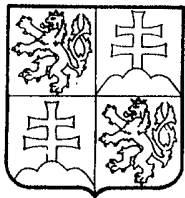


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00811-91.M

(13) A3

5(51) C 08 I. 67/06
//C 09 B 167/06

(22) 26.03.91

(32) 26.03.90

(31) 90/06737

(33) GB

(40) 17.12.91

(71) Courtaulds Coatings (Holdings) Limited, London, GB

(72) O'Keeffe Luke James, Newcastle upon Tyne, GB
Nixon Steven Alistair, Newcastle upon Tyne, GB
Cameron Colin, Newcastle upon Tyne, GB
Penman Alan Keith, Tyne and Wear, GB

(54) Materiál pro tvorbu povlaků

(57) Materiál pro tvorbu povlaků, tvrditelných za tepla, který obsahuje pojivo a společně reagující směs částic funkčního polyesteru s karboxylovými funkčními skupinami a tvrdidla, reaktivního vzhledem ke karboxylovým skupinám, přičemž polyesterová složka s obsahem karboxylových skupin je tvořena semikrystalickým polyesterem s kyselinovým číslem 10 až 70 mg KOH/g a hydroxylovým číslem nejvýše 11 mg KOH/g. Semikrystalický polyester má alespoň jednu hodnotu T_g nižší než 55°C , ostré rozhraní teploty tání v oblasti 50 až 200°C a střední číselnou molekulovou hmotnost alespoň 1600. Materiál může obsahovat amorfní polyester, tvrdidlem může být například epoxidová pryskyřice, nebo bis-(beta-hydroxyalkylamid).

Materiál pro tvorbu povlaků

PRIL.	ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	26. III 91	0 14548	čj.
		Dosud		

Oblast techniky

Vynález se týká materiálu pro tvorbu povlaků ve formě prášku na bazi pryskyřice, tvrditelné za tepla, materiál je možno nanést na podložku například elektrostatickým postřikem a je možno jej na podložce zahřát k roztavení pryskyřice a k jejímu vytvrzení na tvrdý pevný film.

Dosavadní stav techniky

Jsou známy materiály ve formě prášku, které mají řadu výhod ve srovnánís obdobnými kapalnými materiály. Prášek je zcela prostý rozpouštědla, které je nutno odstranit po naněsení nátěru a je nanášen v jediném povlaku, takže nedochází k tomu, že by bylo nutno nátěr opakovat, přičemž jakýkoliv podíl prášku, který není nanesen na substrát, je shromažďován a znovu užit. Takto vyrobené povlaky mohou zajistit dobrou odolnost proti korozi a dobrou trvanlivost zevních nátěrů.

Povlaky ve formě prášků na bazi amorfních polyesterů s obsahem zbytků karboxylových kyselin s teplotou skelného přechodu (Tg) v rozmezí 30 až 100, s výhodou 40 až 74°C a s obsahem tvrdidla, například triglycidylisokyanurátu jsou široce používány. Tyto povlaky jsou stále při skladování a tvoří povlaky, které mají dobrou odolnost proti korozi a dobrou trvanlivost jako zevní nátěry. Při použití těchto povlaků však existuje nebezpečí, že k vytvrzení dojde dříve, než je polyester dostatečně roztaven a může vytvořit souvislý povlak. Tímto způsobem může dojít k defektům povrchového vzhledu, například ke vzniku vzhledu "pomerančové slupky". Bylo by tedy nutné navrhnout povlaky na bázi prášku, tvrditelného za tepla, který by tál a roztékal se po substrátu rychleji při teplotě, obvykle užívané pro vytvrzení těchto materiálů, typicky v rozmezí 140 až 225 °C.

Práškové materiály, které mají mít dlouhou trvanlivost při použití jako vnější nátěry, přesto obsahují amorfní polyester, odolné proti hydrolýze esteru. Toho je možno dosáhnout do značné míry tím, že se užije kyselina isoftalová jako taková, nebo v kombinaci s dalšími dikyselinami za vzniku požadovaného polyesteru. Problémy, s nimiž je často spojeno použití těchto polyesterů v práškových prostředcích jsou zejména toho druhu, že výsledné povlaky jsou málo odolné proti mechanické deformaci, takže přímý náraz často způsobí roztržení i odloupení povlaku. Mimoto je doba vytvrzení těchto materiálů často delší než u práškových materiálů, které nejsou na bázi polyesterů s vysokým obsahem kyseliny isoftalové. Bylo by proto nutné navrhnout materiál práškové povahy na bázi polyesterů, bohatých na kyselinu isoftalovou s rychlejším vytvrzením za tepla za vzniku povlaků, které by byly trvanlivé jako vnější nátěry a současně odolné k mechanické deformaci.

Tak zvané "hybridní" povlakové materiály práškové povahy, tj. takové, které jsou založeny na bázi amorfních polyesterů a epoxidových pryskyřic s obsahem zbytků karboxylových kyselin poskytují povlaky, které mají dobrou odolnost proti korozi, flexibilitu, tvrdost a odolnost proti působení rozpouštědel. Bylo by však zapotřebí získat hybridní práškové materiály, které je možno vytvrdit v širokém teplotním rozmezí, například při teplotě 60 až 200 °C, za vzniku tenkého filmu, například 40 až 50 μm, přičemž filmy by si měly zachovat dobrý vzhled i dobré mechanické vlastnosti.

EP 322 827 popisuje materiál práškové povahy, tvrditelný za tepla, který je tvořen práškovou směsí, schopnou vzájemné reakce, a to a) akrylovým polymerem s obsahem zbytků karboxylových kyselin s T_g v rozmezí 35 až 100 °C, b) krystalickým polyesterem s obsahem zbytků karboxylových kyselin s průměrnou číselnou molekulovou hmotností 300 až 1500 a hmotnostním ekvivalentem kyseliny 150 až 750, to znamená s kyselinovým číslem přibližně 375 až 75 mg KOH/g a c) beta-hydroxyalkyl-

amidem, přičemž poměr ekvivalentů beta-hydroxylamidu k ekvivalentům karboxylové kyseliny je v rozmezí 0,6 až 1,6 : 1.

EP 322 807 popisuje materiál pro tvorbu povlaků ve formě prášků, který obsahuje směs částicových materiálů, schopných vzájemné reakce, a to a) akrylový nebo polyesterový polymer s obsahem karboxylových skupin s T_g v rozmezí 35 až 100 °C, b) polyepoxid a c) beta-hydroxyalkylamid. Materiál popřípadě obsahuje ještě krystalický polyester s obsahem karboxylových skupin s průměrnou číselnou molekulovou hmotností 300 až 1500 a kyselinu v ekvivalentním hmotnostním množství 150 až 750, kyselinové číslo je 375 až 75. Krystalický polyester je v případě svého použití obsažen v množství 0 až 25 % hmotnostních. Předpokládá se, že množství vyšší než 25 % hmotnostních, vztaženo na celkový pevný podíl pryskyřice je nežádoucí vzhledem k nestálosti materiálu.

V US patentovém spisu 4 217 426 se popisují roztavené směsi semikrystalických polyesterů s určitými polyethyleny, které vytvářejí materiál, který je snadno možno mlít ve zmrazeném stavu na práškové povlakové materiály. Semikrystalické polyestery mají viskozitu 0,4 až 1,2, teplotu tání 80 až 155 °C a zjevné množství tepla při roztavení nejvýše 10 kalorií/g a obsahují 100 až 60 mol % kyseliny tereftalové, 0 až 40 mol % kyseliny isoftalové, 100 až 35 mol % 1,6-hexandiolu a 0 až 65 mol % 1,4-butandiolu.

WO-89/05320 popisuje materiál na bázi práškového polyurethanu, který obsahuje a) 10 až 80 % hmotnostních alespoň jednoho amorfního polyesteru s obsahem volných hydroxylových skupin s hodnotou T_g vyšší než 40 °C, hydroxylovým číslem 20 až 200 a s viskozitou 0,1 až 0,5, b) 10 až 80 % hmotnostních alespoň jednoho semikrystalického polyesteru s obsahem volných hydroxylových skupin s T_g -10 až 50 °C, s průměrnou číselnou molekulovou hmotností 500 až 10 000 a s uvolněným teplem při tání vyšším než 5 kalorií na gram, s hydroxylovým číslem 20 až 200 a viskozitou 0,1 až 0,5 a c) 5 až 30 % hmotnostních

zesíťujícího činidla na bázi polyisokyanátu. Aby bylo možno zajistit snadnější zacházení, je vytvrzovací činidlo přidáváno ve formě adičního produktu s kaprolaktanem, který téká z naneseného materiálu při teplotě přibližně 160 °C a zahajuje vytvrzení. Emise těkavých organických látek, například kaprolaktamu je však považováno za nežádoucí z hlediska celé řady uživatelů a omezuje prodej materiálu tohoto typu v celé řadě států. Zesíťující činidla, určená pro použití v práškových materiálech s obsahem polyesterů, obsahujících karboxylové skupiny obvykle neuvolní škodlivé materiály při skladování.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří materiál pro tvorbu povlaků, který obsahuje jako pojivo směs materiálů, schopných vzájemné reakce a to polyesteru s obsahem karboxylových funkčních skupin a tvrdidlo, které obsahuje skupiny, které reagují s karboxylovými skupinami, podstatou vynálezu je skutečnost, že složka s obsahem funkčních karboxylových skupin je tvořena semikrystalickým polyesterem. Tato složka například může obsahovat:

- A) 5 až 100 % hmotnostních alespoň jednoho semikrystalického polyesteru a
- B) 0 až 95 % hmotnostních alespoň jednoho amorfního polyesteru o T_g alespoň 30 °C při kyselinovém čísle v rozmezí 15 až 70.

Semikrystalický polyester má obvykle hodnotu T_g nejvýše 55 °C a ostře vymezenou teplotu tání, s výhodou v oblasti 50 až 200 °C.

V případě použití amorfního polyesteru je jeho množství s výhodou 10 až 95, s výhodou 40 až 90, například 60 až 90 % hmotnostních, množství semikrystalického polyesteru je s výhodou 5 až 90, zvláště 10 až 60, například 10 až 40 % hmotnostních.

Materiály na bazi prášku obvykle obsahují amorfni polyesteru o T_g vyšší než 30, s výhodou alespoň 45 °C, tyto hodnoty jsou nutné k dobré stálosti při skladování prášku. Materiály na bazi amorfni polyesterů s T_g nižším než 45 °C mají tendenci ke tvorbě shluků při skladování při teplotě místnosti. Avšak roztékání polymerů v roztaveném stavu se mění s hodnotou T_g tak, že hodnoty vyšší než 70 °C mohou způsobit špatné roztékání a vznikají pak povlaky typu "pomerančové slupky".

Bylo prokázáno, že semikrystalické polyesteru s obsahem funkčních karboxylových skupin s hodnotou T_g nižší než 45 °C je rovněž možno užit k získání materiálů, stálých při skladování. Tyto polokrystalické polyesteru rovněž poskytují povlaky, které jsou prosté míst typu "pomerančové slupky" a mají velmi dobrý celkový vzhled. Tyto polykrystalické polyesteru je možno užit místo amorfni polyesterů, které se běžně dodávají a užívají nebo jako jejich doplněk.

Semikrystalické polyesteru se dále liší od běžně užívaných amorfni polyesterů také svou heterogenní morfologií, což znamená, že obsahují směs fází, jsou obvykle neprůhledné a mají bílou barvu při teplotě místnosti, poměrně nízkou viskozitu taveniny a jsou daleko méně rozpustné v běžných organických rozpouštědlech jako xylenu, alkoholech a ketonech, než amorfni materiály. Semikrystalické polyesteru mají obvykle vyšší stupeň strukturní pravidelnosti, to znamená, chemické, geometrické a prostorové symetrie.

Semikrystalický polyester má s výhodou kyselinové číslo alespoň 10 mg KOH na gram, má-li být odpovídajícím způsobem vytvrzen, výhodná hodnota je alespoň 20 mg KOH na gram. S výhodou je kyselinové číslo nejvýše 70 a zvláště nejvýše 45.

S výhodou je hydroxylové číslo nejvýše 11 mg KOH/g, zvláště nejvýš 5 mg KOH/g. Průměrná číselná molekulová hmotnost M_n semikrystalického polyesteru je s výhodou alespoň 1600, takže tento materiál může přispívat k mechanické pevnosti povlaku. Zvláště výhodné jsou hodnoty alespoň 2500, a to zvláště tehdy, má-li být semikrystalický polyester použit jako jediný polyester s obsahem karboxylových skupin nebo jako hlavní složka, to znamená více než 30 % hmotnostních polyesterové složky s obsahem karboxylových skupin. Hodnota M_n semikrystalického polyesteru je s výhodou nejvýše 12 000 a zvláště nejvýše 4 500, zvláště výhodné jsou hodnoty do 4000.

Vynález se tedy týká semikrystalického polyesteru pro použití v práškových povlacích, vytvrditelných působením tepla s alespoň jednou hodnotou T_g nižší než 55 °C a ostrým rozhraním teploty tání v oblasti 50 až 200 °C s kyselinovým číslem 10 až 70 mg KOH/g, hydroxylovým číslem nejvýše 11 mg KOH/g, s výhodou číselnou molekulovou hmotností alespoň 1600.

Semikrystalické polyestery podle vynálezu jsou založeny na polykondenzační reakci (cyklo)alifatických a/nebo aromatických polyolů s (cyklo)alifatickými a/nebo aromatickými polykarboxylovými kyselinami nebo anhydridu, estery nebo chloridy na bázi těchto kyselin, přičemž se užije přebytku kyseliny vzhledem k alkoholu za vzniku polyesteru s kyselinovým číslem alespoň 10, s výhodou v rozmezí 10 až 70 a zvláště 28 až 45 a s hydroxylovým číslem s výhodou nižším než 11. Příkladem vhodných polyolů mohou být 1,2-ethandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, diethylenglykol, 1,6-hexandiol, nebo pentylglykol, 1,10-dekandiol, 1,4-cyklohexandimethanol a trimethylolpropan, dále 2-methylpropan-1,3-diol, hydrogenovaný bisfenol A, tj. 2,2-(dicyklohexanol)propan, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiol, 2-n-butyl-2-ethyl-1,3-propandiol a 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl-3-hydroxy-2,2-dimethylpropanoát (CA, Reg. číslo = 115-20-4). Vhodnými polykarboxylovými kyselinami jsou kyselina jantarová, adipová, azelainová, sebaková,

1,12-didekandikarboxylová, kyselina tereftalová, isoftalová, trimezinová, tetrahydroftalová, hexahydroftalová, 1,4-cyklohexandikarboxylová, trimelitová a naftalendikarboxylová.

Vynález se tedy týká také způsobu výroby semikrystalického polyesteru pro použití v práškových materiálech pro tvorbu povlaků, vytvrditelných působením tepla. Jde o polykondenzaci alespoň jednoho vhodného polyolu s alespoň jednou vhodnou polykarboxylovou kyselinou nebo jejím anhydridem, esterem nebo halo-genidem, přičemž se užije přebytku kyseliny za vzniku produktu s kyselinovým číslem 10 až 70 mg KOH/g a hydroxylovým číslem nejvýše 11 mg KOH/g.

Při tvorbě polyesterů se značnou krystalickou strukturou je výhodné, avšak nikoliv nezbytné, aby polykarboxylové kyseliny a polyoly, užité při polykondenzační reakci obsahovaly stejný počet atomů uhlíku. Použití aromatických a/nebo cykloalifatických reakčních činidel, symetricky substituovaných, jako jsou kyselina tereftalová, 1,4-cyklohexandikarboxylová nebo 1,4-cyklohexandimethanol zvláště podporují vznik krystalické struktury. Tato reakční činidla však mohou vést ke vzniku semikrystalických polyesterů s teplotou tání, která je vyšší než obvyklá teplota vytvrzení materiálů na bazi

práškového polyesteru, tvrditelného teplem. Může být výhodné použít tyto látky ve spojení s diolem vzorce $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ nebo s dikarboxylovou kyselinou obecného vzorce $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, kde n znamená celé číslo 2 až 12 včetně, například 6, 8, 10 nebo 12, za vzniku semikrystalického polykrystalu s teplotou tání nižší než 200°C a s výhodou nižší než 180°C .

Při výrobě semikrystalických polyesterů s obsahem karboxylových skupin je možno mísit různé polyoly a polykyseliny a uvést je do reakce při obvyklém polykondenzačním postupu. Reakci je možno provádět při použití různých monomerů v horké tavenině, popřípadě v tlakovém reaktoru k urychlení reakce nebo ve vhodném rozpouštědle. Je možno užít k urychlení polykondenzační reakce také katalyzátor, například oxid dibutylcínů. Použité monomerní složky při výrobě semikrystalických polyesterů podle vynálezu se s výhodou uvádějí do reakce při ekvivalentním poměru polyolu k polykyselině v rozmezí 0,86 : 1,00 až 0,98 : 1,00, s výhodou 0,92 : 1,00, tak, aby bylo možno upravit číselnou molekulovou hmotnost v rozmezí 2500 až 4500.

V případě potřeby je možno reakci provádět ve dvou stupních. Je například možno uvést dikarboxylovou kyselinu do reakce s přebytkem diolu v prvním stupni za vzniku polyesteru s hydroxylovými skupinami a tuto látku je pak možno uvést do reakce s dikarboxylovou kyselinou za vzniku semikrystalického polyesteru s obsahem karboxylových skupin. V obou stupních je možno užít různé dikarboxylové kyseliny, například v prvním stupni aromatickou nebo cykloalifatickou kyselinu a ve druhém stupni alifatickou kyselinu.

Výhodnými monomery pro použití při výrobě semikrystalických polyesterů podle vynálezu jsou ty, které obsahují stejné množství uhlíkových atomů, například kyselina tereftalová, isoftalová, adipová a jantarová a 1,6-hexandiol, 1,4-butan-diol, 1,2-ethandiol a 1,4-cyklohexandimethanol. To však neznamená, že však není možno užít monomerní polykyseliny nebo

polyoly s lichým počtem uhlíkových atomů při použití určitých experimentálních postupů, kterými je možno vyvolat krystalickou struktur polymerů, například tak, že se polyester udržuje mezi hodnotou T_g a teplotou tání T_m při provádění syntézy, nebo je možno působit na výsledný polyester výševroucím organickým rozpouštědlem, jako 1,3-dichlorbenzenem nebo difenyletherem, takže polyester je udržován nad svou teplotou tání a pak teprve se nechá zchladnout na teplotu místnosti. Tyto a další postupy pro vyvolání krystalické struktury v polyesterech s obsahem karboxylových skupin je možno užít samotné nebo v kombinacích.

Semikrystalické polyestery jsou látky, které jsou při teplotě místnosti pevné a obvykle mají alespoň jednu teplotu skelného přechodu T_g nižší než 55, obvykle v rozmezí -20 až 50, s výhodou -15 až 40 °C. Tyto změny fáze a krystalická struktura polyesteru v procentech je možno stanovit diferenčními kalorimetrií DSC podle publikace "Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering", sv. 4, str. 482 - 519, 1986 (Wiley Interscience). Při zkouškách pomocí DSC může mít semikrystalický polyester dvě hodnoty teploty skelného přechodu, přičemž jednu z nich je možno připsat amorfnímu podílu polyesteru s volnou pohyblivostí a druhou amorfnímu podílu, v němž je pohyb omezen těsnou blízkostí krystalické struktury. Obě uvedené hodnoty se však obvykle nacházejí v teplotním rozmezí -20 až 55 °C. Semikrystalický polyester má s výhodou teplotu tání nižší než 180 °C, zvláště výhodné jsou látky, které mají ostré rozmezí teploty tání v oblasti pod 170 °C. Na druhé straně je teplota tání s výhodou vyšší než 70 °C. Viskozita taveniny, měřená pomocí IC konu a desky podle normy ASTM 4287/83, je pro semikrystalický polyester s výhodou v rozmezí 0,1 až 10, s výhodou 0,1 až 7 Pa.s při teplotě 200 °C a s výhodou 20 Pa.s nebo méně při teplotě 160 °C. Viskozita je obvykle 4 Pa.s nebo vyšší při teplotě 160 °C. Výhodná hodnota viskozity taveniny semikrystalického polyesteru je v rozmezí 0,2 až 3 Pa.s při teplotě 200 °C a 4 až 15 Pa.s při teplotě 160 °C, při teplotě místnosti běží

o křehkou pevnou látku s ostrou oblastí teploty tání v rozmezí 110 až 170 °C. Zvláště vhodné jsou látky, jejichž teplota tání je v rozmezí 150 až 160 °C.

Ostré rozmezí teploty tání a nízká viskozita taveniny semikrystalických polyesterů podle vynálezu napomáhají roztekání práškového materiálu před tvrdicí reakcí, čímž je možno zajistit hladké povlaky. Na rozdíl od materiálu podle EP 322 807 je možno odvodit semikrystalické polyesteru s obsahem karboxylových skupin podle vynálezu jako od aromatických polykyselin, tak od alifatických polykyselin a je možno je užít v množství vyšším než 25 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství pevné pryskyřice, aniž by došlo k nepříznivému ovlivnění skladovatelnosti práškového materiálu. Mimoto v důsledku nižšího kyselinového čísla semikrystalických polykrystalů podle vynálezu ve srovnání s materiálem podle EP 322 807 je možno užít menší množství poměrně nákladného tvrdidla za vzniku plně zesíťovaného polymeru ve výsledném povlaku.

Amorfní polyesteru s obsahem karboxylových skupin, které je možno užít v materiálu podle vynálezu, je možno získat polykondenzační reakcí alifatických, cykloalifatických a/nebo aromatických polyolů s alifatickými, cykloalifatickými a/nebo aromatickými polykarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy, estery nebo chloridy při použití přebytku kyseliny vzhledem k alkoholu za vzniku polyesteru s kyselinovým číslem 15 až 90, s výhodou nad 30, ^{s výhodou nejvýš 70} například 30 až 45. Polyoly a polykyseliny je obecně možno volit z látek, které byly uvedeny pro semikrystalické polyesteru. Polyester by měl mít s výhodou teplotu T_g alespoň 35, s výhodou nižší než 100, zvláště 40 až 75 °C. Na rozdíl od většiny semikrystalických polyesterů podle vynálezu nemají amorfní polyesteru pro toto použití T_g pod 30 °C při DSC. Postupy pro výrobu amorfních polyesterů s obsahem karboxylových skupin jsou známé. Kyselinové číslo, molekulová hmotnost a teplotu skelného přechodu těchto polyesterů je možno upravovat

volbou monomerů, katalyzátorů a reakčních podmínek při výrobě těchto polyesterů. Je například možno užít neopentylglykol a kyselinu tereftalovou jako základní stavební kameny polyesteru pro povlaky, které jsou velmi tvrdé a odolné proti otěru. Kyselinu adipovou a 1,6-hexandiol je možno volit jako monomery jako v případě, že povlak má být ohebný a/nebo má být snížena teplota T_g polyesteru, kdežto trimethylolpropan může umožnit vysoký stupeň chemické reaktivity polyesteru, který má být použit v práškovém materiálu pro skladování při nízkých teplotách a také pro materiály, které mají být při nižších teplotách vytvrzeny. Je nutno pamatovat na to, že volba tvrdidla může být kritická při určení fyzikálních a sensorických vlastostí výsledných povlaků.

Amorfní polyester může také obsahovat kyselinu isoftalovou, přidanou jako alespoň 10 % hmotnostních kyselých složek, užité při výrobě polyesteru. Tímto způsobem je možno vyrobit povlaky, velmi vhodné jako vnější nátěry, zejména mají tyto nátěry dlouhodobý vysoký lesk za různých povětrnostních podmínek. Materiály, v nichž kyselina isoftalová tvoří alespoň 30 až 40 % kyselých složek pro výrobu amorfního polyesteru jsou vhodné jako povlaky se zvláště dlouhodobým leskem za různých podmínek. V případě potřeby je možno užít kyselinu isoftalovou jako jedinou polykarboxylovou kyselinu pro výrobu amorfního polyesteru.

Příkladem amorfních polyesterů, které je možno přímo užít v materiálu podle vynálezu, mohou být běžně dodávané polyesteru, například Crylcoat E2988 a Uralac P5500.

Tvrdidlo nebo tvrdidla pro použití spolu se semikrystalickým polyesterem nebo se směsí semikrystalického a amorfního polyesteru může být jakákoliv organická sloučenina, která bude reagovat s volnými karboxylovými skupinami polyesteru za vzniku zesíťovaného polymeru. Chemické funkční skupiny v zesíťujícím činidle mají být v průměru alespoň dvě, s výhodou vyšší než 2 až a včetně 6.

Uvedené materiály, obvykle obsahují jako pojivo 40 až 98 % hmotnostních polyesteru s karboxylovými funkčními skupinami a 2 až 60 % hmotnostních tvrdidla. Materiál může například obsahovat 75 až 98, s výhodou 85 až 95 % hmotnostních polyesteru s pevným tvrdidlem nepryskyřičné povahy, nebo může jít o tzv. hybridní materiál, který obsahuje 30 až 90, například 40 až 85, s výhodou 50 až 80 % hmotnostních polyesteru a 10 až 90, například 15 až 60, s výhodou 20 až 50 % hmotnostních epoxidové pryskyřice jako společně reagujícího tvrdidla. Všechny tyto materiály mohou poskytnout povlaky s velmi dobrým roztékáním a velmi dobrým zevním vzhledem ve srovnání se známými práškovými materiály, které neobsahují uvedený typ semikrystalického polyesteru.

V případě, že materiálem podle vynálezu je hybridní prášek, který obsahuje až 60, s výhodou 15 až 60 % hmotnostních epoxidové pryskyřice jako tvrdidla, může být touto epoxidovou pryskyřicí například polyglycidylether aromatického polyolu, například bisfenolu A. Epoxidová pryskyřice by měla mít epoxidové číslo vyšší než 1,8, s výhodou vyšší než 1,9. Obvykle by měla být ekvivalentní hmotnost epoxidových skupin alespoň 170, v některých případech je však možno připustit nižší hodnoty, například 100 nebo vyšší. S výhodou je však ekvivalentní hmotnost epoxidových skupin nižší než 2300, zejména nižší než 1000, například 150 až 1500 a zvláště 150 až 800.

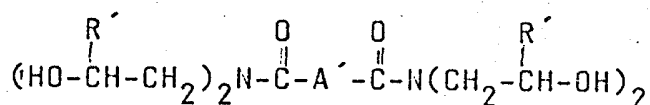
Takové epoxidové pryskyřice je možno získat například etherifikační reakcí mezi aromatickým nebo alifatickým polyolem a epichlorhydrinem, nebo dichlorhydrinem za přítomnosti zásady, například hydroxidu sodného. Aromatickým polyolem může být například bis(4-hydroxyfenyl)-2,2-propan, tj. bisfenol A, bis(4-hydroxyfenyl)-1,1-ethan, bis(4-hydroxyfenyl)-1,1-isobutan, bis(4-hydroxy-terc.butylfenyl)-2,2-propan, bis(2-hydroxynaftyl)methan, 4,4'-dihydroxybenzofenon nebo 1,5-dihydroxynaftalen. Je možno užít také polyepoxydy na

bazi polyolů, jako jsou 1,2-ethanol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, polyethylenglykol nebo polypropylenglykol, například diglycidyl ethery nebo kondenzované glycidyl-ethery těchto diolů. Jako epoxidové pryskyřice v materiálech typu hybridního prášku je možno užít také jiné polymery s obsahem oxiranových skupin včetně akrylových polymerů s polyglycidylowymi funkčními skupinami nebo epoxidové novolakové pryskyřice.

Tvrdidlem může být například epoxid, aktivovaná sloučenina s obsahem hydroxylových nebo thiolových skupin nebo oxazolin. Molární poměr funkčních skupin tvrdidla nebo tvrdidel, například epoxidových skupin, hydroxylových skupin, thiolových nebo oxazolinových skupin ke karboxylovým skupinám v polyesterové složce nebo složkách se s výhodou pohybuje v rozmezí 0,6 až 1,6 : 1.

lekulovou hmotností jako triglycidylisokyanurát nebo triglycidyl-1,2,4-triazol-3,5-dion. Tyto epoxidy s nízkou molekulovou hmotností se jako tvrdidla užíjí s výhodou v množství 2 až 12 % hmotnostních, vztaženo na polyesterovou složku materiálu podle vynálezu.

Tvrdidlem s aktivovanou hydroxylovou skupinou může být například beta-hydroxyalkylamid, tris(2-hydroxyalkyl)isokyanurát, jako tris(-2-hydroxyethyl)isokyanurát nebo pryskyřice typu aminu, jako močovinoformaldehydová pryskyřice nebo melaminformaldehydová pryskyřice. V případě pryskyřice typu aminu je možno některé nebo všechny hydroxylové skupiny etherifikovat například za vzniku hexamethoxymethylmelaminu. Tvrdidlo na bázi beta-hydroxyalkylamidu s výhodou obsahuje alespoň jednu, zvláště alespoň dvě bis(beta-hydroxyalkyl)-amidové skupiny a může mít například vzorec



kde

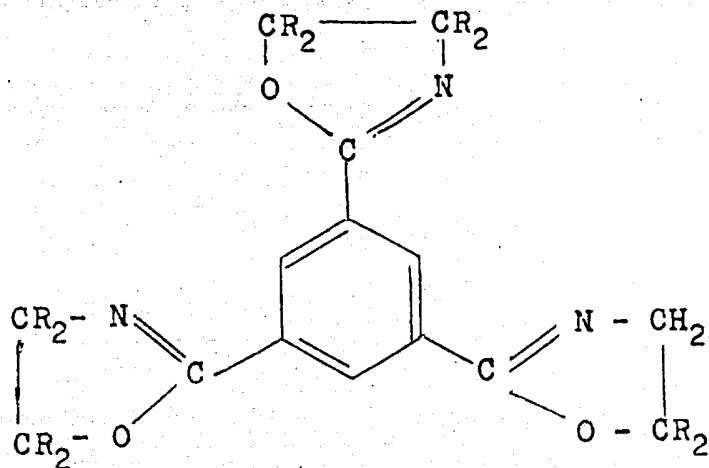
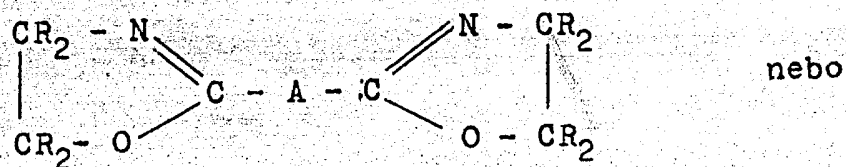
R' znamená atom vodíku nebo alkyl o 1 až 4 atomech uhlíku,

A' znamená dvojvaznou organickou skupinu, například alkylenovou nebo aralkylenovou skupinu o 2 až 20 atomech uhlíku.

Příkladem výhodného tvrdidla na bázi beta-hydroxyalkylamidu v materiálu podle vynálezu může být N,N,N',N'-tetra-kis(2-hydroxyethyl)adipamid, to znamená látka, v níž R' je atom vodíku a A' znamená $-(\text{CH}_2)_4-$.

Tato a další vhodná tvrdidla byla popsána v britském patentovém spisu č. 1 489 485.

Tvrdidlo typu oxazolinu je možno vyjádřit například následujícím obecným vzorcem:



kde

R znamenají nezávisle na sobě atomy vodíku nebo alkylové zbytky o 1 až 4 atomech uhlíku a

A znamená dvojvazný organický zbytek, odvozený od alifatické nebo aromatické dikarboxylové kyseliny vzorce HOOC-A-COOH , například kyseliny isoftalové.

Zesíťující činidlo pro použití se semikrystalickými polyestery podle vynálezu je s výhodou takové činidlo, které zůstává chemicky inertní při konečném vytvrzení práškového materiálu. Zvláště vhodnou látkou pro toto použití je zesíťující činidlo typu beta-hydroxyalkylamidu, například Primid XL-552, (Rohm a Haas Co).

Materiál podle vynálezu může také obsahovat katalyzátor pro vytvrzovací reakci. Katalyzátorem pro použití tvrdidla může být například silná kyselina, jako kyselina p-toluen-sulfonová, zejména pro pryskyřici s obsahem aminoskupin.

Katalyzátorem pro urychlení reakce mezi karboxylovými a epoxidovými skupinami v epoxidové pryskyřici nebo ve tvrdidle typu polyepoxidu, například triglycidylisokyanurátu bude obsahovat například kvarterní amoniové soli, jako tetraalkylamoniumhalogenid, kvarterní fosfoniové soli, fosfiny, amny, imidazoly a kovové soli. Katalyzátor nebo kombinace dvou nebo většího počtu katalyzátorů v materiálu podle vynálezu je s výhodou obsaženo v množství nižším než 5 % hmotnostních, zvláště 0,2 až 2 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost práškového materiálu.

Materiál podle vynálezu může být nepigmentován, avšak obvykle obsahuje jeden nebo větší počet pigmentů. Může obsahovat také jiné přísady, jejichž použití je v podobných materiálech známé, například činidla proti spékání, činidla napomáhající roztékání, antioxidační činidla, činidla proti tvorbě náboje třením a stabilizátory, například sloučeniny absorbující ultrafialové světlo.

Vynález se tedy týká také způsobu výroby práškového materiálu pro tvorbu povlaků, vytvrditelných za tepla, a to tak, že se smísí a společně drtí částicová směs složek, které jsou schopny vzájemné reakce, a to funkčního polyesteru s obsahem karboxylových skupin, který je tvořen:

- A) 5 až 100 % hmotnostními alespoň jednoho semikrystalického polyesteru s kyselinovým číslem 10 až 70 mg KOH/g a s hydroxylovým číslem nejvýše 11 mg KOH/g a
- B) 0 až 95 % hmotnostními alespoň jednoho amorfního polyesteru o T_g alespoň 30 °C s kyselinovým číslem 15 až 90 mg KOH/g,

a tvrdidla a popřípadě ještě za přítomnosti jedné nebo většího počtu přísad, které se volí z pigmentů a dalších obvyklých přísad pro tyto materiály.

Složky materiálu podle vynálezu je možno mísit známým způsobem. Obvykle se tyto složky mísí za sucha při teplotě místnosti při použití rychloběžného zařízení a výsledná směs se pak nechá projít vytlačovacím zařízením při teplotě, dostatečné ke změknutí nekystalických pryskyřic, tj. amorfních polyesterů a epoxidových pryskyřic, avšak nedostatečné k vytvrzení materiálu, například při teplotě 90 až 150 °C. Materiál se vytlačuje ve formě plošného útvaru. Po zchlazení se rozdrtí na malé částice a buď se materiál znovu vytlačuje nebo se mele na požadovanou velikost částic. Do mlecí komory je možno přivádět kapalným dusík, aby nedocházelo v průběhu mletí ke tvorbě shluků. Střední průměr částic výsledného materiálu je obvykle 10 až 120, výhodné rozmezí rozměrů částic je 15 až 80, zvláště 25 až 80 μm .

V těch materiálech, které obsahují jak semikrystalické, tak amorfni polyestery a v nichž má semikrystalická polyesterová složka hodnotu T_g nižší než 20 °C, je obvykle nutné omezit množství semikrystalické polyesterové složky na méně než

30 % hmotnostních celkového pevného podílu polymeru. V případě, že semikrystalická polyesterová složka má jednu nebo větší počet hodnot mezi 25 až 35 °C, pohybuje se nejvýhodnější hmotnostní poměr semikrystalického polyesteru k amorf- nímu polyesteru v rozmezí 20 : 80 až 35 : 65. Tato skutečnost umožňuje poměrně snadnou výrobu těchto materiálů při dostateč- né stálosti při skladování. Ty semikrystalické polyestery s obsahem karboxylových skupin, které mají jednu nebo větší po- čet hodnot T_g nad 40 °C, je možno použít bez dalších přísad jako jediné pojivo pro tvorbu filmu nebo v jakékoliv kombina- ci s amorfním polyesterem s obsahem karboxylových skupin v materiálech podle vynálezu. Určité potíže je možno očekávat při zpracování semikrystalických polyesterů s jednou nebo vět- ším počtem hodnot T_g pod 20 °C v případě, že se tento materiál užije jako jediné pojivo pro tvorbu filmu. V těchto případech je možno horký roztavený materiál z vytlačovacího zařízení odebírat na podnosy z nerezové oceli, nechat zchladnout na teplotu místnosti a pak zpracovávat působením kapalného dusíku před mikronisací. Může být zapotřebí dvojího vytlačování na teplotu 90 až 130 °C v případě hybridních materiálů ve formě prášků, které obsahují semikrystalické polyestery s teplotou tání 130 °C nebo vyšší. Tímto způsobem je možno dosáhnout co možná největší homogenity výsledného materiálu a zamezit tvorbě výstupků a jiných povrchových defektů na výsledném po- vlaku. Tyto materiály je možno zpracovávat také tak, že se tavenina mísí za horka ve zvláštním typu vytlačovacího zaříze- ní nebo se tento postup užije navíc.

S výhodou je možno užít ještě jiné odlišnosti zpracování výchozích materiálů na materiál podle vynálezu. Může být na- příklad žádoucí dále snížit průměr částic semikrystalické polyesterové složky před jejím přidáním k ostatním složkám materiálu pro mísení při teplotě místnosti. Snížení veli- kosti částic semikrystalických polyesterů je možno dosáhnout například ve vysokoenergetických mlýnech, zejména v tryskových mlýnech nebo podobných zařízeních, v nichž je možno dosáhnout částic o velikosti pod 50 μm.

Odděleně nebo v kombinaci s tímto postupem je možno upravit pracovní podmínky zařízení pro vytlačování horké taveniny tak, aby bylo možno dosáhnout roztavení veškerého množství semikrystalického polyesteru ve vytlačovacím zařízení před vytlačení a chlazením materiálu na teplotu místnosti nebo před jeho dalším zahříváním.

Je známo, že pomalé chlazení vytlačeného amorfního polymeru může usnadnit krystalizaci. V případě, že je užito dalšího zahřátí, může být vytlačený materiál dále udržován na teplotě pod teplotou tání T_m původní semikrystalické složky, avšak pod "nižší" hodnotou T_g , to znamená pod teplotou skelného přechodu složky, která v amorfním materiálu není omezena ve svém pohybu. S výhodou se vytlačený materiál udržuje na teplotě, která je nižší než teplota tání původní semikrystalické složky, avšak neleží více než $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pod průměrem mezi teplotou tání a "nižší" hodnotou T_g původního semikrystalického polyesteru. Zejména by měla teplota tohoto zahřívání odpovídat průměru mezi nejnižší hodnotou T_g a hodnotou T_m semikrystalického polyesteru. Například v případě materiálu, který obsahuje semikrystalický polyester s teplotou tání $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nižší hodnotou $T_g -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a který byl vytlačen za horka za podmínek zajišťujících úplné roztavení tohoto polyesteru se pohybuje teplota následujícího zahřívání v blízkosti $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Vytlačený materiál může být zahřát horkou vodou nebo v peci, udržované na požadované teplotě. Nutné trvání tohoto zahřívání je možno stanovit odebráním malých vzorků a měřením stupně jejich krystalické struktury pomocí DSC. Zahřátí trvá obvykle alespoň 20 minut a může trvat několik hodin. Je nutno zajistit, aby podmínky po vytlačení znemožňovaly vytvrzení materiálu. Mimoto tam, kde je možno užít akceleratoru krystalizace v průběhu tohoto zahřívání, nesmí tyto látky bránit dalšímu zpracování vytlačeného materiálu, ani prášku nebo povlaků z tohoto materiálu.

Tyto akcelerátory krystalizace jsou například sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností, jako benzoát sodný nebo některé polyamidy, jde o dobře známé látky.

Po ukončeném zahřívání se vytlačený materiál s výhodou nechá zchladnout na teplotu místnosti a pak se zpracovává na prášek obvyklým způsobem.

Materiál podle vynálezu se s výhodou nanáší na substrát elektrostatickým postřikováním, je však možno také užít vířivé vrstvy. Povlak se vytvrdí teplem při teplotě v rozmezí 140 až 225, s výhodou 160 až 200 °C. Výsledný povlak má velmi dobré mechanické vlastnosti a neobsahuje vyvýšeniny ani vyhloubení ve srovnání s povlaky, k jejichž tvorbě bylo užito práškových materiálů na bazi amorfního polyesteru jako jediného polyesteru s obsahem karboxylových funkčních skupin.

V případě, že se amorfní polyester odvodí od různých monomerů, bohatých na kyselinu isoftalovou, je možno materiál podle vynálezu rychleji vytvrdit za získání povlaku s lepším vzhledem a dokonalejšími mechanickými vlastnostmi ve srovnání s povlaky, které byly vyrobeny bez použití semikrystalických polyesterů.

V případě, že se užijí semikrystalické polyestery podle vynálezu jako takové nebo ve směsi s amorfními polyestery s obsahem karboxylových skupin ve formě "hybridních" prášků, je možno materiál vytvrdit rychleji než materiál bez obsahu semikrystalických polyesterů a teplem vytvrzené povlaky mají dokonalejší vzhled i mechanické vlastnosti, zejména ohebnost. Některé z hybridních materiálů, uvedených v příkladech je možno vytvrdit při různých teplotách v rozmezí 160 až 200 °C za vzniku stejnoměrných povlaků s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Některé z těchto materiálů mají rázovou houževnatost takovou, že odolávají rázu 10 J a mají "nulové T" při ohybu na hliníkovém substrátu o tloušťce 1 mm.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1a

Syntéza semikrystalického polyesteru

1474,3 g, 8,87 mol kyseliny tereftalové, 1146,7 g, 9,72 mol 1,6-hexandiolu a 2,9 g, 11 mmol oxidu dibutylcínů se uloží do baňky s objemem 5 litrů s okrouhlým dnem, opatřené míchadlem, chladičem pro snížení ztrát glykolu a chladičem, chlazeným vodou, dále Dean-Starkovým přístrojem, teploměrem a přívodem pro plynný dusík. Míchaná reakční směs se zahřeje na 200 °C a na této teplotě se směs 1 hodinu udržuje, načež se teplota zvýší na 1,5 hodiny na 250 °C. Na této teplotě se směs udržuje tak dlouho, až kyselinové číslo polymeru klesne pod hodnotu 5 mg KOH/g.

"Druhý stupeň" reakce se provádí tak, že se směs zchladí na 180 °C, pak se odebere vzorek, tento vzorek se rozpustí ve vhodném organickém rozpouštědle s obsahem chemického indikátoru. Roztok se titruje proti alkoholovému roztoku hydroxidu draselného, určí se konečný bod titrace a tato hodnota se užije ke stanovení případného rozdílu mezi hydroxylovým číslem tohoto polymeru a jeho teoretickým hydroxylovým číslem, které je 41,4. Požadované doplňkové množství 1,6-hexandiolu se smísí s 228,8 g, 1,57 mol kyseliny adipové a směs se přidá do reakční baňky. Teplota míchané reakční směsi se upraví na 250 °C. Na této teplotě se směs udržuje tak dlouho, až kyselinové číslo polymeru dosáhne hodnoty přibližně 35 a hydroxylové číslo je nižší než 7. Reakce se provádí v dusíkové atmosféře. Po dosažení uvedených hodnot se v Dean-Starkově přístroji zachytí přibližně 340 g vody. Reakční směs se zchladí na 220 °C a na této době se udržuje 45 minut a současně se užije podtlak 997 Pa, tak, aby bylo možno odstranit zbytky vody a nezreagovaného monomeru nebo oligomeru. Pak se, již opět za atmosférického tlaku polymer zchladí na teplotu místnosti přes noc, čímž se získá křehká bílá pevná látka s následujícími vlastnostmi:

Viskozita (konus a deska)	0,7 Pa při 200°C
kyselinové číslo	33,1 mg KOH/g
hydroxylové číslo	5 mg KOH/g
T _g	-12 a 30,0 °C
T _m	129 °C
M _n	3420 (teoreticky)

Teoretická číselná molekulová hmotnost polymeru byla vypočítána způsobem, popsaným na str. 13 Bulletin 18-65, 1978, Amoco Chemical Corporation, "How to process better coating resins with Amoco IPA and TMA".

Příklad 1b

Syntéza semikrystalického polyesteru

1198,5 g, 7,22 mol kyseliny tereftalové a 1322,4 g, 7,6 mol 1,10-dekandiolu a 0,41 g, 1,5 mmol oxidu dibutylcínu se uvede do reakce v baňce s okrouhlým dnem a objemem 5 litrů, vybavené stejně jako v příkladu 1a. "Duhý stupeň" reakce zahrnuje přidání doplňku 1,10-dekandiolu spolu s 226,1 g, 1,9 mol kyseliny jantařové. Výsledný polymer měl následující vlastnosti:

viskozita taveniny (konus a deska)	1,1 Pa při 200 °C
kyselinové číslo	69 mg KOH/g
hydroxylové číslo	4 mg KOH/g
T _g	29,8 °C
T _m	121 °C
M _n	1629 (teoreticky)

Příklad 1c

Syntéza semikrystalického polyesteru

1210,88 g, 7,0 mol kyseliny 1,4-cyklohexandikarboxylové, 59,4 g, 0,4 mol trimethylolpropanu a 934,6 g, 7,9 mol 1,6-

-hexandiolu a 2,81 g, 11 mmol oxidu dibutylcínu se uvede do reakce v baňce s okrouhlým dnem a objemem 5 litrů; vybavené jako v příkladu 1a. "Druhý stupeň" reakce spočívá v přidání zbývajících 1,6-hexandiolu a trimethylolpropanu spolu s 608,0 g, 2,6 mol kyseliny 1,12-dodekandikarboxylové. Výsledný polymerní produkt měl následující vlastnosti:

viskozita taveniny	2,5 Pa při 200 °C
kyselinové číslo	50 mg KOH/g
hydroxylové číslo	3,5 mg KOH/g
T _g	-9 °C a 16 °C
T _m	102 °C
M _n	2840 (teoreticky)

Příklad 1d

Syntéza semikrystalického polyesteru

937,90 g, 5,65 mol kyseliny tereftalové, 814,20 g, 6,90 mol 1,6-hexandiolu, 20,25 g, 0,15 mol trimethylolpropanu, 292,0 g, 2,0 mol kyseliny adipové a 2,06 g, 8 mmol oxidu dibutylcínu se uloží do baňky s objemem 5 litrů s okrouhlým dnem, vybavené jako v příkladu 1a. Reakční směs se zahřeje na teplotu 190 °C a na této teplotě se udržuje 40 minut, pak se v průběhu 2 hodin teplota zvýší na 250 °C. Směs se udržuje na této teplotě tak dlouho, až hydroxylové číslo polymeru klesne pod 5 mg KOH/g. Polymerní produkt má následující vlastnosti:

viskozita taveniny	2,8 Pa při 200 °C
kyselinové číslo	28 mg KOH/g
hydroxylové číslo	3 mg KOH/g
T _g	34,6 °C
T _m	115 °C
M _n	4017 (teoreticky)

Příklad 1e (srovnávací příklad)

Syntéza semikrystalického polyesteru

Tento příklad dokládá syntézu semikrystalického polymeru s vyšším kyselinovým číslem, než jaké má semikrystalický polyester podle vynálezu.

1840,00 g, 8,0 mol kyseliny dodekandikarboxylové, 472,0 g, 4,0 mol 1,6-hexandiolu a 2,31 g, 9 mmol oxidu dibutylcínů se uvede do reakce v baňce s objemem 5 litrů, vybavené stejně jako v příkladu 1a. Reakce je ukončena za 3,5 hodiny a není již nutné přidávat další hexandiol. Výsledný polymerní produkt byl získán jako křehká bílá pevná látka, která měla následující vlastnosti:

viskozita taveniny	0,01 Pa při 200 °C
kyselinové číslo	210,4 mg KOH/g
hydroxylové číslo	3 mg KOH/g
T _g	neprokazatelná
T _m	60 °C
M _n	532 (teoreticky)

Příklad 2a

Syntéza amorfního polyesteru

Amorfní polyester s karboxylovými funkcemi byl připraven z následující směsi:

<u>složka</u>	<u>hmotnostní díly (g)</u>
kyselina tereftalová	430,61
kyselina isoftalová	874,67
kyselina adipová	35,51
neopentylglykol	783,41

Kyselina tereftalová, isoftalová a neopentylglykol se uloží do baňky s objemem 5 litrů a s okrouhlým dnem, vybavené jako v příkladu 1a. 2,1 g, 8 mmol oxidu dibutylcínu se ke směsi přidá a pak se směs míchá 30 minut pod dusíkem při teplotě 200 °C, načež se teplota v průběhu 1 hodiny zvýší na 250 °C. Směs se na této teplotě udržuje 4 hodiny, po této době je kyselinové číslo směsi 5. Pak se reakční směs zchladí na 200 °C, přidá se kyselina adipová a potřebné doplňkové množství neopentylglykolu, které se stanoví stejně jako v příkladu 1a, načež se teplota zvýší na 3,5 hodin na 250 °C. Výsledný polymerní produkt má následující vlastnosti:

viskozita taveniny	7,2 Pa při 200 °C
kyselinové číslo	30,2 mg KOH/g
T _g	68,5 °C

Příklad 2b

Syntéza amorfního polyesteru

Amorfní polyester s karboxylovými funkčními skupinami byl připraven obdobným způsobem jako v příkladu 2a při použití následující směsi složek:

složka	hmotnostní díly (g)
kyselina tereftalová	748,42
kyselina isoftalová	795,76
kyselina adipová	41,94
trimethylolpropan	31,52
neopentylglykol	884,48

Jako katalyzátoru bylo užito 2,50 g, 9 mmol oxidu dibutylcínu. Výsledný polymerní produkt měl následující vlastnosti:

viskozita taveniny	2,9 Pa při 200 °C
kyselinové číslo	37,3 mg KOH/g
Tg	60,0 °C

Následující příklady se týkají materiálů ve formě prášků, tvrditelných za tepla, připravených s použitím semikrystalických polyesterů s obsahem karboxylových skupin, amorfních polyesterů s obsahem karboxylových skupin a polyepoxidů. Neměly-li uvedeno jinak, všechny prášky byly nanášeny elektrostaticky na hliníkové desky s tloušťkou 2 mm, předem zpracované působením chromanu. Tloušťka povlaku byla 50 až 70 μm. Vlastnosti výsledného filmu jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad A

Materiál pro tvorbu povlaků, tvrditelný za tepla

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
semikrystalický polyester s obsahem karboxylových skupin z příkladu 1a	192,30
amorfní polyester s obsahem karboxylových skupin z příkladu 2b	400,00
Primid XL-552 ¹	31,77
oxid titaničitý	364,82
Blanc Fixe	64,35
Modaflow III ²	10,73
Benzoin	2,15
Irganox 1010 ³	2,15

¹ Primid XL-552 je zesíťující činidlo, které působí zesíťení na hydroxylových skupinách (Rohm a Haas Co.).

² Modaflow III je látka, usnadňující roztékání na bazi kyseliny akrylové (Monsanto Co.).

3 Irganox 1010 je polyfenolový stabilizátor, který brání oxidaci (Ciba-Geigy).

Složky se smísí při teplotě místnosti v rychloběžném mísícím zařízení a pak se mísí v roztaveném stavu při teplotě 130 °C ve vytlačovacím zařízení s jedním šnekem (Buss). Extrudát se zchladí, rozdrtí, mele na mikromlýnu a prosévá tak, aby částice proěly sítím s otvory 106 μm.

Povlečené desky byly zahřívány 15 minut na 200 °C. Povlaky byly velmi hladké, prosté "vzhledu pomerančové slupky" a měly dobré mechanické vlastnosti.

Příklad A (i) - srovnávací příklad

Materiál tvrditelný za tepla

Tento příklad prokazuje účinek semikrystalického polyesteru v práškovém materiálu při vyšším kyselinovém čísle, než je maximální kyselinové číslo, uváděné jako vhodné pro účely vynálezu.

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
semikrystalický polyester s obsahem karboxylových skupin z příkladu 1e	69,64
amorfní polyester s obsahem karboxylových skupin z příkladu 2b	464,29
Primid XL-552	50,26
Oxid titaničitý	400,00
Modaflow III	9,84
Benzoin::	3,00
Irganox 1010	2,80

Práškový materiál byl připraven stejným způsobem jako v příkladu A.

Je zřejmé, že i když semikrystalický polyester je obsažen v množství pouze 15 % hmotnostních, vztaženo na veškeré množství pevných pryskyřic, je zapotřebí poměrně velkého množství zesíťujícího činidla, ke kompenzaci vysokého kyselínového čísla polymeru, které je 210,4 mg KOH/g. Mimoto byla stálost při skladování při teplotě 30 °C tak malá, že materiál vytvořil již po třech dnech. Povlečené desky byly zahřívány 15 minut při teplotě 200 °C, čímž bylo možno získat povlaky, které byly tvrdé, lesklé a hladké a měly dobré mechanické vlastnosti.

Příklad A (ii) - srovnávací příklad

Materiál, vytvrditelný teplem

V tomto příkladu je prokázán nepříznivý účinek na roztékání filmu, na možnost dosáhnout filmu o rovnoměrné tloušťce a na mechanické vlastnosti v případě, že se z práškové směsi vypustí semikrystalický polyester.

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
amorfní polyester s obsahem karboxylových skupin z příkladu 2b	551,90
Primid XL-552	32,36
oxid titaničitý	341,64
Bland Fixe	60,10
Modaflow III	10,00
Benzoin	2,00
Irganon 1010	2,00

Práškový materiál byl připraven stejným způsobem jako materiál v příkladu A.

Povlečené desky byly zahřívány 15 minut na teplotu 200 °C. Na rozdíl od povlaků z příkladu A měly tyto povlaky daleko horší mechanické vlastnosti, materiál se hůře roztékal a tloušťka povlaku nebyla rovnoměrná.

Příklad B

Materiál, vytvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu la	500,00
triglycidylisokyanurát (TGIC)	39,50
oxid titaničitý	364,18
Benzoin	1,10
Modaflow III	5,52
tetra-n-butylamoniumbromid	0,15

Tetra-n-butylamoniumbromid (katalyzátor vytvrzení) se disperguje za míchání v semikrystalickém polyesteru s obsahem karboxylových skupin v roztaveném stavu a pak se nechá směs zchladnout na teplotu místnosti. Pak se pevná směs zpracuje na prášek a přidá k ostatním složkám, směs se pak zpracovává způsobem podle příkladu A.

Povlečené desky byly zahřívány 15 minut na teplotu 200 °C. Výsledný povlak se dobře roztéká a měl stejnoměrnou tloušťku.

Příklad C

Materiál, vytvrditelný za tepla

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu la	310,89
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu lb	133,24
benzen-1,3,5-tris-(4,5-dihydro-4,4-dimethyl-1,3-oxazol)	143,86
oxid titaničitý	400,0
Modaflow III	10,0
Benzoin	2,0

Prášek byl připraven způsobem podle příkladu A s tím rozdílem, že složky byly míseny v roztaveném stavu při teplotě 140 °C.

Povlečené desky byly zahřívány 20 minut na 200 °C. Povlaky se dobře roztékaly a měly dobrý vzhled.

Příklad D

Materiál, tvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu lb	58,00
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu lc	58,00
amorfní polyester s karboxylovými skupinami z příkladu 2a	464,00
TGIC	46,69
oxid titaničitý	441,74
Modaflow III	10,81
Tinuvin 900 ¹	2,16
Irganox 1010	2,16
Benzoin	2,16

¹ Tinuvin 900 je benzotriazol, substituovaný alkylovými zbytky, absorbující ultrafialové světlo (Ciba-Geigy).

Prášek byl připraven obdobným způsobem jako v příkladu A. Povlečené desky byly zahřívány 12 minut na 200^oC.

Povlaky měly výbornou flexibilitu a odolnost proti nárazu a měly atraktivní vzhled.

Příklad E

Materiál, tvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
Crylcoat E2988 ¹	425,2
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu la	182,2
Primid XL-552	28,6
oxid titaničitý	350,0
Modaflow III	10,0
Irganox 1010	2,0
Benzoin	2,0

¹ Crylcoat E2988 je amorfní polyester s obsahem karboxylových skupin (Ucb., Belgie).

Prášek byl připraven způsobem podle příkladu A s tím rozdílem, že k mletému extrudátu byl přidán Aerosil TS100 (sytný oxid křemičitý, Degussa) v množství 0,02 0 hmotnostních před mikronisací směsi.

Povlečené desky byly zahřáty na 15 minut na 200^oC. Povlaky byly hladké a měly dobré mechanické vlastnosti.

Příklad F

Materiál, vytvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
Crylcoat E2988	419,9
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu la	180,0
TGIC	36,1
oxid titaničitý	350,0
Irganox 1010	2,0
Benzoin	2,0

Práškový materiál se připraví způsobem podle příkladu E. Povlečené desky se zahřívají 15 minut na 200 °C.

Povlaky jsou atraktivní, dobře kryjí i v rozích a jsou odolné proti nárazu.

Příklad G

Materiál, vytvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
Uralac P5500 ¹	418,5
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu la	179,3
Primid XL-552	38,2
oxid titaničitý	350,0
Mödaflow III	10,0
Irganox 1010	2,0

¹ Uralac P5500 je amorfni polyester s obsahem karboxylových skupin (DSM Resins b.v.).

Metoda (a)

Práškový materiál se připraví způsobem podle příkladu E.

Povlečené desky se zahřívají 15 minut na 200 °C. Povlaky mají dobrou flexibilitu a dobrou odolnost proti nárazu.

Metoda (b)

Složky se mísí při teplotě místnosti v rychloběžném míšícím zařízení 5 minut a pak se v roztaveném stavu mísí ve vytlačovacím zařízení s dvojitým šnekem (APV Machinery Ltd., MPC 30) při teplotě vnitřního prostoru 135 °C a ostatní operační podmínky se volí tak, aby byl udržován v průběhu vytlačování kroutící moment 50 %. Za těchto podmínek je semikrystalický polyester v průběhu vytlačování v roztaveném stavu.

Vytlačený materiál byl odebírán ve formě plošných útvarů s tloušťkou nejvýše 5 mm na mělké podnosy z nerezové oceli, které byly okamžitě přeneseny do pece, udržované na teplotě 70 °C. Po 20 minutách byl materiál vyjmut z pece a nechal se zchladnout 16 hodin na teplotu místnosti. Plošné útvary pak byly obvyklým způsobem zpracovány na prášek.

Výsledný práškový materiál byl nanášen elektrostaticky ve formě postřiku na uzaměně hliníkové desky. Tyto desky pak byly zahřívány 15 minut na teplotu 200 °C.

Tímto způsobem bylo možno získat povlaky, které měly velmi dobrý hladký vzhled.

Příklad H

Materiál, vytvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
Uralac P5500	410,1
semikrystalický polyester s karbo-	
xylovými skupinami z příkladu la	175,8
TGIC	50,1
oxid titaničitý	350,0
Modaflow III	10,0
Irganox 1010	2,0
Benzoin	2,0

Práškový materiál byl připraven způsobem, uvedeným v příkladu E.

Povlečené desky byly zahřívány 15 minut na 200 °C. Povlaky měly atraktivní vzhled a dobré mechanické vlastnosti.

Příklad I

Materiál, vytvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
semikrystalický polyester s karbo-	
xylovými skupinami z příkladu la	9,5
DER 671 ¹	107,5
Epikote 3003-4F10 ²	75,0
Crylcoat 2564 ³	17,0
oxid titaničitý	354,0
Benzoin	4,0
polyethylenový vosk AC-8A ⁴	3,0

¹ DER 671 je epoxidová pryskyřice s ekvivalentem 1,2-epoxidových skupin přibližně 2 a ekvivalentní hmotností epoxidových skupin přibližně 512 (Dow Chemicals)

- 2 Epikote 3003-4F10 je pryskyřice ("masterbatch") s obsahem prostředku, napomáhajícímu roztékání Acronal 4F v množství 10 % hmotnostních, který je dispergován v epoxidové pryskyřici Epikote 3003, tvořící 90 % směsi (Shell UK).
- 3 Crylcoat 2564 je materiál s obsahem katalyzátoru (Ucb, Belgie).
- 4 Polyethylenový vosk AC-8A je možno získat od Allied Corporation, USA.

Složky se smísí při teplotě místnosti v rychloběžném míšicím zařízení 5 minut, načež se mísí v roztavené formě ve vytlačovacím zařízení se dvěma šneky (Buss) při vnitřní teplotě zařízení 90 °C, teplotě šneku 70 °C a rychlosti 80 ot/min. Vytlačovací materiál byl zchlazen, zpracován na prášek a znovu vytlačován v roztaveném stavu, pak byl vytlačený materiál zchlazen, rozdrcen a byl k němu přidán Aerosil TS100 v množství 0,2 % hmotnostní. Pak byla směs mikronizována a protlačena sítím s průměrem ok 106,um.

Povlečené desky byly zahřáty na 10 minut na 200 °C a pak ještě na 20 minut na teplotu 170 °C. Povlaky měly velmi dobrý vzhled zvláště při tloušťce 40,um a dobrou odolnost proti působení rozpouštědel.

Příklad J

Materiál, vytvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu la	126,0
Uralac P2450 ¹	295,9
DER 671	125,1
Epikote 3003-4F10	75,0

Crylcoat 2564	17,0
oxid titaničitý	354,0
Benzoin	4,0
polyethylenový vosk AC-8A	3,0

1 Uralac P2450 je amorfní polyester s obsahem karboxylových skupin (DSM Resins b.v.).

Práškový materiál byl připraven způsobem, uvedeným v příkladu I.

Povlečené desky byly zahřívány 10 minut na 200 °C. Povlaky byly tvrdé, hladké a flexibilní.

Příklad J(i) - srovnávací příklad

Tento příklad prokazuje škodlivý účinek na mechanické vlastnosti a vzhled při vynechání semikrystalického polyesteru z materiálu.

Materiál, vytvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
amorfní polyester s karboxylovými skupinami z příkladu 2a	128,4
Uralac P2450	293,5
DER 671	125,1
Epikote 3003-4F10	75,0
Crylcoat 2564	17,0
oxid titaničitý	354,0
Benzoin	4,0
polyethylenový vosk AC-8A	3,0

Práškový materiál se připraví způsobem, uvedeným v příkladu I.

Povlečené desky byly zahřívány 10 minut na 200 °C. Vzhledem k tomu, že materiál neobsahuje semikrystalický polyester podle vynálezu, byly získané povlaky méně hladké a měly podstatně horší mechanické vlastnosti.

Příklad K

Materiál; vytvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v. g</u>
semikrystalický polymer s karboxylovými skupinami z příkladu Ia	106,4
Uralac P2695 ¹	259,7
DER 671	180,9
Epikote 3003-4F10	75,0
Crylcoat 2564	4,0
oxid titaničitý	354,0
Benzoin	4,0
Polyethylenový vosk AC-8A	3,0

¹ Uralac P2695 je amorfni polyester s obsahem karboxylových skupin (DSN Resins b.v.).

Materiál byl připraven způsobem, který byl popsán v příkladu I.

Povlečené desky byly zahřáty na 10 minut na 200 °C. Povlaky se velmi dobře roztékaly a měly dobré mechanické vlastnosti.

Příklad L

Materiál, tvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
semikrystalický polymer s karboxylovými skupinami z příkladu Ia	126,0
Crylcoat 316 ¹	186,9
Uralac P2450	96,0
Crylcoat 2564	30,0
DER 671	125,1
Epikote 3003-4F10	75,0
Mowital B.30H ²	5,0
oxid titaničitý	350,0
benzoin	4,0
polyethylenový vosk AC-8A	3,0

¹ Crylcoat 316 je amorfni polyester s obsahem karboxylových skupin (U.c.b., Belgie)

² Mowital B.30H je polyvinylbutyral (Hoechst Resins).

Předem smísený materiál se dvakrát vytlačuje při teplotě 90 °C na vytlačovacím zařízení s jedním šnekem (Buss) při rychlosti otáčení šneku 85 ot/min.

Povlečené desky byly zahřívány třemi různými způsoby, a to 6 minut na 200 °C, 15 minut na 170 °C a 20 minut na 160 °C, čímž byly získány plně vytvrzené povlaky, které byly navzájem od sebe neodlišitelné svým vzhledem, byly flexibilní a měly vysokou odolnost proti nárazu.

Příklad M

Materiál, vytvrditelný teplem

<u>složka</u>	<u>hmotnost v g</u>
semikrystalický polyester s karboxylovými skupinami z příkladu lb	106,8
Uralac P3042 ¹	260,5
DER 671	179,8
Epikote 3003-4F10	75,0
Crylcoat 2564	17,0
oxid titaničitý	350,0
benzoin	4,0
polyethylenový vosk AC-8A	3,0

¹ Uralac P3042 je amorfni polyester s obsahem karboxylových skupin (D.S.M. Resins b.v.).

Práškový materiál byl připraven způsobem podle příkladu L.

Povlečené desky byly zahřáty na 10 minut na teplotu 200 °C nebo na 20 minut na 170 °C; vytvrzené povlaky se dobře roztékaly a měly dobré mechanické vlastnosti.

Testy na vlastnosti povlaků

1) Rázová houževnatost byla měřena přístrojem podle Gardnera. Hliníkové desky, předem zpracované působením chromanu, s rozměrem 150 x 100 x 2 mm byly podrobeny nárazům, prováděným zvyšující se silou na povlečené straně a na zadní straně při použití ocelové trubice s průměrem 15 mm. Tento test byl proveden 24 hodin po povlečení a vytvrzení desky. Deformovaný povlak byl zkoumán na tvorbu trhlin, štěrbin a děr. Test je podrobně popsán v normě ASTM D2794.

2) Tvrdost při použití tužky se měří pomocí tužek Berol Venus. Každá tužka se drží v ruce v úhlu 45° vzhledem k desce a pak se tužkou narazí proti povrchu desky. Tvrdost tužky (6B až 6H), nutná k vytvoření rýhy na povlaku se zaznamenává.

3) Údaje o lesku, a to 20, 60 a 85° se získají podle normy ASTM D523-85 při použití příslušného přístroje (Gardner Instrument Company).

4) Tak zvaný 0-T test na ohyb se provádí tak, že se ohne nepovlečená strana hliníkové desky s tloušťkou 1 mm o 180° tak, že se dostanou do styku dvě nepovlečené strany této desky. Pak se povlak sleduje při desetinásobném zvětšení na vznik malých otvorů, trhlin a štěrbin. Test 1-T a 2-T je možno provést na téže desce tak, že se deska dále ohýbá vždy o 180° .

5) Stálost práškového materiálu se stanoví tak, že se 3 g práškového materiálu skladují ve skleněné válcové nádobce s průměrem 20 mm a délkou 50 mm při stálé teplotě 40°C v sušicí peci 10 dnů. Pak se nádobka vyjme z pece a převrátí. Práškový materiál vyhovuje v případě, že je volně sypný po stěně nádoby na druhou stranu a v případě, že se přece vytvoří shluky, dojde při přesypání na druhou stranu k jejich rorušení.

6) Při testu na odolnost proti působení rozpouštědel se pevně třese smotek vaty, napuštěný acetonem proti povrchu povlaku alespoň 30x za dobu nejvýše 30 sekund. Smotek vaty se udržuje ve stavu, nasyceném acetonem, test se stále opakuje a zaznamenává se počet cyklů v okamžiku, kdy suchý povlak jeví známky změknutí nebo ztrátu lesku.

7) Při tomto testu se stříká roztok soli ve tvaru písmene X na jednu stranu panelu s vytvrzeným povlakem na obou stranách a s barierovým povlakem chlorované pryže na exponovaných hranách. Značka ve tvaru X pronikne povlakem. Pak se na panel

nanáší ve formě jemného postřiku roztok soli 500 hodin při teplotě 38 °C. Suchá značka se překryje lepicí páskou, tato páska se opět odtrhne v úhlu 45° a sleduje se jakékoliv oddělení vytvrzeného povlaku od desky v místě značky. Celý postup byl podrobně popsán v normě ASTM D117-73.

T a b u l k a 1

příklad stálost
 lesek 20° 60° 85°
 tvrdost přímý odpor J postřik odolnost proti T-ohyb
 tužky náraz ze zadu soli acetonu
 500 h
 (mm)

	stálost	lesek 20°	lesek 60°	lesek 85°	tvrdost tužky	přímý náraz	odpor ze zadu	postřik soli 500 h	odolnost acetonu	T-ohyb
A	dobrá	65	87	99	H	10	10	3,17	400	-
B	dobrá	50	84	93	HB	10	1010	6,35	380	-
C	dobrá	58	82	93	HB	5	5	6,35	400	-
D	dobrá	60	84	94	H	10	1 10	6,35	380	-
E	dobrá	61	85	94	2H	2,5	2,5	3,17	400	-
F	dobrá	58	83	97	H	5	5	1,59	390	-
G	dobrá	63	85	98	2H	5	5	6,35	410	-
H	dobrá	62	84	94	HB	2,5	2,5	3,17	410	-
I	dobrá	60	84	91	H	-	10	-	180	0T
J	dobrá	63	86	93	H	-	10	-	190	1T
K	dobrá	59	83	93	H	-	10	-	200	2T
L	dobrá	64	86	95	H	-	10	-	190	0T
M	dobrá	64	87	96	H	-	10	-	190	0T

7118-11-91 H

PRÍL	ÚRAD PRO VYNALEZY A OBJEVY	014548	28. III. 91
------	----------------------------------	--------	-------------

1. Materiál pro tvorbu povlaků, tvrditelných za tepla, obsahující pojivo a společně reagující směs částic funkčního polyesteru s karboxylovými funkčními skupinami a tvrdidla se skupinami, reaktivními vzhledem ke karboxylovým skupinám, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyesterová složka s obsahem karboxylových skupin je tvořena

- A) 5 až 100 % hmotnostními alespoň jednoho semikrystalického polyesteru s kyselinovým číslem 10 až 70 mg KOH/g a hydroxylovým číslem nejvýše 11 mg KOH/g, a
- B) 0 až 95 % hmotnostních alespoň jednoho amorfního polyesteru s T_g alespoň 30 °C. a s kyselinovým číslem 15 až 90 mg KOH/g.

2, Materiál podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že pojivo obsahuje 40 až 98 % hmotnostních polyesteru s karboxylovými funkčními skupinami a 2 až 60 % hmotnostních tvrdidla.

3, Materiál podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje semikrystalický polyester se střední molekulovou hmotností 1600 až 12 000.

4. Materiál podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje semikrystalický polyester s číselnou molekulovou hmotností 2500 až 4500.

5. Materiál podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že semikrystalický polyester má kyselinové číslo 28 až 45.

6. Materiál podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že semikrystalický polyester má hydroxylové číslo nejvýše 5.

7. Materiál podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že viskozita použitého semikrystalického polyesteru v roztaveném stavu je 0,1 až 7 Pa.s při 200 °C a 4 až 20 Pa.s při teplotě 160 °C.

8. Materiál podle nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyesterová složka s karboxylovými funkčními skupinami je tvořena z 5 až 90 % hmotnostních semikrystalickým polyesterem A) a z 10 až 95 % hmotnostních amorfním polyesterem B).

9. Materiál podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyesterová složka s karboxylovými funkčními skupinami je tvořena z 10 až 40 % hmotnostních semikrystalickým polyesterem A) a z 60 až 90 % hmotnostních amorfním polyesterem B).

10. Materiál podle nároku 8 nebo 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje amorfní polyester na bázi kondenzační reakce polyolové složky tvořené alespoň jedním alifatickým nebo cykloalifatickým polyolem s kyselou složkou, tvořenou alespoň jednou alifatickou, cykloalifatickou nebo aromatickou polykarboxylovou kyselinou nebo jejím anhydridem, esterem nebo chloridem, přičemž alespoň 10 % hmotnostních této kyselé složky tvoří kyselina isoftalová.

11. Materiál podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že alespoň 40 % hmotnostních kyselé složky tvoří kyselina isoftalová.

12. Materiál podle nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako tvrdidlo obsahuje polyepoxid a molární poměr epoxidových skupin v tvrdidle ke karboxylovým skupinám v polyesterové složce je 0,6 až 1,6 : 1.

13. Materiál podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako polyepoxid obsahuje epoxidovou pryskyřici s hmotnostním ekvivalentem epoxidových skupin 150

až 1000 a s hmotnostním poměrem epoxidové pryskyřice k polyesterové složce 15 : 85 až 60 : 40.

14. Materiál podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tvrdidlem je pevný polyepoxid nepryskyřičné povahy.

15. Materiál podle nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako tvrdidlo obsahuje bis(beta-hydroxyalkylamid).

16. Semikrystalický polyester pro použití v materiálech pro tvorbu povlaků, vytvrditelných působením tepla, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má alespoň jednu hodnotu T_g nižší než 55°C , ostré rozmezí teploty tání v oblasti 50 až 200°C , kyselinové číslo 10 až 70 mg KOH/g a hydroxylové číslo nejvýše 11 mg KOH/g.

17. Semikrystalický polyester podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jeho střední číselná molekulová hmotnost je alespoň 1600.

18. Semikrystalický polyester podle nároku 16 nebo 17, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jeho střední číselná molekulová hmotnost je až 12 000.

19. Semikrystalický polyester podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jeho střední číselná molekulová hmotnost je 2500 až 4500.

20. Semikrystalický polyester podle nároků 16 až 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jeho kyselinové číslo je 28 až 45 mg KOH/g.

21. Semikrystalický polyester podle nároků 16 až 20, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jeho hydroxylové číslo je nejvýše 5 mg KOH/g.

22. Semikrystalický polyester podle nároků 16 až 21, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má viskozitu tavení-

ny 0,1 až 7 Pa.s při teplotě 200 °C a v rozmezí 4 až 20 Pa.s při teplotě 160 °C.

23. Způsob výroby materiálu práškové povahy pro výrobu povlaků, vytvrditelných teplem, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se smísí a rozdrtí částicová směs vzájemně reagujících látek, a to funkční polyesterové složky s obsahem karboxylových skupin podle nároku 1, tvrdidla a popřípadě jednoho nebo většího počtu pigmentů a/nebo jiných přísad.

24. Způsob podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se po roztavení v průběhu mísení semikrystalický polyester nechá překrystalovat v průběhu následného zahřívání.

25. Materiál pro tvorbu povlaků, tvrditelných za tepla, práškové povahy, v y z n a č u j í c í s e t í m , že je vyroben způsobem podle nároků 23 nebo 24.

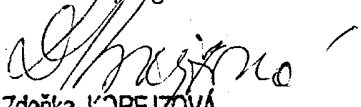
26. Způsob výroby semikrystalického polyesteru pro použití v materiálech, tvrditelných za tepla pro výrobu povlaků, polykondenzací jednoho nebo většího počtu polyolů s alespoň jednou složkou na bázi polykarboxylové kyseliny, jejích anhydridů, esterů nebo halogenidů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se užije přebytek kyseliny za získání produktu s kyselinovým číslem 10 až 70 mg KOH/g a hydroxylovým číslem nejvýše 11 mg KOH/g.

27. Semikrystalický polyester, připravený způsobem podle nároku 26,

28. Způsob povlékání substrátu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se na substrát nanese materiál podle nároků 1 až 15 nebo 25 a na substrátu se zahřeje k roztavení a vytvrzení povlaku.

29. Substrát, nanesený způsobem podle nároku 28.

Zastupuje:


JUDr. Zdeňka KREJZOVÁ
advokátka

PV 00811-91.M

Materiál pro tvorbu povlaků, tvrditelných za tepla, který obsahuje pojivo a společně reagující směs částic funkčního polyesteru s karboxylovými funkčními skupinami a tvrdidla, reaktivního vzhledem ke karboxylovým skupinám, přičemž polyesterová složka s obsahem karboxylových skupin je tvořena semikrystalickým polyesterem s kyselinovým číslem 10 až 70 mg KOH/g a hydroxylovým číslem nejvýše 11 mg KOH/g. Semikrystalický polyester má alespoň jednu hodnotu T_g nižší než 55°C , ostré rozhraní teploty tání v oblasti 50 až 200°C a střední číselnou molekulovou hmotnost alespoň 1600. Materiál může obsahovat amorfní polyester, tvrdidlem může být například epoxidová pryskyřice, nebo bis-(beta-hydroxyalkylamid).