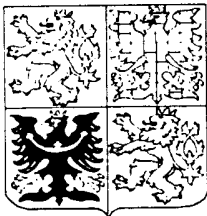


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 02.05.95  
(32) 02.05.94  
(31) 94/4415319  
(33) DE  
(40) 15.11.95

(21) 1128-95

(13) A3

6(51)

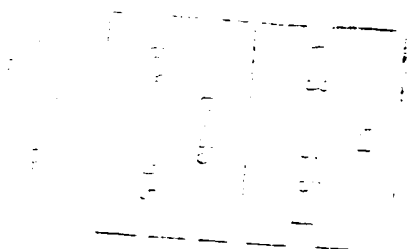
C 08 F 220/04  
C 08 F 222/02  
C 08 F 220/10  
C 09 D 133/00  
C 09 D 175/04  
C 09 D 5/03

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt, DE;

(72) Epple Ulrich, Wiesbaden, DE;  
Kubillus Uwe, Wiesbaden, DE;  
Schmidt Holger, Wiesbaden, DE;

(54) **Kopolymery obsahující hydroxyskupiny  
a karboxylové skupiny, způsob jejich výroby,  
jejich použití a laky, tyto kopolymery obsahující**

(57) Nízkoviskozní kopolymery obsahující hydroxylové a karboxylové skupiny jsou připravitelné radikálovou polymerací 3 až 50 % hmotnostních jednoho nebo několika glycidylesterů alifatických, nasycených monokarboxylových kyselin s jedním terciálním nebo kvarterním alfa.-C-atomem a 97 až 50 % hmotnostních nejméně dvou olefinicky nenasycených kopolymerovatelných monomerů, z nichž nejméně jeden obsahuje nejméně jednu skupinu COOH- a nejméně jeden je stericky bráněný, přičemž množství skupin COOH- ve složce B přesahuje množství epoxidových skupin ve složce A natolik, že výsledný kopolymer vykazuje kyselinové číslo nejméně 15 mg KOH/g. Tyto kopolymery se vyrobí tak, že se obě složky a jeden nebo několik radikálových iniciátorů podrobí společné polymeraci. Uvedené látky se používají k výrobě povlaků a jednosložkových a dvousložkových laků, které jako pojivo obsahují uvedené kopolymery.



Kopolymery obsahující hydroxyskupiny a karboxylové skupiny, způsob jejich výroby, jejich použití a laky, které tyto kopolymery obsahují

Oblast techniky

Vynález se týká nových kopolymerů, obsahujících hydroxylové a karboxylové skupiny, způsobu jejich výroby, jejich použití pro výrobu povlaků a jednosložkových nebo dvousložkových laků, které tyto látky obsahují.

Dosavadní stav techniky

Použití prostředků pro vytváření povlaků, bohatých na pevnou látku ("high solid") ke snížení emisí organických rozpouštědel při aplikaci laku je vítané z hlediska ochrany životního prostředí.

Je známé, že takováto pojiva se mohou vyrobit polymerací v substanci, při které se na počátku polymerace předloží jedna složka, jako je například glycidylester nebo maleinát a tento ester, popřípadě tento monomer se v dalším průběhu za přídavku monomerů (v případě maleinátu dalších monomerů) během polymerace úplně zabuduje do kopolymeru (EP-A-0 027 931 , EP-A-0 056 971 a DE-P-43 24 801.2) .

V případě polymerace v substanci s glycidylesterem se tento předloží a potom se úplně nechá zreagovat s monomery, z nichž alespoň jeden obsahuje alespoň ekvimolární množství kyselinových, popřípadě anhydridových skupin. Monomery s anhydridovými skupinami jsou alespoň částečně hydrolysova-

né. Vedle polymerace tedy dochází k reakci epoxidových skupin se skupinami karboxylových kyselin, při které se vždy tvoří jedna esterová skupina a jedna sekundární hydroxylová skupina.

Výhoda takového typu polymerace ve srovnání s polymerací v rozpouštědle spočívá ve volné volbě rozpouštědla pro zředění po ukončení reakce. Tím se také může ovlivňovat nejvyšší koncentrace pojiva v rozpouštědle. Kromě toho se mohou výhodně použít pro rozpuštění polymeru nízkovroucí rozpouštědla, jako je například n-butylacetát a může se upustit od použití výševroucích rozpouštědel, která jsou zčásti toxikologicky nebezpečná, jako jsou například alkylované aromáty.

Oproti čisté polymeraci ve hmotě má tato substanční polymerace tu výhodu, že umožňuje dobrý odvod reakčního tepla a tím dovoluje bezpečnější vedení reakce. Správná volba reakčních parametrů, obzvláště reakční teploty a iniciátoru, vede potom k produktům s nepatrnou viskositou a tím k vysokým obsahům pevné látky v hotových lakových formulacích, jak je popsáno v EP-A 0 027 931 a DE-P 43 24 801.2 .

Produkty typu "high solid" s vysokým podílem kyselinových, popřípadě anhydridových skupin, jsou požadované z provozně technických hledisek, neboť tím je například silně urychleno vytvrzování při opravách automobilových laků. Ještě rychlejší zaschnutí do stavu, kdy se nezachytává prach a lak nelepí při stejné době zpracování je často požadováno autolakařskými opravami.

Pro postup "base coat / clear coat" v seriových autolakovnách je rovněž důležité používat bezbarvé laky

s pokud možno nepatrným obsahem rozpouštědel. Dále se také usiluje o náhradu krycích laků bohatých na rozpouštědla za laky s nízkým obsahem rozpouštědla.

Tyto seriové laky se při aplikaci vypalují při zvýšené teplotě. Po vypálení by měly poskytovat bezchybné lakové filmy s dobrým vzhledem a vysokou odolností. Výrobci automobilů často postrádají především nedostatečnou odolnost vůči kyselině sírové a xylenu, případně i v kation-anionovém testu.

Zkusí-li se však některým způsobem podle jmenovaných patentových přihlášek zvýšit reaktivita pojiva zvýšením poměru čísla kyselinových nebo anhydridových skupin k číslu epoxidových skupin v glycidylesterech, vede tento postup k produktům se zvýšenou viskozitou roztoku a nevznikají již tedy produkty typu "high solid". K tomu dochází také u odpovídajících produktů, které v polymeru obsahují terciární butylové skupiny. Je známo, že se terciární butylová skupina může během polymerace nebo po polymeraci oxidovat na kyselinovou skupinu.

Tyto vyšší viskozity roztoků pravděpodobně vyplývají z posílené možnosti tvorby intermolekulárních a také intramolekulárních vazeb pomocí vodíkových můstků (sekundární vazebné síly) způsobené současným výskytem vysokého obsahu hydroxylových a kyselinových skupin v kopolymerech. Kromě toho mohou k vysokým viskozitám roztoků kopolymerů, obsahujících hydroxylové a karboxylové skupiny, přispět za těchto podmínek polymerace také esterifikační případně reesterifikační reakce.

Obsah přebytečných volných kyselinových nebo anhydridových skupin v kopolymerech je proto při výrobě povlaku typu "high solid" podle výše uvedených patentových příbĚhů omezen.

#### Podstata vynálezu

Překvapivě bylo nyní nalezeno, že u takových kopolymerů, obsahujících hydroxylové skupiny, které obsahují také stericky bráněné monomery, nevede samotný velký přebytek čísla kyselinových nebo anhydridových skupin oproti číslu epoxidových skupin v glycidylesteru k žádnému drastickému vzestupu viskozity roztoku. Tak jsou pak tyto nejlépe vhodné jako pojiva typu "high solid", s požadovanými zlepšenými vlastnostmi při zasychání při lakování v opravnách automobilů (při mírně zvýšené teplotě nebo při teplotě místnosti). Tím se například také umožní podporovat vytvrzování při opravách laku ozařováním teplem nebo IČ-zářením, takže vytvořený povrch není již příkladně při teplotě zasychání 60 °C po době asi 40 minut lepivý. Kromě toho je možné získat s použitím těchto pojiv čiré laky pro sekundární lakování automobilů, které mají dobrou odolnost proti kyselině sírové a xylenu a rovněž v kation-anionovém testu.

Nové kopolymery podle vynálezu jsou vynikající v důsledku jejich současného vysokého obsahu hydroxylových a karboxylových skupin a/nebo skupin anhydridů karboxylových kyselin a jejich extrémně nízkou viskozitou. Vynález se dále týká způsobu výroby těchto kopolymerů a jejich použití jako součástí prostředků pro vytváření povlaků.

Vynález se týká obzvláště kopolymerů s OH-číslem od 40 do 250 mg KOH/g, kyselinovým číslem větším než 15 mg KOH/g

a nízkou viskozitou roztoku od 10 do 2000 mPas (měřeno v 50 % roztoku při teplotě 23 °C podle DIN 530 18). Všechny dále uváděné údaje v % se vztahují na hmotnostní obsahy.

Nízkoviskozní kopolymery podle vynálezu, obsahující hydroxylové a karboxylové skupiny se připraví reakcí

- A) 3 až 50 % jednoho nebo několika glycidylesterů alifatických, nasycených monokarboxylových kyselin s jedním terciárním nebo kvarterním  $\alpha$ -C-atomem, a
- B) 97 až 50 % nejméně dvou olefinicky nenasycených kopolymerovatelných monomerů, z nichž nejméně jeden obsahuje nejméně jednu skupinu COOH- a nejméně jeden je stericky bráněný,

v přítomnosti radikálových iniciátorů polymerace, přičemž množství skupin COOH- ve složce B přesahuje množství epoxidových skupin ve složce A natolik, že výsledný kopolymer vykazuje kyselinové číslo nejméně 15 mg KOH/g. S výhodou se použije 6 až 30 % složky A a 70 až 94 % složky B.

Výsledné kopolymery vykazují vysoká kyselinová čísla a přesto mají nejnížší viskozitu roztoků.

Jako složka A se používají s výhodou glycidylestery  $\alpha$ -alkylalkanmonokarboxylových kyselin a/nebo  $\alpha,\alpha$ -dialkylalkanmonokarboxylových kyselin jednotlivě nebo ve směsi.

Sloučeniny podle A se vyberou příkladně ze skupiny glycidylesterů kyseliny 2,2-dimethylpropionové, 2,2-dimethylundekanové a neo- kyselin, jako je kyselina neohexa-

nová, neononanová a neodekanová. Alkylové zbytky zde mohou obsahovat také jiný počet uhlíkových atomů.

Obecně je celkový počet uhlíkových atomů výchozích monokarboxylových kyselin pro glycidylestery mezi 4 a 30, obzvláště mezi 5 a 20.

Složka B sestává ze směsi

B1) jednoho nebo několika olefinicky nenasycených monomerů s nejméně jednou skupinou COOH- a

B2) jednoho nebo několika olefinicky nenasycených stericky bráněných monomerů,

jakož i případně jedné nebo několika složek B3 až B5, totiž

B3) jednoho nebo několika hydroxyalkylesterů nebo oligomerních hydroxyalkylenglykolesterů  $\alpha, \beta$ -nenasycených karboxylových kyselin,

B4) jednoho nebo několika esterů  $\alpha, \beta$ -nenasycené karboxylové kyseliny s jedním jednosytným alifatickým alkoholem s 1 až 20 uhlíkovými atomy a

B5) jedné nebo několika olefinicky nenasycených sloučenin, které nespádají pod body B1, B2, B3 nebo B4.

Sloučeniny podle B1 se příkladně vyberou ze skupiny kyselých akrylmonomerů jako je kyseliny akrylová a metakrylová, kyselina maleinová, fumarová a itakonová a jejich poloesterů, kyseliny krotonové, isokrotonové a vinyloctové.

Také dále v níže jmenovaných složkách B2 až B5 zahrnuje pojem " $\alpha,\beta$ -nenasycené karboxylové kyseliny" také dikarboxylové kyseliny jako příkladně kyselina maleinová, fumarová a itakonová a jejich poloestery.

Sloučeniny podle B2 jsou olefinicky nenasyčené, stericky bráněné monomery, jejichž homopolymery mají teplotu skelného přechodu nad 45 °C, měřeno při dostatečně vysoké molové hmotnosti, při níž již neexistuje žádná závislost teploty skelného přechodu na molekulové hmotnosti. Tyto sloučeniny obsahují nejméně jednu dvojnou vazbu C-C a rozvětvený uhlíkový řetězec a/nebo cyklickou strukturu. Pod pojmem cyklická struktura se v dalším rozumí všechny monocyklické a polycyklické struktury.

Stericky bráněné, olefinicky nenasyčené monomery, které jsou vhodné k výrobě polymerů podle vynálezu, jsou estery  $\alpha,\beta$ -nenasycených karboxylových kyselin jako kyseliny akrylové a kyseliny metakrylové se stericky bráněnými alkoholy a stericky bráněnými vinylmonomery. Stericky bráněné alkoholy mohou být alifatické rozvětvené nebo cyklické alkoholy nebo aromatické alkoholy. Stericky bráněné alkoholy v sobě mohou spojovat také několik těchto strukturních znaků.

Vhodné alifatické rozvětvené, necyklické estery kyseliny metakrylové nebo kyseliny akrylové se mohou připravit z těchto kyselin a jednoho nebo několika rozvětvených, necyklických, nasycených nebo nenasyčených alkoholů se 3 až 30 uhlíkovými atomy, obzvláště se 4 až 20 uhlíkovými atomy.

Vhodnými nasycenými alkoholy jsou mezi jiným terc. butylalkohol, terc. amylalkohol, 2-methylbutanol, 3-methylbutanol, neopentylalkohol, 3-methyl-2-butanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2,3-dimethyl-2-butanol, 3,3-dimethylbutanol, 3,3-dimethyl-2-butanol, 2-ethyl-2-butanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-methylpentanol, 2-methyl-2-pentanol, 2-methyl-3-pentanol, 3-methylpentanol, 3-methyl-2-pentanol, 3-methyl-3-pentanol, 4-methylpentanol, 4-methyl-2-pentanol, 2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol, 2,2-dimethyl-3-pentanol, 2,3-dimethyl-3-pentanol, 2,4-dimethyl-3-pentanol, 4,4-dimethyl-3-pentanol, 3-ethyl-3-pentanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 2-methyl-2-hexanol, 2-methyl-3-hexanol, 5-methyl-2-hexanol, 2-ethylhexanol, 4-methyl-3-heptanol, 6-methyl-2-heptanol, 2-oktanol, 3-oktanol, 2-propylpentanol, 2,4,4-trimethylpentanol, 2,6-dimethyl-4-heptanol, 3-ethyl-2,2-dimethyl-3-pentanol, 2-nonanol, 3,5,5-trimethylpentanol, 3,5,5-trimethylhexanol, 2-dekanol, 4-dekanol, 3,7-dimethyloktanol, 3,7-dimethyl-3-oktanol, 2-dodekanol a 2-tetradekanol. Dalšími vhodnými alkoholy jsou běžné obchodní směsi rozvětvených alkoholů, které příkladně nabízí Exxon Chemical, pod obchodním jménem <sup>R</sup>Exxal 6, <sup>R</sup>Exxal 7 až <sup>R</sup>Exxal 13 (číslo za obchodním jménem udává počet uhlíkových atomů alkoholu).

Vhodnými nenasycenými alkoholy jsou například 1-hexen-3-ol, fyto1 (=3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenol), 3-methyl-1-penten-3-ol, 4-methyl-3-pentenol, 2-methyl-3-butenol, 3-methyl-3-buten-2-ol, 3-methyl-2-butenol, 3-methyl-3-butenol, 1-penten-3-ol, 3-penten-2-ol, 4-penten-2-ol, 6-methyl-5-hepten-2-ol, 1-okten-3-ol, nopol (=dimethyl-2-[2-hydroxyethyl]-bicyklo[3.1.1]-hepten-2-ol) a ketylalkohol.

Vhodné jsou dále estery kyseliny akrylové nebo metakrylové s cyklickými alifatickými alkoholy s 5 až 30 uhlíkovými atomy, obzvláště se 6 až 20 uhlíkovými atomy jako příkladně cyklohexanol, 4-terc.butylcyklohexanol, 3,3,5-trimethylcyklohexanol, isoborneol, 8- a 9-hydroxy-tricyklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-en (dihydrodicyklopentadienylalkohol), 8-hydroxy-tricyklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dekan, 8-hydroxymethyl-tricyklo[5.2.1.0<sup>2,1</sup>]dekan a citronelol.

Další vhodné estery kyseliny akrylové nebo metakrylové představují estery s příkladně dalšími alkoholy (aralkanoly) :

trans-2-fenylcyklohexanol, 6-fenylhexanol, 3,5-bis(trifluormethyl-)benzylalkohol, cyklopropyldifenylmethanol, 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-fenylpropan-2-ol, 2-brom-1-indanol, 1-indanol, 2-indanol, 5-indanol, 3-chlor-1-fenyl-propan-1-ol, 3,5-dimethylbenzylalkohol, 1-fenylpropan-2-ol, 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ol a 2-methoxy-fenylethylalkohol.

Vhodné fenylové a naftylové estery kyseliny akrylové a metakrylové představují příkladně estery z jednoho nebo několika následujících hydroxyaromátů, které také mohou být substituovány jednou nebo několika alkylovými a/nebo alkoxylovými skupinami s jedním až osmi uhlíkovými atomy :

2-cyklopentylfenol, 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol, nonylfenol, 2,4,6-tri-terc.butylfenol, 1,2,3,4-tetrahydro-1-naftol, 5,6,7,8-tetrahydro-1-naftol, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naftol, 2-sek.butylfenol, 2-terc.butylfenol, 3-sek.butylfenol, 3-terc.butylfenol, 4-sek.butylfenol, 4-terc.butylfenol, 2,3,5-trimethylfenol a 2,6-dimethylfenol.

Vhodné stericky bráněné vinylmonomery pro kopolymery podle vynálezu jsou příkladně styren, 4-fenylstyren, vinylcyklohexan, vinylocyklooktan, vinylocyklopentan, norbornen, 1,4,6,8-dimethan-oktahydronaftalen, 5-vinyl-2-norbornen, limonen, terc.butylstyren,  $\alpha$ -methylstyren, 4-methylstyren, jeden nebo několik isomerů vinyltoluenu případně ve směsi vinylestery rozvětvených alifatických karboxylových kyselin jako vinyl-2-ethylhexanoát, ethylidennorbornen a alkyl- nebo alkoxylystyreny s 1 až 8 uhlíkovými atomy v alkylové případně alkoxylové skupině.

Styren zde zaujímá zvláštní postavení, protože je standardním a levným monomerem. Proto je většinou součástí složky B2.

Hydroxyalkylestery podle B3 jsou poloestery  $\alpha,\beta$ -nenasycených monokarboxylových kyselin s alifatickými dioly se 2 až 30, obzvláště se 2 až 20 uhlíkovými atomy. Poloestery s primární hydroxylovou skupinou jsou příkladně hydroxyethylakrylát, hydroxypropylakrylát, hydroxybutylakrylát, hydroxyamylakrylát, neopentylglykolmonoakrylát, hydroxyhexylakrylát, hydroxyoktylakrylát a odpovídající metakryláty. Jako příklady použitelných hydroxyalkylesterů se sekundární hydroxylovou skupinou lze jmenovat 2-hydroxypropylakrylát, 2-hydroxybutylakrylát, 3-hydroxybutylakrylát a odpovídající metakryláty. Samozřejmě se mohou vždy použít také odpovídající estery jiných  $\alpha,\beta$ -nenasycených monokarboxylových kyselin jako příkladně kyseliny krotonové, isokrotonové a kyseliny vinyloctové. Rovněž vhodné jsou také reakční produkty jednoho molu hydroxyethylakrylátu a/nebo hydroxyethylmetakrylátu a průměrně dvou molů  $\epsilon$ -kaprolaktonu. Jiné vhodné estery obsahující hydroxylovou skupinu se odvozují od  $\alpha,\beta$ -nenasycených monokarboxylových kyselin

a oligomerních alkylenglykolů jako oligo-ethylen- a propylenglykol s molekulovou hmotností až 1000 g/mol. Dalšími vhodnými sloučeninami jsou poloestery  $\alpha, \beta$ -nenasycených monokyrboxylových kyselin s cykloalifatickými dioly jako 1.4-cyklohexandimethanol, 3(4), 8(9)-bis-(hydroxymethyl)-tricyklo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dekan nebo dihydroxyaromáty jako benz-katechin, hydrochinon a Bisfenol A.

Sloučeniny podle B4 jsou příkladně vybrány ze skupiny esterů  $\alpha, \beta$ -nenasycených monokyrboxylových kyselin s alifatickými jednosytnými nerozvětvenými alkoholy s 1 až 20 uhlíkovými atomy jako příkladně methyl-, ethyl-, butyl-, hexyl-, lauryl-, stearyl- a isopropyl- a 2-amylakrylát nebo metakrylát. Vhodné jsou také estery těchto alkoholů příkladně s kyselinou krotonovou, isokrotonovou nebo kyselinou vinyloctovou. Zvláště výhodné jsou methyl- a ethylakryláty a odpovídající metakryláty.

Sloučeniny B5 jsou příkladně vybrány ze skupiny esterů kyseliny akrylové a metakrylové s halogenovanými alkoholy jako příkladně trifluorethyl-, pentafluor-n-propyl- a hexachlorbicykloheptenylakrylát, esterů halogenovaných akrylových kyselin jako methyl-2-fluorakrylát nebo dibromfenyl-2-fluorakrylát, vinylesterů jako vinylacetát, halogenovaných vinylových sloučenin jako vinylchlorid, vinylidenchlorid a vinylidenfluorid a halogenovaných vinylaromatických sloučenin jako chlorstyren. Všechny sloučeniny, které jsou uvedeny pod B1 až B4 a jsou navíc halogenovány patří rovněž do této skupiny.

Sloučeniny podle B5 jsou také monomery, obsahující silanové skupiny. Typickými příklady těchto monomerů jsou akrylátalkoxysilany, jako  $\downarrow$ -(meth)akryloxypropyltri-

methoxysilan,  $\gamma$ -(meth)akryloxypropyl-tris-(2-methoxyethoxy)silan a vinylalkoxysilany, jako vinyl-trimethoxysilan, vinyltriethoxysilan a vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan. Do této skupiny patří také odpovídající acyloxysilany.

Jako další příkladné sloučeniny skupiny B5 lze jmenovat akrylamidy, akrylnitril a metakrylnitril.

Ve výchozí směsi monomerů sestává složka B s výhodou ze směsi

- B1) 1 až 50, s výhodou 5 až 40 %  $\alpha,\beta$ -nenasycené monokarboxylové nebo dikarboxylové kyseliny, s výhodou kyseliny akrylové nebo metakrylové, maleinové, fumarové nebo itakonové a jejich poloesterů nebo jejich směsí,
- B2) 1 až 85, s výhodou 3 až 80 % olefinicky nenasyceného, stericky bráněného monomeru nebo směsí několika takových monomerů,
- B3) 0 až 45, s výhodou 10 až 45 % hydroxyalkylesteru nebo oligomerních hydroxyalkylenglykolesterů kyseliny akrylové nebo metakrylové nebo směsí několika takových esterů,
- B4) 0 až 60, s výhodou 0 až 55 % esteru kyseliny akrylové nebo metakrylové s jednosytným alifatickým alkoholem nebo směsí několika takových esterů,
- B5) 0 až 60, s výhodou 0 až 55 % nejméně jedné olefinicky nenasycené sloučeniny, jak je popsáno výše,

příčemž součet celkové hmotnosti složek B činí vždy 100 % a součet hmotnostních podílů esterů s výhodou nepřesahuje 90 %.

Zvlášt vhodnými monomery jsou

- B1) kyselina akrylová, metakrylová, maleiová a fumarová,
- B2) terc.butyl-, cyklohexyl-, 4-terc.butylcyklohexyl-, 3,3,5-trimethylcyklohexyl-, isobornyl- a dihydrodi-cyklopentadienylestery kyseliny akrylové a metakrylové, styren a  $\alpha$ -methylstyren,
- B3) hydroxyethyl-, hydroxypropyl- a hydroxybutylestery kyseliny akrylové a metakrylové, oligomerní propylenglykkoestery kyseliny akrylové a metakrylové,
- B4) methyl-, ethyl-, butyl-, pentyl-, hexyl-, lauryl- a stearylester kyseliny akrylové a metakrylové,
- B5) fluorované a chlorované acylestery, fluorované a chlorované vinylaromatické sloučeniny a monomery, které obsahují silanové skupiny.

Během polymerační reakce se z kyselých monomerů a předloženého glycidylesteru tvoří reakční produkt, který je v kopolymeru podle vynálezu obecně obsažen ve hmotnostním podílu od 6 do 60, s výhodou 10 až 55 %.

Přebytečné podíly kyselých monomerů vedou k vysokému podílu kyselin v kopolymerech. To má za následek vzrůst kyselinového čísla kopolymeru na hodnotu větší než 15 mg KOH/g.

Pro kopolymery podle vynálezu přicházejí jako iniciátory polymerace v úvahu obvyklé sloučeniny tvořící radikály, a to jednotlivě nebo ve směsi. Takové sloučeniny jsou příkladně alifatické azosloučeniny, diacylperoxy, peroxodikarbonáty, alkylperestery, alkylhydroperoxy, perketaly, dialkylperoxy nebo ketonperoxy. Výhodné jsou dialkylperoxy, jako di-terc.butylperoxid nebo di-terc.-amyl-peroxid a alkylperestery jako terc.butylperoxy-2-ethylhexanoát nebo terc.amylperoxy-2-ethylhexanoát. Podíl iniciátorů může příkladně činit 0,5 až 5, s výhodou až 4, obzvláště do 3 %, vztaženo na celkovou hmotnost výchozích složek.

Polymerace se s výhodou provádí v substanti (při konci polymerace jako hmotová polymerace). Pod pojmem polymerace ve hmotě se rozumí polymerace, která se zpravidla provádí bez rozpouštědel. V mnoha případech je však možná i přítomnost nepatrného podílu rozpouštědla, a to do 20, s výhodou do 10 a obzvláště do 5 %, vztaženo na hmotnost výchozích složek. Přitom se může také polymerovat za zvýšeného tlaku. Postupu bez rozpouštědla se však dává přednost.

Polymerace podle vynálezu se může provádět tak, že se všechny složky A a B společně s jedním nebo několika iniciátory, tvořícími radikály, nechají společně reagovat, přičemž vedle sebe zároveň probíhá esterifikace a polymerace. Při jiném způsobu výroby se nejprve předloží složka A, glycidylester, a obvykle při teplotě 100 až 210 °C se nechá reagovat se složkami B a nejméně jedním radikálovým iniciátorem v procesu polymerace ve hmotě tak dlouho, dokud se nedosáhne stupně proreagování nejméně 95 %, s výhodou nejmé-

ně 96 %. Třetím způsobem polymerace podle vynálezu je v prvním kroku polymerace nejméně jedné složky ze skupiny B. ve druhém kroku se přidá další (případně jiný) iniciátor, zbývající množství složky B a složka A. Tento způsob výroby umožňuje provádět polymeraci i esterifikaci při rozdílných teplotách. Čtvrtým způsobem podle vynálezu je reakce polymeru vytvořeného v prvním kroku případně v roztoku se složkou A ve druhém kroku. Podle parametrů použitých monomerů může být jeden z navržených způsobů výroby příznivější než jiné.

Způsoby výroby podle vynálezu se mohou provádět diskontinuálně (tak zvaný proces "batch") nebo kontinuálně. U vícestupňových postupů je také možná forma provedení, podle které se dané reakční stupně provádějí v samostatných nádobách. Rovněž je možné provádět reakci prvního stupně kontinuálně a druhý stupeň diskontinuálně.

Vyrobené kopolymery obsahující hydroxylové, karboxylové skupiny a/nebo skupiny anhydridů karboxylových kyselin se mohou v dalším stupni ještě modifikovat, příkladně reakcí s isokyanátovými sloučeninami, které průměrně obsahují v molekule 0,8 až 1,5 volných NCO-skupin a nejméně jednu terciární aminoskupinu. Potom samozřejmě musí být rozpouštědlo použité při polymeraci, tedy výrobě polymerů, vůči těmto isokyanátovým sloučeninám inertní.

Tyto isokyanátové sloučeniny zahrnují také příkladně všechny nízkomolekulární deriváty močoviny, které v la-kařském průmyslu vedou ke vzniku akrylátových pryskyřic "sag controlled".

Kopolymery podle vynálezu se vyznačují svým obsahem OH-skupin, který zpravidla vede k OH-číslu od 40 do 250, s výhodou od 70 do 200 a obzvláště od 80 do 180 mg KOH/g, a dále jejich obsahem kyselých skupin, který obecně vede ke kyselinovému číslu většímu než 15, s výhodou od 18 do 50 a obzvláště od 21 do 35 mg KOH/g.

Polymery podle vynálezu mají dále zvláště nízkou viskozitu v roztoku. Tato se obecně pohybuje v oblasti od 10 do 2000, s výhodou od 15 do 500 a obzvláště od 20 do 150 mPas, měřeno v 50 % roztoku v butylacetátu při 23 °C podle DIN 53018. Polymery mají v typickém případě střední molekulovou hmotnost (číselný průměr) menší než 5000, s výhodou od 300 do 4500 a obzvláště od 500 do 4000 g/mol.

Vhodnými rozpouštědly pro produkty získané podle vynálezu jsou příkladně alifatické, cykloalifatické a/nebo aromatické uhlovodíky, jako alkybenzeny, příkladně xylen, toluen; estery jako ethylacetát, butylacetát, acetáty s delšími alkoholovými zbytky, butylpropionát, pentylpropionát, ethylenglykolmonoethyletheracetát, odpovídající methyletheracetát; ethery jako ethylenglykol-, acetátmonoethyl-, methyl- nebo butylether; glykoly; alkoholy; ketony jako methylamylketon, methylisobutylketon; laktony nebo podobně nebo směsi rozpouštědel toho druhu.

Předmětem předloženého vynálezu jsou dále prostředky pro vytváření povlaků, které jako pojivovou složku obsahují kopolymery podle vynálezu, obsahující hydroxylové a karboxylové skupiny. Kopolymery se mohou v přítomnosti vhodných zesíťujících činidel vytvrdzovat za studena nebo při zvýšené teplotě. Kopolymery podle vynálezu se hodí zvláště dobře pro povlaky, obzvláště pro technické lakařské využití ve

dvousložkových a jednosložkových systémech, obzvláště pro tak zvané systémy "high solid", tedy pro směsi obsahující rozpouštědla s vysokým obsahem pevné látky, pro opravy automobilů a pro seriové lakování automobilů.

Dále jsou kopolymery podle vynálezu dobře vhodné pro pigmentované krycí laky a pro plniva.

Jako vytvrzovací složka jsou v těchto prostředcích pro vytváření povlaků vhodné reakční produkty formaldehydu s látkami tvořícími aminoplasty, jako močovina, alkylenmočoviny, melamin a guanaminy nebo jejich ethery s nízkými alkoholy s 1 až 8 uhlíkovými atomy jako methanol nebo butanol, dále polyisokyanáty a sloučeniny obsahující anhydridové skupiny jednotlivě nebo v kombinaci. Zesítující činidlo se přidává vždy v takovém množství, aby molový poměr OH-skupin kopolymeru k reaktivním skupinám zesítujícího činidla ležel v rozsahu mezi 0,3 : 1 a 3 : 1.

Formaldehydové adukty vhodné jako vytvrzující složka jsou vhodné zejména takové, které se odvozují od močoviny, melaminu a benzoguanaminu a dále plně nebo částečně etherifikované adukty formaldehyd - amin. Zvláště výhodně se jako vytvrzující činidla použijí částečně nebo úplně etherifikované melamin - formaldehydové adukty s alifatickými alkoholy s 1 až 4 uhlíkovými atomy. Příklady takových obchodně dodávaných vytvrzujících činidel jsou <sup>R</sup>Maprenal MF 900 a VMF 3926 (Cassela AG) a <sup>R</sup>Cymel 303 a 327 (Cytec). Vhodné směšovací poměry jsou v rozsahu od 50 do 90 dílů kopolymeru do 50 až 10 dílů amin - formaldehydového aduktu, vztaženo na pevnou pryskyřici.

Jako vytvrzující činidla se mohou použít také vhodné adukty formaldehyd - fenol a jejich deriváty.

Tato zesítující činidla vedou v přítomnosti kyselin, příkladně kyseliny toluensulfonové k vytvrzení povlaku. Vytvrzování za tepla se obvykle může provádět při teplotách od 80 do 200 °C, příkladně během doby 10 až 30 minut.

Pro vytvrzování výrobků podle vynálezu zesítováním, zvláště při mírných teplotách případně při teplotě místnosti jsou vhodné isokyanáty. Jako polyisokyanátová složka přicházejí v úvahu v zásadě všechny alifatické, cykloalifatické nebo aromatické polyisokyanáty známé z chemie polyurethanů, jednotlivě nebo ve směsi. Dobře se hodí příkladně nízkomolekulární polyisokyanáty jako příkladně hexamethyldiisokyanát, 2,2,4- a/nebo 2,4,4-trimethyl-1,6-hexamethyldiisokyanát, dodekamethyldiisokyanát, tetramethyl-p-xylyldiisokyanát, 1,4-diisokyanátocyklohexan, 1-isokyanáto-3,3,5-trimethyl-5-isokyanátomethyl-cyklohexan (IPDI), 2,4 - a/nebo 4,4 -diisokyanáto-dicyklohexylmethan, 2,4 - a/nebo 4,4 -diisokyanáto-difenylmethan a směsi těchto isomerů s jejich vyššími homology, které jsou známým způsobem přístupné fosgenací kondenzátů anilin - formaldehyd, 2,4- a/nebo 2,6-diisokyanátotoluen nebo libovolné směsi sloučenin tohoto druhu.

S výhodou se však používají deriváty těchto jednoduchých polyisokyanátů, jaké jsou obvyklé v technologiích pro vytváření povlaků. K nim patří polyisokyanáty, které příkladně obsahují biuretové, uretdionové, isokyanurátové, urethanové, karbodiimidové nebo alofanátové skupiny, jak je příkladně popisuje EP 0 470 461. Ke zvlášť výhodným modifikovaným polyisokyanátům patří N,N',N'' -tris-(6-isokyanáto-

hexyl)-biuret a jeho směsi s jeho vyššími homology, jakož i N.N .N -tris-(6-isokyanátohexyl)-isokyanurát, případně jeho směsi s jeho vyššími homology, obsahujícími více než jeden isokyanurátový kruh.

Zesíťování se může katalyzovat přidavkem organických kovových sloučenin, jako sloučenin cínu a případně terciárních aminů, s výhodou diethylethanolaminu. Odpovídajícími sloučeninami cínu jsou příkladně dibutylcíndialurát, dibutylcíndiacetát a dibutyloxocín.

Pro vytvrzování při zvýšené teplotě přicházejí v úvahu navíc chráněné polyisokyanáty, polykarboxylové kyseliny a jejich anhydridy.

Kopolymery podle vynálezu jsou obzvláště vhodné k výrobě čirých laků s vysokým obsahem pevné látky, obsahujících rozpouštědla (high solid).

Kromě toho se dobře hodí k výrobě práškových laků. Je možné je také použít jako vytvrzovací složku pro různé syntetické pryskyřice, obzvláště pro epoxidové pryskyřice a disperze těchto pryskyřic.

Prostředky pro vytváření povlaků, které se vyrábějí s použitím kopolymerů podle vynálezu mohou obsahovat také další pomocné prostředky a přísady obvyklé v technologiích pro vytváření povlaků, které dosud nebyly uvedeny. K nim patří zejména katalyzátory, prostředky pro zlepšení rozlivu, silikonové oleje, změkčovadla jako estery kyseliny fosforečné a ftalové, pigmenty jako oxidy železa, olova, silikáty olova, oxid titaničitý, síran barnatý, sulfid zinečnatý, ftalokyaninové komplexy, plniva jako talek,

slída, kaolín, křída, křemenná moučka, asbestová moučka, břidlicová moučka, různé křemičité kyseliny a silikáty, přísady pro úpravu viskozity, matovací prostředky, UV absorbery, prostředky pro ochranu před světlem, anti-oxidanty, látky rozkládající peroxidy, odpěňovací činidla, zesíťující prostředky a aktivní zředňovací - reaktivní zředňovací.

Prostředky pro vytváření povlaků se mohou na daný substrát nanášet známými metodami, příkladně natíráním, ponořením, poléváním nebo s pomocí válečku nebo špachtle, obzvláště ale stříkáním. Je také možné aplikovat prostředek pro vytváření povlaku při zvýšeném tlaku a teplotě, částečně rozpuštěný v nadkritickém CO<sub>2</sub>. S pojivy, které byly připraveny s pomocí kopolymerů podle vynálezu je možné vyrobit opravárenské autolaky s vynikajícími vlastnostmi. Tato pojiva se mohou použít jak k výrobě mezivrstev, tak k výrobě pigmentovaných nebo nepigmentovaných krycích laků. Zvláště je třeba poukázat na vynikající vhodnost těchto kombinací pojiv pro dvousložkové laky pro opravy automobilů a pro průmyslové laky.

K tomu se laky vytvrzují obecně v rozsahu teplot od -20 do + 100 °C, s výhodou od -10 do + 80 °C.

S těmito prostředky pro vytváření povlaků je také možné aplikovat čiré laky s vynikajícími vlastnostmi při seriovém lakování automobilů způsobem "base-coat/clear-coat". Tyto čiré laky se vyznačují obzvláště jejich dobrou odolností proti kyselině sírové a xylenu a při kation - anionovém testu a rovněž vysokou tvrdostí. Zvláště je třeba poukázat na vynikající vhodnost těchto kombinací pojiv pro jednosložkové laky pro seriové lakování automobilů.

K tomu účelu se laky vytvrzují obecně v rozsahu teplot od + 80 do + 200 °C. s výhodou od + 90 do + 170 °C.

Vynález bude blíže objasněn následujícími příklady. Všechny údaje v % jsou hmotnostní obsahy a všechny díly jsou hmotnostní díly, pokud není výslovně uvedeno jinak.

### Příklady provedení vynálezu

#### I. Výroba kopolymeru

Do reaktoru vybaveného míchadlem, přívodem inertního plynu, ohřívacím a chladicím systémem a vnášecím zařízením se předloží glycidylester  $\alpha, \alpha$ -dialkylalkanmonokarboxylové kyseliny [příkladně glycidylester kyseliny Versatic 10 případně 5 (obchodní název : Cardura<sup>R</sup> E 10 případně Cardura<sup>R</sup> E 5, Shell Chemicals)] (částečně v rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel) a pod inertním plynem se vyhřeje na požadovanou teplotu. Potom se v průběhu 6 hodin rovnoměrně nadávkuje směs monomerů podle tabulky 1 (částečně v rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel) společně nebo odděleně s iniciátorem nebo směsí iniciátorů (částečně v rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel). Nakonec se ještě 2 hodiny nechá dokončit polymerace, dokud se nedosáhne konverze minimálně 95 %.

Pokud je hmotnostní obsah pevné látky po polymeraci menší než 97,5 %, doplní se násada buďto před nebo během dokončovací polymerace množstvím 1/10 výchozího množství iniciátoru (bez/s rozpouštědlem) nebo se zbývající monomery (včetně zbytků iniciátoru/rozpouštědla) oddělí vakuovou destilací.

Kopolymery se rozpustí ve vhodných rozpouštědlech nebo směsích rozpouštědel.

Všechny kopolymery se pak filtrují vhodným filtračním zařízením. Přesné násady pro výrobu kopolymerů uvedené ve hmotnostních dílech, reakční podmínky a charakteristiky produktů vyplývají z následujících tabulek.

Tabulka 1a : Výroba kopolymerů

Násada	Kopolymer			
	1	2	3	4
Glycidylester (Cardura <sup>R</sup> E10)	24.18	22.45	22.69	11.43
Kyselina akrylová	3.54	-	3.63	1.83
Kyselina metakrylová	7.69	10.72	7.37	4.40
Hydroxyethylmetakrylát	19.85	18.05	18.94	25.29
Polypropylen glykol (n. 5 nebo 6) monometakrylát	-	0.95 (n=5)	0.95 (n=5)	0.95 (n=6)
Isobornylmetakrylát	14.89	13.07	-	-
Isobornylakrylát	-	-	10.82	-
4-terc. butylcyklohexyl- metakrylát	-	-	-	14.93
Methylmetakrylát	7.18	4.82	12.82	6.66
Styren	22.67	32.94	23.28	34.51
Iniciátor	DTAP	DTAP	DTAP	DTAP
Díly	1.50	1.50	1.50	1.50
Polymerační teplota (°C)	170	175	175	180

Tabulka 1b : Vlastnosti kopolymerů

Vlastnost	Kopolymer			
	1	2	3	4
PL (%) po polymeraci	97.2	98.1	97.8	96.9
PL (%) po destilaci	98.4	-	-	98.1
Pevná látka (%) roztok v butylacetátu	70.1	70.4	69.9	70.2
Kyselinové číslo (mg KOH/g PP)	22.3	23.3	25.7	32.1
Hydroxylové číslo (mg KOH/g PP)	134.8	136.0	142.8	143.2
Viskozita (mPa s), 23°C (OF)	3280	5860	8410	6230
Viskozita (mPa s), 23°C (50 %ní v BuAc)	51	58	61	52
GPC (cejchování PS)				
< Mw > (g/mol)	3800	4380	4510	3270
< Mn > (g/mol)	1780	2160	2100	1490
U = < Mw > / < Mn >	2.1	2.0	2.2	2.2
Číslo barevnosti Hazen (DIN 53995)	51	36	42	63
Tg (měření DSC, °C)	24	23	26	22
Vzhled	transpa rentní	transpa rentní	transpa rentní	transpa rentní

PL : obsah pevné látky

PP : obsah pevné pryskyřice

OF : obchodní forma

n : střední stupeň polymerace polypropylenglykolu

Tg : teplota skelného přechodu pevné pryskyřice, DSC-7,  
Perkin Elmer, 10 K/min.

Iniciátor : di-terc.amylperoxid : (Interox<sup>R</sup> DTAP) (Peroxid  
Chemie)

GPC : <Mw>, <Mn> Milipore<sup>R</sup> Waters Chromatographie System 860

Čerpadlo : model 590 RI-Detektor : model 410

Náplň kolony : Waters Ultrastyrigel 2 x LINEAR + 1 x 500 Å

Rozpouštědlo : tetrahydrofuran při 40 °C

Průtok : 1 ml/min., koncentrace : 1 % pevné látky

Kalibrace : polystyren (fa PSS, Mainz)

Stanovení charakteristik : kyselinové číslo, hydroxidové  
číslo a viskozita (normy viz "Analytische Bestimmungs-  
methoden", brožura : Kunstharze Hoechst, vydání 1982; fa  
Hoechst AG, Frankfurt/Main)

Číslo barevnosti Hazen podle DIN 53995 (LTM1, fa Dr.Lange  
GmbH, Berlin)

Vyrobené kopolymery 1 až 4 vykazují nejnížší střední  
molekulové hmotnosti (číselný průměr) a nejnížší viskozity v  
roztoku (Ubbelohde : 50 % v BuAc, 23 °C)

Teploty skleného přechodu leží nad teplotou místnosti  
(20 °C).

## II. Výroba laku

### 1. Autoopravárenské laky (dvousložkové laky)

K výrobě tvrditelných prostředků pro vytváření povlaků  
podle vynálezu se složky sestávající z kopolymeru nebo směsi  
několika takových nebo jiných kopolymerů smísí s pomocnými  
látkami a přísadami, rozpouštědly a zesítujícími činidly  
v popsanych směšovacích poměrech (Tabulka 2) a pomocí další-

zředovacího prostředku se upraví stříkací viskozita na 20 až 21 sekund při použití výtokového pohárku (DIN 52 211, 4 mm, 23 °C). U složek s nižší viskozitou se toto může provádět v substanci, přičemž se případně vyhřeje na vyšší teploty. Pokud se nemají tvrditelné směsi použít jako práškový lak, produkty s vyšší viskozitou se rozpustí nebo dispergují před smícháním ve zmíněných zředovacích prostředcích. V případě pigmentovaných systémů se nejprve v dispergačním kroku vyrobí v dispergačním agregátu vhodné konstrukce pigmentační pasta z odpovídajících pigmentů spolu s kopolymerem nebo směsí několika takových nebo jiných kopolymerů nebo vhodnou speciální třecí pryskyřicí. Tato pasta se promísí a dokončí se přidavkem dalších zředovacích prostředků nebo typicky lakařských přísad. Případně se může přimísit další pojivo na bázi kopolymerů podle vynálezu nebo cizí pryskyřice, která se mísí s ostatními složkami lakového systému. Doba zpracovatelnosti a vlastnosti výsledných filmů přitom závisí na procesních podmínkách, to znamená na druhu a množství výchozích látek, dávkování katalyzátoru, vedení teplotního režimu a tak dále. Ačkoliv se vytvrzování provádí zpravidla diskontinuálně, spadá do rámce vynálezu i kontinuální provádění smísení složek a průběhu reakce, příkladně pomocí automatického lakovacího zařízení.

Tabulka 2 : Výroba čirých laků typu "high solid"  
(autoopravárenské laky)

Násada	Kopolymer			
	1	2	3	4
Vzhled	transpa rentní	transpa rentní	transpa rentní	transpa rentní
PL %	70.1	70.4	69.9	70.2
hydroxylové číslo/% OH	135/4.1	136/4.1	143/4.3	143/4.3
Viskozita mPas (50 %)	51	58	61	52
Pojivo	82	82	82	82
Tinuvin <sup>R</sup> 292	0.5	0.5	0.5	0.5
Tinuvin <sup>R</sup> 1130	1.5	1.5	1.5	1.5
Si olej LO 50% 10%ní	1	1	1	1
Solvesso <sup>R</sup> 100	1.5	1.5	1.5	1.5
Xylen	2.5	2.5	2.5	2.5
BuAc	11	11	11	11
Desmodur <sup>R</sup> N 3390	29.5	29.9	31.4	31.4
Výtokový pohárek (DIN 53 211), sekundy	21	21	21	21
Označení laku	lak 1	lak 2	lak 3	lak 4

Tinuvin<sup>R</sup> 292 "HAL (fa Ciba Geigy, Basel)

Tinuvin<sup>R</sup> 1130 UV-absorber (fa Ciba Geigy, Basel)

Si olej LO 50% silikonový olej pro zlepšení rozlivu (fa Wacker Chemie GmbH, Burghausen)

Desmodur<sup>R</sup> N 3390 polyisokyanát obsahující isokyanurátové skupiny (fa Bayer AG, Leverkusen)

BuAc butylacetát

## 2. Laky k seriovému lakování automobilů (jednosložkové laky)

Výroba čirého laku podle vynálezu obsahujícího rozpouštědla

K asi 75 hmotnostním dílům vyrobeného pojiva - akrylátové pryskyřice kopolymeru 1 se za míchání přidá 30,0 hmotnostních dílů 75 % roztoku obvyklé obchodní vysoce-reaktivní melamin-formaldehydové pryskyřice v isobutanolu (<sup>R</sup>Maprenal VMF 3926), 0,75 hmotnostních dílů UV-absorberu benzotriazolového typu (<sup>R</sup>Tinuvin 1130, 100 %), 0,75 hmotnostních dílů zachycovače radikálů typu HALS (<sup>R</sup>Tinuvin 292, 100 %) a dobře se promíchá.

Za pokračujícího míchání se zředí směsí ze 7,5 hmotnostních dílů isobutanolu, 7,5 hmotnostních dílů <sup>R</sup>Solvesso 150 a 7,5 hmotnostních dílů butylglykolu.

Nato se čirý lak upraví 19,0 hmotnostních dílů směsi rozpouštědel ze 20 dílů <sup>R</sup>Solvesso 100, 10 dílů xylenu a 10 dílů methoxypropylacetátu na aplikační viskozitu 25 sekund s výtokovým pohárkem (DIN 53 211, 4 mm, 23 °C).

Nakonec se k laku za míchání přidá 0,15 hmotnostních dílů aditiva typu "slip" (<sup>R</sup>Additol XL 121, 0,1 % na celkové množství laku).

Získaný čirý lak má nakonec aplikační obsah pevné látky 54,0 % hmotnostních (měřeno způsobem podle DIN 53 216, 1 hodina, 120 °C).

<sup>R</sup>Maprenal VMF 3926 vysocereaktivní melamin-formaldehydová pryskyřice v isobutanolu (fa Cassella AG, Offenbach)

<sup>R</sup>Tinuvin 292 "HALS" (fa Ciba Geigy, Basel)

<sup>R</sup>Tinuvin 1130 UV-absorber (fa Ciba Geigy, Basel)

<sup>R</sup>Additol XL 121 aditivum "slip" (fa Hoechst AG,  
Frankfurt/Main)

### III. Technické zkoušky laků

#### 1 a) Technické zkoušky čirých laků typu "high solid" (autoopravárenské laky)

Lakové systémy popsané v II.1 se aplikují nanesením 100  $\mu\text{m}$  na vyčištěné skleněné desky a zkouší se za podmínek sušení na vzduchu a podporovaného sušení (45 minut při teplotě 60 °C (Tabulka 3).

Tabulka 3 : Technické zkoušky čirých laků typu "high solid"  
(autoopravárenské laky)

Vlastnosti	Lak			
	1	2	3	4
Vzhled	transpa rentní	transpa rentní	transpa rentní	transpa rentní
Vých./ doba zpracovatelnosti Zasychání do zaprášení Zasychání do nelepivosti	6h/ 8h gel 6m 2h	6h/ 8h gel 8m 1.5h	6h/ 8h gel 7m 1.5h	6h/ 8h gel 7m 1.5h
PL	61.5	60.7	60.5	61.3
Kyvadlová tvrdost po 24 h 2 d 5 d 10 d	101 134 197 221	96 141 188 205	102 151 198 202	91 143 178 199
Benzin SUPER po 10 d v minutách	> 30	> 30	> 30	> 20
Kyvadlová tvrdost po sušení 45 minut při 60°C 24 h 2 d 5 d	166 203 219	171 201 208	181 192 199	175 188 196
Sušení 45 minut při 60°C Benzin SUPER po 5 d v minutách	> 30	> 30	> 30	> 25

Kyvadlová tvrdost podle Königa

PL obsah pevné látky podle DIN 53 216

d dny

h hodiny

m minuty

gel želovatění

Závěr : Prostředky pro vytváření povlaků podle vynálezu vykazují při použití v čirých nekatalyzovaných lacích sestavených pro potřeby praxe velmi vysoký obsah pevné látky v laku, velmi vysoké tvrdosti laku a odolnost při nejvyšší rychlosti zasychání a velmi rychlé proschnutí (zvýšení reaktivnosti).

Kvalita krycího laku se vyrovná vlastnostem standardních systémů.

Standardní systémy : pojivo typu "high solid" Macrynal<sup>R</sup> SM 515, Macrynal<sup>R</sup> SM 516 fy Hoechst AG, Frankfurt/Main

1 b) Test na lepivost za tepla (simulace : IČ záření)

Lak 1 se aplikuje stříkáním s faktorem 1,5 na standardní "metallic basecoat" a zkoumá se po různých dobách z hlediska lepivosti (v peci) v porovnání s odpovídajícím standardním lakem (základ : pojivo bez vysokého obsahu kyselin) při uložení v peci (60 °C) - IČ záření.

	Lak 1	standard
Test na lepivost za tepla		
30 minut, 60 °C	1-2	5
40 minut, 60 °C	1	4-5

0 = nejlepší hodnota

5 = nejhorší hodnota

Závěr : vytvrzovací reakce při opravném lakování je v případě prostředků pro vytváření povlaků podle vynálezu tak urychlena, že povrch po sušení při teplotě 60 °C po 40 minutách již není lepivý.

2. Technické zkoušky jednosložkových čirých laků typu "high solid" (laky pro seriové lakování automobilů)

Čirý lak vyrobený postupem podle II.2. a zároveň testovaný obvyklý obchodní jednosložkový čirý lak pro seriové lakování automobilů (obsah pevné látky v aplikační formě : 46,0 % hmotnostních, měřeno podle DIN 53 216/ 1 hodina, teplota 120 °C; viskozita aplikační formy : 25 sekund, měřeno podle DIN 53 211, 4 mm, teplota 23 °C) se po odvzdušnění nanese v síle vlhké vrstvy filmu 150 µm na gradientové plechy (zvláštní hlubokotažný materiál s povrchem RP podle DIN 1624) a vypalují se 20 minut při teplotě 100 až 160 °C v gradientové peci.

Takto získané a vysoce lesklé lakové povrchy se podrobí zkouškám. Zkušební výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Podmínky vypalování : 20 minut při teplotě	100°C	110°C	120°C	130°C
Kyvadlová tvrdost podle Königa				
Čirý lak podle vynálezu	141 s	195 s	205 s	207 s
Obvyklý obchodní čirý lak pro seriové lakování automobilů	72 s	102 s	144 s	158 s
Zkouška hloubením podle Erichsena				
Čirý lak podle vynálezu	N	N	N	5.9 mm
Obvyklý obchodní čirý lak pro seriové lakování automobilů	N	N	N	7.5 mm
Odolnost proti xylenu				
Čirý lak podle vynálezu	<1 min.	<2 min.	>5 <10min.	>60min.
Obvyklý obchodní čirý lak pro seriové lakování automobilů	<1 min.	<3 min.	>5 <10min.	>5 <10min.

N = neměřeno

Pokračování tabulky

Podmínky vypalování : 20 minut při teplotě	140 °C	150 °C	160 °C
Kyvadlová tvrdost podle Königa			
Čirý lak podle vynálezu	203 s	202 s	203 s
Obvyklý obchodní čirý lak pro seriové lakování automobilů	160 s	162 s	162 s
Zkouška hloubením podle Erichsena			
Čirý lak podle vynálezu	5.4 mm	2.6 mm	2.4 mm
Obvyklý obchodní čirý lak pro seriové lakování automobilů	6.9 mm	6.8 mm	5.9 mm
Odolnost proti xylenu			
Čirý lak podle vynálezu	>60min.	>60min.	>60min.
Obvyklý obchodní čirý lak pro seriové lakování automobilů	>5 <10min.	>10 <15min.	>10 <15min.

Ke zkouškám odolnosti vůči kyselině sírové (10 % hmotnostních), testu na odolnost proti kationům ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), anionům ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) se čiré laky nanosou v síle vlhké vrstvy filmu 150  $\mu\text{m}$  na gradientové plechy (zvláštní hlubokotažný materiál s povrchem RP podle DIN 1624) a vypalují se 20 minut při teplotě 140 °C.

Potom se lakované plechy vyhřejí v gradientové peci na teplotu od 50 do 80 °C.

Ke zkouškám odolnosti se čiré lakové filmy podrobí účinku odpovídajících reagensů po dobu 30 minut při teplotách 50 až 80 °C v gradientové peci. Následně se tyto reagensie opláchnou vodou a lakové filmy se opatrně vysuší měkkým textilním materiálem a visuelně se posoudí<sup>1)</sup>. Výsledky zkoušek jsou shrnuty v následující tabulce.

Zkušební podmínky : 30 minut při teplotě	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
Odolnost proti kyselině sírové (10 %)				
Čirý lak podle vynálezu	0	1-2	2/ skvrna	2-3/vs. skvrna
Obvyklý obchodní čirý lak pro seriové lakování automobilů	0	2/1. skvrna	3/ skvrna	5/vs. skvrna
Kation-anionový test				
Čirý lak podle vynálezu	0	1	2/1. skvrna	2-3/s. skvrna
Obvyklý obchodní čirý lak pro seriové lakování automobilů	0	0	1-2/1. skvrna	2-3/ skvrna

1) visuální posouzení :

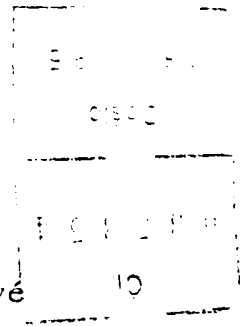
0 = nejlepší hodnota, 5 = nejhorší hodnota

1. = slabá skvrna, s. = silná skvrna, vs. = velmi silná skvrna

Závěr : Výše popsané pokusy ukazují, že použití pojiv z akrylátových pryskyřic podle vynálezu pro receptury jednosložkových čirých automobilových laků vede k čirým lakovým povlakům s vysokým obsahem

pevné látky, které jsou již v nižší oblasti vypalovacích teplot vysoce reaktivní (viz tvrdost zjištěná kyvadlovým přístrojem).

Odolnost vůči xylenu a kyselině sírové je u prostředků pro vytváření povlaků podle vynálezu ve srovnání s používanými čirými automobilovými laky pro seriové lakování vynikající.



P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1.    Nízkoviskozní kopolymery, obsahující hydroxylové a karboxylové skupiny, připravitelné reakcí

- A)    3 až 50 % hmotnostních jednoho nebo několika glycidylesterů alifatických, nasycených mono-karboxylových kyselin s jedním terciárním nebo kvarterním  $\alpha$ -C-atomem, a
- B)    97 až 50 % hmotnostních nejméně dvou olefinicky nenasycených kopolymerovatelných monomerů, z nichž nejméně jeden obsahuje nejméně jednu skupinu COOH- a nejméně jeden je stericky bráněný, v přítomnosti radikálových iniciátorů polymerace,

příčemž množství skupin COOH- ve složce B přesahuje množství epoxidových skupin ve složce A natolik, že výsledný kopolymer vykazuje kyselinové číslo nejméně 15 mg KOH/g.

2.    Kopolymery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í   s e   t í m,   ž e   olefinicky nenasycené monomery podle B sestávají ze směsi

- B1)    jednoho nebo několika olefinicky nenasycených monomerů s nejméně jednou skupinou COOH- a
- B2)    jednoho nebo několika olefinicky nenasycených stericky bráněných monomerů,

jakož i případně jedné nebo několika složek B3 až B5, totiž

- B3) jednoho nebo několika esterů  $\alpha, \beta$ -nenasycených karboxylových kyselin s alifatickými polyoly, vybranými ze skupiny alkylendiolů se 2 až 10 uhlíkovými atomy a oligo-oxyalkylenglykolů,
- B4) jednoho nebo několika esterů  $\alpha, \beta$ -nenasycené karboxylové kyseliny s jedním jednosytným alifatickým alkoholem s 1 až 20 uhlíkovými atomy a
- B5) jedné nebo několika olefinicky nenasycených sloučenin, které nespádají pod body B1, B2, B3 nebo B4.

3. Kopolymery podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e stericky bráněné monomery B2 jsou olefinicky nenasycené sloučeniny s jedním rozvětveným uhlíkovým řetězcem a/nebo cyklickou strukturou.

4. Kopolymery podle jednoho z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e stericky bráněné monomery jsou estery kyseliny akrylové nebo metakrylové s rozvětvenými nebo cyklickými alifatickými alkoholy.

5. Kopolymery podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e mají OH-číslo od 40 do 250 mg KOH/g, kyselinové číslo větší než 15 mg KOH/g a viskozitu roztoku od 10 do 2000 mPas, měřeno v 50 % roztoku při teplotě 23 °C .

6. Způsob výroby kopolymerů podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se složka  
A a složka B a jeden nebo několik radikálových iniciátorů  
podrobí společné polymeraci.
7. Způsob výroby kopolymerů podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se do reakce  
předloží složka A, potom se přidají složky B a jeden nebo  
několik radikálových iniciátorů společně nebo každý zvlášť  
a získaná směs se podrobí společné polymeraci.
8. Způsob výroby kopolymerů podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se do reakce  
předloží jedna nebo několik složek vybraných ze skupiny  
B a iniciátor, potom zbývající složky B, složka A a jeden  
nebo několik radikálových iniciátorů společně nebo každý  
zvlášť a získaná směs se podrobí společné polymeraci.
9. Způsob výroby kopolymerů podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se nejprve  
polymeruje složka B za přídavku jednoho nebo několika  
iniciátorů tvořících radikály a případně rozpouštědla,  
a potom se provádí reakce se složkou A.
10. Použití kopolymeru podle nároku 1 k výrobě povlaků.
11. Použití kopolymeru podle nároku 1 jako pojiva pro

laky, obzvláště pro laky typu "high solid".

12. Použití kopolymeru podle nároku 1 k výrobě práškových laků.

13. Použití kopolymeru podle nároku 1 jako pojiva v jednosložkových lacích.

14. Použití kopolymeru podle nároku 1 jako pojiva ve dvousložkových lacích.

15. Jednosložkové laky,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako pojivo obsahují kopolymery podle nároku 1 a jako vytvrzovací činidlo reakční produkty formaldehydu s látkami tvořícími aminoplasty, které se mohou částečně nebo úplně esterifikovat alifatickými alkoholy s 1 až 8 uhlíkovými atomy.

16. Dvousložkové laky,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako pojivo obsahují kopolymery podle nároku 1 a jako vytvrzovací činidlo polyisokyanáty nebo takové deriváty polyisokyanátů, které za podmínek vytvrzování tvoří s kopolymerem urethany.