděleně s iniciátorem (zčásti v rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel). Potom se ještě polymeruje po dobu 2 hodin, dokud se nedosáhne konverse alespoň 95 % .

Kopolymery se rozpustí ve vhodném rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel.

Vyrobí se takto kopolymery, uvedené v následujících tabulkách 1 a 2 . Vsázky jsou uváděné ve hmotnostních dílech a reakční podmínky a charakteristické hodnoty produktů je možno zjistit z těchto tabulek.

T a b u l k a 1

Výroba a vlastnosti kopolymeru A

Vsázka	srovnání	A
organické sloučeniny		
glycidylester	13,78	13,78
kyselina akrylová	5,44	5,44
hydroxyethylmethakrylát	10,12	10,12
polypropylenglykolmono-methakrylát (n=6)	-	1,31
n-butylakrylát	7,50	6,18
methylmethakrylát	44,48	44,48
styren	18,68	18,68
iniciátor	di-terc.-amyl-peroxid 1,50	di-terc.-amyl-peroxid 1,50
teplota polymerace	175 °C	175 °C
PL (%) po polymeraci	polymerace	98,5
PL (%) expediční forma (v butylacetátu)	neovladatelná (příliš silný reflux)	69,7
číslo kyselosti (mg KOH/g PP)		12,7
hydroxylové číslo (mg KOH/g PP)		20
niskosita (mPa.s), 23 °C (exp. forma)		3510

T a b u l k a 1 (pokračování)

Vsázka	srovnání	A
viskosita (mPa.s), 23 °C (50% v butylacetátu)		85
plynová chromatografie (kalibrace polystyrenem)		
M_w (g/mol)		4970
M_n (g/mol)		1960
$U = M_w/M_n$		2,5
číslo barevnosti podle Hazena		46
vzhled		transparent.

PL : pevná látka
PP : pevná pryskyřice
n : střední polymerační stupeň polypropylenglykolu

Plynová chromatografie : M_w, M_n střední molekulová hmotnost (hmotnostní střed, číselný střed), Milipore^R Waters Cromatographie System 860

Čerpadlo : Waters Model 590
RI-detektor : Waters Model 410
Náplň sloupce : Waters Ultrastyragel 1 x 1000 Å + 1 x 500 Å + 1 x 100 Å
Rozpouštědlo : tetrahydrofuran při 40 °C
Průtok : 1 ml/min,
Koncentrace : 1% na pevnou látku

Kaliubrace : polystyren (fa. PSS, Mainz)
Stanovení char. hodn.: číslo kyselosti, hydroxylové číslo (normy viz "Analytische Bestimmungsmethoden", Kunstharze Hoechst AG, vydání 1982)
Číslo barevnosti podle Hazena : DIN 53 995 .

Výsledek : Kopolymer A podle předloženého vynálezu se dá vyrobit přes vysokou teplotu a vysoký obsah methylmethakrylátu. Funkční kopolymer má nepatrnou molekulovou hmotnost (M_w nižší než 10000 g/mol) .

T a b u l k a 2

Výroba a vlastnosti kopolymeru B

Vsázka	srovnání	B
organické sloučeniny		
glycidylester	14,00	14,00
kyselina akrylová	5,53	5,53
hydroxyethylmethakrylát	10,29	10,29
polypropylenglykolmono-methakrylát (n=6)	-	2,66
n-butylakrylát	3,45	0,79
methylmethakrylát	66,73	66,73
styren	-	-
iniciátor	di-terc.-amyl-peroxid 1,50	di-terc.-amyl-peroxid 1,50
teplota polymerace	175 °C	175 °C
PL (%) po polymeraci	polymerace neovladatelná (příliš silný reflux)	98,7
PL (%) expediční forma (v butylacetátu)		69,9
číslo kyselosti (mg KOH/g PP)		13,1
hydroxylové číslo (mg KOH/g PP)		80,5
niskosita (mPa.s), 23 °C (exp. forma)		3360

T a b u l k a 2 (pokračování)

Vsázka	srovnání B
viskosita (mPa.s), 23 °C (50% v butylacetátu)	63
plynová chromatografie (kalibrace polystyrenem)	
M_w (g/mol)	5040
M_n (g/mol)	2100
$U = M_w/M_n$	2,4
číslo barevnosti podle Hazena	37
vzhled	transparent.

PL : pevná látka
PP : pevná pryskyřice
n : střední polymerační stupeň polypropylenglykolu

Plynová chromatografie : M_w, M_n střední molekulová hmotnost (hmotnostní střed, číselný střed), Milipore^R Waters Cromatographie System 860

Čerpadlo : Waters Model 590
RI-detektor : Waters Model 410
Náplň sloupce : Waters Ultrastyragel 1 x 1000 Å + 1 x 500 Å + 1 x 100 Å
Rozpouštědlo : tetrahydrofuran při 40 °C
Průtok : 1 ml/min,
Koncentrace : 1% na pevnou látku

Kaliubrace : polystyren (fa. PSS, Mainz)
Stanovení char. hodn.: číslo kyselosti, hydroxylové číslo (normy viz "Analytische Bestimmungsmethoden", Kunstharze Hoechst AG, vydání 1982)
Číslo barevnosti podle Hazena : DIN 53 995 .

Výsledek : Kopolymer B podle předloženého vynálezu se dá vyrobit přes vysokou teplotu a vysoký obsah methylmethakrylátu. Funkční kopolymer neobsahuje žádný styren a má nepatrnou molekulovou hmotnost (M_w nižší než 10000 g/mol) .

Ib.) Výroba kopolymeru s polyestermonomethakrylátem

Do reaktoru, opatřeného míchadlem, topným a chladícím systémem, přívodem inertního plynu, jakož i dávkovacím zařízením, se předloží glycidylester kyseliny α,α-dialkyl-alkanmonokarboxylové (například glycidylester ^{R}Versatic-10-Säure /obchodní označení : Cadura^{R}E 10, Shell Chemicals/) , jakož i nepatrné množství epsilon-kaprolaktonu s malým množstvím hydroxyethylmethakrylátu (zčásti s rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel) a pod atmosférou inertního plynu se zahřeje na požadovanou teplotu.

Potom se v průběhu 6 hodin rovnoměrně dávkuje směs monomerů (zčásti s rozpouštědly nebo směsí rozpouštědel) , společně nebo odděleně s iniciátorem (zčásti v rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel).

Po nadávkování se přidá uvedené množství epsilon-kaprolaktonu a polymeruje se ještě po dobu 2 hodin, dokud se nedosáhne konverse alespoň 95 % .

Kopolymery se rozpustí ve vhodném rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel.

Vyrobí se takto kopolymer, uvedený v následující tabulce 3. Vsázky jsou uváděné ve hmotnostních dílech a reakční podmínky a charakteristické hodnoty produktů je možno z této tabulky zjistit.

T a b u l k a 3

Výroba a vlastnosti kopolymeru C

Vsázka	srovnání	C
I. Předloha :		
glycidylester	15,00	15,00
eps.-kaprolakton*	-	1,02
hydroxyethylmethakrylát*	-	1,16
teplota	175 °C	175 °C
II. monomery :		
kyselina akrylová	5,73	5,73
n-butylakrylát	0,10	0,10
hydroxyethylmethakrylát	10,87	9,71
methylmethakrylát	30,44	30,44
styren	28,78	28,78
iniciátor	di-terc.-amyl-peroxid 1,50	di-terc.-amyl-peroxid 1,50
teplota polymerace	175 °C	175 °C
průběh polymerace	silně vzrůstající reflux	nepatrný reflux
III. dodatek :		
epsilon-kaprolakton	9,08	8,06
bezpečnost způsobu	nedostatečná	zaručená

T a b u l k a 3 (pokračování)

Vsázka	srovnání	C
PL (%) po polymeraci	vsázka	98,2
PL (%) expediční forma (v butylacetátu)	zrušena	70,1
číslo kyselosti (mg KOH/g PP)		12,5
hydroxylové číslo (mg KOH/g PP)		89,0
niskosita (mPa.s), 23 °C (exp. forma)		2410
viskosita (mPa.s), 23 °C (50% v butylacetátu)		58
plynová chromatografie (kalibrace polystyrenem)		
M_w (g/mol)		5100
M_n (g/mol)		2120
$U = M_w/M_n$		2,4
číslo barevnosti podle Hazena		24
vzhled		transparent.

PL : pevná látka

PP : pevná pryskyřice

* : předreakce

Plynová chromatografie : M_w, M_n střední molekulová hmot-

nost (hmotnostní střed, číselný střed), Milipore^{R} Waters Cromatographie System 860

Čerpadlo : Waters Model 590
RI-detektor : Waters Model 410
Náplň sloupce : Waters Ultrastyragel 1 x 1000 Å + 1 x 500 Å + 1 x 100 Å
Rozpouštědlo : tetrahydrofuran při 40 ^{o}C
Průtok : 1 ml/min,
Koncentrace : 1% na pevnou látku
Kaliubrace : polystyren (fa. PSS, Mainz)
Stanovení char. hodn.: číslo kyselosti, hydroxylové číslo (normy viz "Analytische Bestimmungsmethoden", Kunstharze Hoechst AG, vydání 1982)
Číslo barevnosti podle Hazena : DIN 53 995 .

Výsledek : Kopolymer C podle předloženého vynálezu se dá vyrobit přes vysokou teplotu a vysoký obsah methylmethakrylátu.

Funkční kopolymer má nepatrnou molekulovou hmotnost (M_w nižší než 10000 g/mol) .

P ř í k l a d II

Výroba laku

Pro výrobu tvrditelných potahových prostředků podle předloženého vynálezu se smísí komponenty, sestávající z kopolymeru podle předloženého vynálezu nebo směsi několika kopolymerů podle předloženého vynálezu s pomocnými látkami a přísadami, rozpouštědla a zesíťovadla v popsaném poměru (tabulky 4, 5, 6) a pomocí dalšího zřeďovadla se viskosita

nastaví na viskositu pro stříkání asi 20, popřípadě 21 sekund (výtoková nádobka, DIN 53 211, 4 mm, 23 °C). U komponent s nízkou viskositou se toto může provádět ve hmotě, přičemž se popřípadě zahřívá na vyšší teploty. Produkty s vyšší viskositou, pokud se tvrditelné směsi nepoužívají jako práškový lak, se před smísením rozpustí nebo dispergují v uvažovaném zřeďovadle. V případě pigmentovaných systémů se nejprve v dispergačním stupni z odpovídajících pigmentů společně s kopolymerem podle předloženého vynálezu nebo směsí několika kopolymerů podle předloženého vynálezu za eventuelního přídavku vhodné specielní roztírací pryskyřice připraví v dispergačním agregátu vhodné konstukce pigmentová pasta. Tato se potom za přídavku dalších pojiv na basi komponent nebo jejich směsi, nebo také cizí pryskyřice, která je přijatelná pro ostatní komponenty lakového systému rozmíchá a za přídavku dalších zřeďovadel nebo pro laky typických přísad se kompletuje. Doby zpracovatelnosti a vlastnosti resultujících filmů při tom závisejí na podmínkách způsobu, to znamená na typu a množství výchozích látek, dávkování katalysátoru, vedení teploty a podobně. Vytvrzování může probíhat diskontinuálně nebo kontinuálně, například pomocí automatického lakovacího zařízení.

IIa.) Výroba bezbarvého laku

Nové "high solid" bezbarvé laky se vyrobí pomocí údajů, uvedených v tabulce 4 .

T a b u l k a 4

Výroba bezbarvého "high solid" bezbarvého laku

	AV	kopolymer A	kopolymer B
Vzhled	transp.	transp.	transp.
PL (%)	60	60	60
hydoxylové č. mg (KOH/g)	85	80	80,5
obsah OH (%)	2,6	2,4	2,4
visk. 50% rozt. (mPa.s)	-	65	63
pojivo (exp. forma)	82	82	82
RTinuvin 292	0,5	0,5	0,5
RTinuvin 1130	1,5	1,5	1,5
Si Öl Lo 50%, 10%	1	1	1
RSolvesso 100	1,5	1,5	1,5
xylen	2,5	2,5	2,5
butylacetát	11	11	11
RDesmodur N 3390	18,7	17,6	17,7
DIN-nádobka, 4 mm (DIN 53 211)	DIN-4	DIN-4	DIN-4
doba výtoku (s)	21	21	21
označení laku	LA	A	B

RTinuvin 292 "HALS"	(fa. Ciba Geigy, Basel)
RTinuvin 1130	UV-absorbér (fa. Ciba Geigy, Basel)
Si Öl LO 50%	prostř. pro zlepšení rozlivu, silikonový olej (fa. Wacker Chemie GmbH, Burghausen)
RDesmodur N 3390	polyisokyanát, obsahující isokyanu-

	rátové skupiny (fa. Bayer AG, Leverkusen)
AV	srovnávací pojivo s vysokým obsahem styrenu (> 50 %)

IIb.) Výroba pigmentovaných vrchních laků

IIb1.) Výroba bílých vrchních laků (kopolymery A/B)

Bílé vrchní laky se vyrobí podle údajů, uvedených v tabulce 5 (uváděny jsou vždy díly na 100 dílů směsi). Přísady a pojiva se rozemelou ve směsi rozpouštědel v perlovém mlýně na zrnitost pod 10 µm .

T a b u l k a 5

Výroba vrchních bílých laků

Pojivové komponenty	AV	A	B
kopolymer	51,0	51,0	51,0
PL v roztoku (%)	60	69,7	69,9
pevná látka (díly)	30,6	35,5	35,7
směs rozpouštědel* (1:3:1)	13,65	9,05	8,95
^{R}Additol XL 250 (smáčedlo)	1,6	1,6	1,6
^{R}Tinuvin 292	0,45	0,45	0,45
^{R}Tinuvin 1130	0,9	0,9	0,9
^{R}Kronos Titan 2310	32,0	36,6	36,7
^{R}Additol XL 125 (rozliv. prostř.)	0,4	0,4	0,4
výtoková doba (DIN 53 211)+ (s)	80	80	80
^{R}Desmodur N 75 (75% roztok, díly)	12,4	13,6	13,6
PL (díly)	9,3	10,2	10,2
obsah PL (%)#	55	65,5	65
poměr PL pojivo:pigment	1:0,8	1:0,8	1:0,8

* methoxypropylacetát : butylacetát : ^{R}Solvesso 100

\+ DIN nádoba se 4 mm výtokovým otvorem, 23 ^{o}C

\# zředěno cca. 12 % směsi rozpouštědel na viskositu pro stříkání 20 s

^{R}Solvesso 100 (fa. Deutsche Exxon Chemical GmbH, Köln)

^{R}Additol (fa. Hoechst, Frankfurt/main)

^{R}Kronos (fa. Kronos Titan GmbH, Leverkusen)

^{R}Desmodur N 75 polyisokyanát (fa. Bayer AG, Leverkusen)

AV srovnávací pojivo s vysokým obsahem

styrenu (> 50 %)

hydroxylové číslo : cca. 85 mg KOH/g pevné pryskyřice.

b2.) Výroba bílého vrchního laku (kopolymer C)

Bílé vrchní laky se vyrobí podle údajů, uvedených v tabulce 6 (uváděny jsou vždy díly na 100 dílů směsi). Přísady a pojiva se rozemelou ve směsi rozpouštědel v perlovém mlýně na zrnitost pod 10 µm .

T a b u l k a 6

Výroba vrchních bílých laků

Pojivové komponenty	AV	C
kopolymer	51,0	51,0
PL v roztoku (%)	60	70,1
pevná látka (díly)	30,6	35,8
směs rozpouštědel* (1:3:1)	13,65	8,90
R Additol XL 250 (smáčedlo)	1,6	1,6
R Tinuvin 292	0,45	0,45
R Tinuvin 1130	0,9	0,9
R Kronos Titan 2310	32,0	37,8
R Additol XL 125 (rozliv. prostř.)	0,4	0,4
výtoková doba (DIN 53 211)+ (s)	80	80
R Desmodur N 75 (75% roztok, díly)	12,4	15,2
PL (díly)	9,3	11,4
obsah PL (%)#	55	64,8
poměr PL pojivo:pigment	1:0,8	1:0,8

T a b u l k a 7a

Označení laku	LA	A	B
vzhled	transp.	transp.	transp.
zpracovatelnost	> 8 h	> 8 h	> 8 h
sušení do bezprašnosti	10'	12'	9'
sušení do nelepivosti	75'	105'	65'
PL-1 h 125 °C (%)	50	59,5	59
tvrdost (s) dle Königa			
po 24 h	85	24	38
2 dnech	130	66	99
6 dnech	203	120	142
10 dnech	211	198	201
oddolnost vůči benzinu super po 10 dnech v min	8'	> 30'	> 30'
tvrdost dle Königa po sušení 45', 60 °C			
24 h	154	82	92
2 dny	185	133	152
5 dnů	203	205	198
oddolnost vůči benzinu super po sušení 45', 60 °C po 5 dnech v min	5'	> 30'	> 30'

LA : Srovnávací lak s pojivem s vysokým obsahem styrenu (> 50 %)

T a b u l k a 7b

Krátká zkouška působení povětrnosti : Atlas UV/CON (Cicago, Illinois, USA*)

Označení laku	LA	A	B
UV/CON			
250 h	žlutý nádech	bezb.	bezb.
500 h	nažloutlý	"	"
1000 h	"	"	"
1500 h	"	"	"

cykly :
8 h UV 69 °C
4 h kondensát 49 °C
(temná fáze)

* Zastoupení : fa. Brabender (Duisburg).

Souhrn :

Potahové prostředky podle předloženého vynálezu mají v podle praxe formulovaných bezbarvých lacích bez katalysy velmi vysoké tvrdosti filmu a oddolnost a výbornou stálost vůči vlivům povětrnosti.

b.) Bílý vrchní lak (pigmentovaný)

Lakové systémy, popsané v odstavci IIb.) , se aplikují pomocí 100 µm rakle na vyčištěné skleněné desky a zkoušejí se za podmínek sušení na vzduchu. Výsledky zkoušek jsou uvedené v tabulce 8 .

T a b u l k a 8
Lakařsko-technické zkoušky vrchního laku na skle

Označení laku	AV	A	B	C
zpracovatelnost	> 8 h	> 8 h	> 8 h	> 5,5 h
sušení do bezprašnosti	12'	15'	12'	18'
sušení do nelepivosti	120'	145'	100'	135'
PL-1 h 125 °C (%)	55	65,5	65	64,8
tvrdost (s) dle Königa				
po 24 h	67	25	45	39
2 dnech	118	82	99	88
5 dnech	161	130	153	105
10 dnech	195	165	181	147
oddolnost vůči benzinu				
super po 10 dnech v min	> 30'	> 30'	> 30'	> 15'

T a b u l k a 8 (pokračování)

Označení laku	AV	A	B	C
reflektometrické hodn.				
20°	88	86	89	93
60°	93	90	94	96
tloušťka suché vrstvy 38-43 µm				

Souhrn :

Potahové prostředky podle předloženého vynálezu mají v podle praxe formulovaných bílých vrchních lacích velmi vysoké obsahy pevné látky, oddolnost a výborný lesk.

Lakové systémy, zhotovené podle odst. II se nanesou 1,5 stříkacím postupem na fosfatované ocelové plechy a zkoušejí se po 10 dnech. Výsledky jsou shrnuté v následujících tabulkách .

T a b u l k a 9

Lakařsko-technické zkoušky vrchního laku na oceli

Označení laku	AV	A	B	C
zkouška hloubením dle Erichsena (mm)	9,0	9,1	8,7	9,2
tloušťka suché vrstvmy (µm)	40	43	43	45
přilnavost/mřížkový řez GT	0-1	0	0	1-2
reflektometrické hodn.				
20^o	88	88	89	92
60^o	93	93	94	96

T a b u l k a 10

Výsledky xenotestu 1200 (60^o)

Rychlá zkouška působení povětrnosti podle DIN 53387-B

(3 min postřikování vodou, 17 minut sušení)

Relativní udržení lesku (%)	AV	A	B	C
Zatížení (h)				
0	100	100	100	100
500	98,9	99,1	99,5	97,5
1000	96,7	98,7	99,1	94,2
1500	95,6	97,8	99,0	90,7
2000	94,4	97,5	98,9	neměř.

Souhrn :

Potahové prostředky podle předloženého vynálezu mají v podle praxe formulovaných bílých vrchních lacích na ocelových plechách výbornou jakost povrchu, přilnavost a extrémně vysoké udržení lesku v xenotestu (zkrácená zkouška působení povětrnosti).

Lak C se vyznačuje dodatečně výborným přijímáním stříkané mlhy během aplikace.

JUDr. Miloš VSETEČKA
advokát
120 00 PRAHA

PŘÍL.
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
30. XI. 95
DOŠLO
č.j.

PV 3184-95

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby nízkomolekulárních funkčních polymerů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se před počátkem polymerace předloží první množství M1 směsi, která obsahuje alespoň jednu komponentu, zvolenou z olefinicky nenasycených monomerů B a sloučenin A , které samy nejsou kopolymerovatelné, které ale mohou reagovat s alespoň jedním z monomerů B za tvorby kopolymerovatelné addiční sloučeniny, potom se začne polymerace přídavkem iniciátorů polymerace a popřípadě regulátorů, přičemž během polymerace se dávkuje další množství M2 směsi, jejíž složení může být stejné nebo různé s první směsí M1 a která obsahuje alespoň jednu komponentu, zvolenou z olefinicky nenasycených monomerů B a sloučenin A , přičemž v alespoň jednom z množství M1 a M2 je rozpuštěn polymer C .

2. Způsob podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se po ukončení polymerace přidává jedna nebo několik sloučenin A .

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se během polymerace přidává další množství iniciátorů polymerace.

4. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve směsi M1 je obsažena pouze sloučenina A .

5. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve směsi M1 jsou

tů a vinylidenhalogenidů,

přičemž je obsažena alespoň jedna sloučenina z každé ze skupin B1 , B2 a B3 a sloučeniny ze skupin B4 a B5 mohou být obsažené volitelně.

9. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že komponenta A obsahuje jednu nebo několik sloučenin, které tvoří se sloučeninou podle B1 adicí nebo polyadicí ester nebo amid.

10. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že komponenta A obsahuje jednu nebo několik sloučenin, které tvoří se sloučeninou podle B3 adicí nebo polyadicí ester.

11. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že komponenta A je zvolena ze skupiny zahrnující epoxidové sloučeniny, laktony, laktamy, cyklické karbonáty, maleináty, cyklické anhydridy, cyklické acetaly a keteny.

12. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že komponenta A je zvolena z glycidylesterů se 7 až 30 uhlíkovými atomy alifatických nasycených monokarboxylových kyselin s terciárním nebo kvarterním α-uhlíkovým atomem.

13. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že komponenta C je oligomer nebo polymer s průměrně alespoň jednou funkční skupinou nebo polymerovatelnou dvojnou vazbou pro molekulu, přičemž funkční skupina komponenty C může reagovat s funk-

alespoň dvěma olefinickými dvojnými vazbami,

přičemž funkční skupiny jsou zvolené z hydroxylových skupin, karboxylových skupin a aminoskupin a olefinických dvojných vazeb.

15. Způsob podle nároku 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije 1,0 až 35,0 % komponenty A , 98,9 až 40,0 % komponenty B a 0,1 až 25,0 % komponenty C .

16. Kopolymery, vyrobené způsobem podle nároků 1 až 15.

17. Kopolymery podle nároku 16 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že monomery B jsou složené z

B1 1 až 50 % α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin,

B2 5 až 99 % esterů alifatických alkoholů s 1 až 30 uhlíkovými atomy a α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin,

B3 0 až 45 % esterů alifatických diolů nebo polyolů se 2 až 30 uhlíkovými atomy a n hydroxylovými skupinami pro molekulu a 1 až n-1 mol/mol α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin, přičemž n = alespoň 2,

B4 0 až 45 % amidů, N-substituovaných amidů a nitrilů α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin a

B5 0 až 45 % vinylových sloučenin, zvolených z vinylesterů alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 20 uhlíkovými atomy, vinylketonů, vinylhalogenidů, vinyletherů, styrenu, vinyltoluenu a vinylidenhalogenidů,

přičemž suma hmotnostních podílů je vždy doplněna na 100 %.

18. Kopolymery podle nároku 16, vyznačující se tím, že monomery B1 jsou zvolené z α,β-olefinicky nenasycených monokarboxylových kyselin se 3 až 22 uhlíkovými atomy a esterů z n-1 mol alifatického alkoholu s 1 až 10 uhlíkovými atomy s 1 mol α,β-olefinicky nenasycenými n-basickými polykarboxylovými kyselinami se 4 až 22 uhlíkovými atomy, přičemž n je alespoň 2.

19. Kopolymery podle nároku 16, vyznačující se tím, že monomery B2 jsou zvolené z esterů alifatických alkoholů s 1 až 30 uhlíkovými atomy a α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 22 uhlíkovými atomy.

20. Kopolymery podle nároku 16, vyznačující se tím, že monomery B3 jsou zvolené z esterů alifatických diolů nebo polyolů se 2 až 30 uhlíkovými atomy a n hydroxylovými skupinami pro molekulu a 1 až n-1 mol/mol α,β-olefinicky nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 22 uhlíkovými atomy, přičemž n je minimálně 2.

21. Kopolymery podle nároku 16, vyznačující se tím, že monomery B4 jsou zvolené z amidů, N-substituovaných amidů a nitrilů α,β-ole-

finicky nenasycených karboxylových kyselin se 3 až 22 uhlíkovými atomy.

22. Kopolymery podle nároku 16, vyznačující se tím, že monomery B5 jsou zvolené z vinylesterů alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 20 uhlíkovými atomy, vinylketonů a vinyletherů se 4 až 20 uhlíkovými atomy, vinylchloridu, styrenu, vinyltoluenu, vinylnaftalenu a vinylidenchloridu.

23. Kopolymery podle nároku 16, vyznačující se tím, že monomery B1 jsou zvolené z kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, kyseliny krotonové, kyseliny isokrotonové, kyseliny vinyloctové, kyseliny maleinové a kyseliny fumarové a jejich poloesterů s alifatickými alkoholy s 1 až 10 uhlíkovými atomy.

24. Kopolymery podle nároku 16, vyznačující se tím, že monomery B2 jsou zvolené z esterů kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové s alifatickými alkoholy s 1 až 10 uhlíkovými atomy.

25. Kopolymery podle nároku 16, vyznačující se tím, že monomery B3 jsou zvolené z hydroxyalkylakrylátů a hydroxyalkylmethakrylátů se 2 až 30 uhlíkovými atomy v alkylové části.

26. Kopolymery podle nároku 16, vyznačující se tím, že monomery B4 jsou zvolené z akrylamidu, methakrylamidu, N-alkyl-(meth)akrylamidu a N,N-dialkyl-(methy)akrylamidu s 1 až 6 uhlíkovými atomy v alkylovém zbytku nebo akrylonitrilu a methakrylonitrilu.

27. Kopolymery podle nároku 16 s hydroxylovým číslem 40 až 250 mg KOH/g , viskositou roztoku 15 až 2000 mPa.s (50%, 23 ^{o}C) , střední molekulovou hmotností (M_w) menší než 10000 g/mol a hmotnostním podílem methylmethakrylátu vyšším než 15 % .

28. Použití kopolymerů podle nároku 16 v pojivech pro laky.

29. Použití kopolymerů podle nároku 16 v pojivech pro laky bohaté na pevnou látku.

30. Pojiva pro laky, obsahující kopolymery podle nároku 16 a zesíťovadlo, zvolené ze skupiny zahrnující isokyanáty, melaminové pryskyřice a epoxidové sloučeniny.