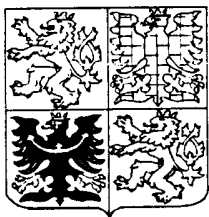


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 03.08.94
(32) 14.08.93
(31) 93/4327416
(33) DE
(40) 16.10.96

(21) 298-96

(13) A3

6(51)

C 09 D 167/02

(71) BASF LACKE + FARBEN AG, Munster, DE;

(72) Hoffmann Peter, Senden, DE;
Brunnemann Michael, Munster, DE;

(54) Povlak, obsahující alespoň jednu hydroxylovou skupinu obsahující polyester, způsob jeho přípravy a jeho použití jako lakového základu a ve způsobu výroby vícevrstevných ochranných a/nebo dekorativních povlaků

(57) Povělací činidlo, zejména základního laku, obsahujícího alespoň jednu hydroxylovou skupinu obsahující polyester, který se vyznačuje tím, že a) hydroxylová skupina obsahující polyester vykazuje průměrnou molekulovou hmotnost MW 40000 - 200000 a nejednotnost Mw/Mn 8 a b) pro výrobu polyesteru se používá nejméně 50 % hmotn. aromatických dikarboxylových kyselin nebo jejich esterifikace schopných derivátů, přičemž ale obsah anhydridu kyseliny ftalové činí maximálně 80 % hmotn. a přičemž údaj % hmotnostní je vztažen na celkovou hmotnost kyselinových složek použitých pro výrobu polyesteru. Způsob výroby tohoto povlékacího činidla jakož i jeho použití jako základního laku ve způsobu vícevrstevných, ochranných a/nebo dekorativních povlaků na substrátových površích.

č. j.	05264
Došlo	19. VII. 96
URAD PRŮMYSLU VLASTNICTVÍ	PŘÍL.

Povlákací činidlo, obsahující alespoň jednu hydroxylovou skupinu obsahující polyester, způsob jeho přípravy a jeho použití jako lakového základu a ve způsobu výroby vícevrstvých ochranných a/nebo dekorativních povlákacích činidel

Oblast techniky

Předložený vynález se týká povlákacího činidla, zejména základního laku, obsahujícího alespoň jednu hydroxylovou skupinu obsahující polyester.

Mimoto se předložený vynález týká způsobu výroby povlákacího činidla jakož i způsobu výroby vícevrstvých, ochranných a/nebo dekorativních povlaků na povrchu substrátu. Podstatou vynálezu konečně je použití povlákacího činidla jako základního laku jakož i použití povlákacího činidla v opravárenském lakování, zejména karoserií automobilů.

Dosavadní stav techniky

Zejména při lakování automobilů, ale také v jiných oblastech, ve kterých jsou žádoucí povlaky s dobrým dekorativním účinkem a současně s dobrou korozní ochranou je známo opatřovat substráty více na sobě vzájemně uspořádanými povlakovými vrstvami. Velký význam přitom má vícevrstvé lakování, při kterém se substrát nejdříve povrství pigmentovaným základním lakem a potom se nanáší čirý lak.

Výhodně se přitom pracuje tak zvaným způsobem "mokrý v mokré", při kterém se základní lak po krátké době odvětrání bez vypalovacího kroku přelakuje čirým lakem a pak se základní lak a čirý lak společně vytvrdí.

V základní vrstvě se často používají kovové pigmenty, které vedou k tak zvaným kovovým lakováním. K dosažení dobrého kovového efektu je zvláště významné, aby bylo zajištěno dobré uspořádání a fixace kovových pigmentů v lakovém filmu. K tomu je nutné, aby základní laková vrstva vykazovala při nanesení vrstvy čirého laku na předsušený, ale ještě nevytvrzený film základního laku jen velmi malé nebo žádné rozpouštění. Na druhé straně je jisté následné rozpouštění základní lakové vrstvy při nanesení vrstvy čirého laku z důvodů spojení mezi základní a čirou lakovou vrstvou žádoucí.

K výrobě vícevrstevných povlaků se používají jak běžné (tj. rozpouštědlo obsahující) základní a čiré laky jakož i vodou ředitelné systémy.

Například jsou známa z DE-OS-4024204 a mezinárodní patentové přihlášky zveřejněné pod číslem WO 88/02010 vícevrstvá povlákací činidla, ve kterých je použit běžný základní lak na bázi polyesterové pryskyřice, melaminové pryskyřice, acetobutyrátu celulozy a aluminiových vloček. Bližší údaje o použité polyesterové pryskyřici a typu acetobutyrátu celulozy však v obou spisech uvedeny nejsou.

Dále jsou z DE-PS-2818093 známa vícevrstvá povlákací činidla, u kterých použitý základní lak je na bázi polyesterové pryskyřice jako filmotvorné složky, přičemž však nejsou v DE-PS-2818093 uvedeny údaje o molekulové hmotnosti polyesteru. Jako podstatnou složku podle vynálezu obsahují tyto základní laky popsané v DE-PS-2818093 mikročástice polymeru. Tyto polymerové mikročástice mají přispívat ke zlepšení nástríkových vlastností základního laku.

Úlohou předloženého vynálezu tedy je nalezení povlákacího činidla, zejména základního laku, který by vykazoval proti známým povlákacím činidlům zlepšené vlastnosti. Zvláště musí povlákací činidla při použití jako základní laky zajišťovat jak dobrý kovový efekt vícevrstvého lakování tak také dobré přilnutí na vrstvu základního laku naneseného čirého laku. Mimoto se musí povlákací činidla při teplotě místnosti nebo mírně zvýšené teplotě vytvrzovat proto, aby mohla být používána při lakování při automobilových opravách. Dále musí splňovat požadavky, které jsou obvykle kladeny na základní lak. Povlákací činidla musí být tak například rychleschnoucí, stabilní při skladování a přelakovatelná jakož i musí vykazovat dobrou tvorbu flopu (dobrý kovový efekt) a dobré přilnutí k čirému laku.

Podstata vynálezu

Překvapivě byla tato úloha vyřešena povlákacím činidlem, zejména základním lakem, obsahujícím alespoň jednu hydroxylovou skupinu obsahující polyester, který se vyznačuje tím, že

1. hydroxylovou skupinu obsahující polyester vykazuje průměrnou molekulovou hmotnost MW 40000 - 200000 a nejednotnost $M_w/M_n > 8$ a
2. pro výrobu polyesteru se používá nejméně 50 % hmotn. aromatických dikarboxylových kyselin nebo jejich esterifikace schopných derivátů, přičemž ale obsah anhydridu kyseliny ftalové činí maximálně 80 % hmotn. a přičemž údaj % hmotnostní je vztažen na celkovou hmotnost kyselinových složek použitých pro výrobu polyesteru.

Podstatou předloženého vynálezu je mimoto způsob výroby tohoto povlákacího činidla. Dále předložený vynález zahrnuje také způsob výroby vícevrstevných, ochranných a/nebo dekorativních povlaků na substrátových površích, při kterém

1. se nanese základní lak,
 2. vytvoří se polymerní film na povrchu směsi nanesené ve stupni 1,
 3. na takto získanou základní vrstvu se nanese transparentní krycí lak a
 4. krycí lak se vytvrdí společně se základní vrstvou,
- vyznačující se tím, že se jako základní lak ve stupni 1 použije povlákací činidlo podle vynálezu.

Konečně se vynález týká také ještě použití povlákacího činidla jako základního laku jakož i použití povlákacího činidla pro opravy laků, zejména při opravách laků automobilových karoserií.

Je překvapující a nepředvídatelné, že se polyesterem použitým podle vynálezu mohou získat povlákací činidla, která mají jak dobrý kovový efekt vícevrstevného lakování tak také dobrou přilnavost k čirému laku uspořádanému na vrstvě základního laku. Mimoto vykazují povlákací činidla tu výhodu, že se vytvrzují při teplotě místnosti nebo při mírně zvýšené teplotě a proto mohou být použita v lakování při opravách automobilů. Výhodné je dále to, že splňují požadavky, které jsou obvykle kladeny na základní laky. Povlákací činidla jsou tak například rychleschnoucí, stabilní při skladování

a vykazují dobrou tvorbu flopu a dobrou přilnavost k čírému laku. Dále vykazují dobrou nastavitelnost barevných tónů také ve směsi se základními laky na bázi jiných polyesterů, které mají odlišnou molekulovou hmotnost a stupeň zesíťení.

Dále budou blíže vysvětleny jednotlivé složky povlákacího činidla podle vynálezu.

Podle vynálezu je podstatné, aby povlákací činidlo jako pojivo obsahovala polyester, obsahující hydroxylovou skupinu s průměrnou molekulovou hmotností 40000 až 200000, výhodně 50000 až 120000 a s nejednotností (nejednotnost je definována jako poměr průměrné molekulové hmotnosti M_w a číselné průměrné molekulové hmotnosti M_n) > 8 , výhodně > 8 až 200 a zejména výhodně 10 až 100. Hmotnostní průměrná a číselná průměrná molekulová hmotnost se přitom stanoví gelovou permeační chromatografií proti polystyrenovému standardu.

Výhodně vykazují polyestery, obsahující OH-číslo 20 až 150 mg KOH/g, výhodně 60 až 110 mg KOH/g. Výhodně vykazují tyto polyestery mimoto číslo kyselosti 5 až 20 mg KOH/g, zvláště výhodně 10 až 15 mg KOH/g a/nebo aminové číslo 0 až 10 mg KOH/g.

Mimoto je podle vynálezu podstatné, že se pro výrobu tohoto polyesteru, obsahujícího hydroxylovou skupinu použije nejméně 50 hmotn.% aromatických dikarboxylových kyselin, přičemž ale obsah anhydridu kyseliny ftalové činí maximálně 80 % hmotnostních. Výhodně se mimoto použije méně než 20 % hmotn. cykloalifatických dikarboxylových kyselin. Údaje % hmotn. jsou vždy vztaženy na celkovou hmotnost kyselinových složek použitých pro výrobu polyesteru. Teprve tato kombinace vysoké průměrné hmotnostní molekulové hmotnosti se širokým

rozdělením molekulové hmotnosti a použití alespoň částečně aromatických dikarboxylových kyselin jako stavebních složek zajistí, aby povlékací činidlo vykazovalo požadované dobré vlastnosti, zejména dobrou přilnavost při současném dobrém kovovém efektu.

Polyestery používané podle vynálezu jsou získatelné reakcí

- a) polykarboxylových kyselin nebo jejich esterifikovatelných derivátů, popř. spolu s monokarboxylovými kyselinami,
- b) polyolů, popř. spolu s monooly,
- c) popř. dalších modifikovaných složek a
- d) popř. reakce schopné složky s reakčním produktem z a), b) a popř. c).

Podle vynálezu je podstatné, že se pro výrobu polyesteru jako kyselinová složka použije (a) alespoň 50 % hmotn. aromatických dikarboxylových kyselin nebo jejich esterifikace schopných derivátů, vztaženo na celkovou hmotnost karboxylových kyselin použitých pro výrobu polyesteru. Pokud se pro výrobu polyesteru použije anhydrid kyseliny ftalové, smí tvořit maximálně 80 % hmotn. kyselinové složky anhydrid kyseliny ftalové. Společně s aromatickými dikarboxylovými kyselinami může být použito až 50 % hmotn. alifatických a/nebo cykloalifatických polykarboxylových kyselin. Přitom se výhodně používá méně než 20 % hmotn. a zvláště výhodně se nepoužívají žádné cykloalifatické di- popř. polykarboxylové kyseliny.

Příklady vhodných aromatických dikarboxylových kyselin

pro výrobu hydroxyskupiny obsahujících polyesterů jsou kyselina ftalová, kyselina isoftalová, kyselina tereftalová, halogenftalové kyseliny jako je např. kyselina tetrachlor- a tetrabromftalová a jiné.

Příklady vhodných alifatických dikarboxylových kyselin pro výrobu hydroxyskupiny obsahujících polyesterů podle vynálezu jsou kyselina adipová, kyselina glutarová, kyselina acelainová, kyselina sebaková, kyselina fumarová, kyselina maleinová, kyselina jantarová, kyselina mukonová, kyselina itakonová a jiné.

Vhodné jsou také esterifikace schopné deriváty výše uvedených polykarboxylových kyselin jako např. jejich jedno nebo vícesytné estery s alifatickými alkoholy s 1 až 4 C-atomy nebo hydroxyalkoholy s 1 až 4 C-atomy. Mimoto mohou být také použity anhydridy výše uvedených kyselin, pokud tyto existují.

Popřípadě mohou být spolu s polykarboxylovými kyselinami použity také monokarboxylové kyseliny, jako například kyselina benzoová, kyselina terc.butylbenzoová, kyselina laurová, kyselina isononanová a mastné kyseliny přirozeně se vyskytujících olejů. Výhodně se jako monokarboxylová kyselina používají isononanová kyselina. Podíl monokarboxylových kyselin výhodně činí méně než 20 % hmotn. vztaženo na celkovou hmotnost karboxylových kyselin použitých pro výrobu polyesteru.

Výhodné je, když se jako složka (a) použije méně než 20 % hmotn. a zvláště výhodně žádné cykloalifatické dikarboxylové kyseliny jako např. kyselina tetrahydroftalová, kyselina hexahydroftalová, kyseliny cyklohexandikarboxylové, kyselin 4-methylhexahydroftalová, kyselina

endomethyilentetrahydroftalová, kyselina
 tricyklodekandikarboxylová, kyselina
 endomethylenhexahydroftalová, kyselina kafrová, kyselina
 cyklohexantetrakarboxylová, kyselina
 cyklobutantetrakarboxylová aj..

Vhodné alkoholové složky (b) pro výrobu polyesteru jsou vicesytné alkoholy jako je ethylenglykol, propandiol, butandiol, hexandiol, neopentylglykol, diethylenglykol, cyklohexandiol, cyklohexandimethanol, trimethylpentadiol, ethylbutylpropandiol, ditrimethylolpropan, trimethylolethan, trimethylolpropan, glycerin, pentaerythrit, dipentaerythrit, trishydroxyethylisokyanát, polyethylenglykol, polypropylenglykol, popř. spolu s jednosytnými alkoholy jako je například butanol, oktanol, laurylalkohol, ethoxylovaný popř. propoxylovaný fenol.

Jako složka (c) pro výrobu polyesteru jsou vhodné zejména ty sloučeniny, které vykazují proti funkčním skupinám polyesteru reaktivní skupinu, vyňaté ze sloučenin uvedených jako složka (d). Jako modifikovatelná složka (c) se používají výhodně polyisokyanáty a/nebo diepoxidové sloučeniny, popř. také monoisokyanáty a/nebo monoepoxidsloučeniny.

Vhodné polyisokyanáty jsou například toluylendiisokyanát, hexamethylendiisokyanát jakož i isofofondiisokyanát. Diepoxidovými sloučeninami jsou míněny epoxidové pryskyřice s průměrně asi 2 epoxidovými skupinami na molekulu. Vhodné monoepoxidové sloučeniny jsou například olefinoxidy jako je oktylenoxid, butylglycidylether, allylglycidylether, fenylglycidylether, p-butylfenolglycidylether, kresylglycidylether, styrenoxid, glycidylmethakrylát, glycidylhexanvinylmonoxid, dipentenmonoxid, α -pinenoxid jakož

i glycidylester terciárních karboxylových kyselin.

Jako složka (d) pro výrobu polyesteru jsou vhodné například sloučeniny, které mimo skupin reaktivních s funkčními skupinami polyesteru obsahují ještě aminoskupinu.

Jako složky (d) schopné reakce s reakčním produktem z (a), (b) a popř. (c) jsou výhodné používány monoisokyanáty a alespoň jednou terciární aminoskupinou. Tyto mohou například být vyrobeny reakcí vhodných diisokyanátů jako je isofofondiisokyanát, s aminoalkoholy s terciární aminoskupinou, jako je například hydroxyethylpyridin nebo dimethylaminoethanol, nebo s polyaminy s nejméně jednou terciární a nejméně jednou sekundární nebo primární aminoskupinou. Monoisokyanáty se navážou reakcí s volnými hydroxylovými skupinami polyesteru za tvorby urethanové vazby na pojivový systém. Jako složka (d) mohou být také použity polyaminy s alespoň jednou terciární a alespoň jednou primární nebo sekundární aminoskupinou. Jako příklad je možno uvést dimethylaminopropylamin.

Mimo použitím složky (d) (polymeranalogická reakce) mohou být terciární aminoskupiny také zavedeny použitím aminové skupiny obsahujících polyolů a/nebo polykarboxylových kyselin do polyesteru.

Jako složka (a) mohou být použita společně s polykarboxylovými kyselinami aminokyseliny s nejméně jednou terciární aminoskupinou. Například je možno uvést kyselinu pyridin-2-karboxylovou, kyselinu pyridin-3-karboxylovou, kyselinu pyridin-4-karboxylovou a kyselinu pyridin-2,6-dikarboxylovou. Mimoto mohou být použity reakční produkt aminoalkoholu s nejméně jednou terciární aminoskupinou

a anhydridu polykarboxylové kyseliny jakož i reakční produkt z polyaminu s nejméně jednou terciární a nejméně jednou primární nebo sekundární aminoskupinou a anhydridem polykarboxylové kyseliny.

Jako alkoholová složka (b) mohou být použity aminoalkoholy s nejméně jednou terciární aminoskupinou. Jako jejich příklad je možno uvést 2-hydroxyethylpyridin, methyldipropanolamin a dihydroxyethylanilin.

Rovněž mohou být jako alkoholová složka (b) použity reakční produkty epoxidových pryskyřic s karboxylovými kyselinami a/nebo aminy. Jako alkoholová složka (b) může tak být použit reakční produkt nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s polykarboxylovými kyselinami a/nebo anhydridy polykarboxylových kyselin a aminokyselin s nejméně jednou terciární aminoskupinou, přičemž se pak popřípadě ještě esterifikuje s kyselinovou nebo alkoholovou složkou a popř. s polyisokyanáty. Nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi jsou míněny epoxidové pryskyřice s molekulovou hmotností pod asi 2000. Při použití epoxidových pryskyřic by měly být použity typy chudé na chlor, protože jinak by mohlo docházet k silnému zabarvení produktu.

Výroba polyesteru může být provedena známými a obvyklými postupy jak jsou popsány například v různých základních pracích, jako např.

1. Temple C. Patton, Alkyd Resin Technology, Interscience Publishers John Wiley & Sons, New York, Londýn 1962;
2. Dr. Johannes Schreiber, Chemi und Technologie der künstlichen Harze, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH,

Stuttgart, 1943

3. Hans Wagner und Hans-Friedrich Sarx, Lackkunstharze,
4.vydání, Karl-Hanser-Verlag, Mnichov, 1959

4. Ullmanns Encyklopadie der Technischen Chemie, sv. 14, str.
80 až 106 (1963).

Při výrobě polyesteru se uvolňovaná reakční voda nebo uvolňovaný alkanol kontinuálně odstraňují. Esterifikace probíhá téměř kvantitativně a může být sledována stanovením čísel kyselosti a OH-čísel. Molekulová hmotnost jakož i stupeň rozvětvení polyesteru je možno regulovat jednoduše a pro odborníka známým způsobem poměrem použitých alkoholových složek (diol a polyol) a di- popř. polykarboxylových kyselin. Průměrná hmotnostní molekulová hmotnost M_w a nejednotnost M_w/M_n polyesteru jsou tím větší čím je poměr OH/ kyselé skupiny bližší 1 a stupeň rozvětvení se zvyšuje. Tohoto se dosáhne tak, že se použije jen nízký přebytek polyolů a kondenzace probíhá až > 98 %. Stupeň rozvětvení se řídí podílem výšefunkčních sloučenin. Stupeň rozvětvení, stupeň kondenzace a molární poměry polyolů musí být vzájemně pečlivě stanoveny, aby se zabránilo gelování kondenzační pryskyřice. Stupeň rozvětvení polyesteru je o to vyšší, čím je vyšší podíl tri- a výšefunkční základní složky. Čím je nižší stupeň rozvětvení, tím vznikají menší posuny v barevném tonu, když se povlécací činidlo podle vynálezu smísí se základními laky na bázi jiného polyesteru, které vykazují jinou molekulovou hmotnost a stupeň rozvětvení. Výhodně leží stupeň rozvětvení mezi 1,6 až 1,2 rozvětvením na 1000 g polyesterové pryskyřice (pevné).

Obvykle se podmínky esterifikace volí tak, aby reakce

byla co možná úplná. Tj. reakce se provádí tak dlouho, až se dosáhne požadovaných čísel kyselosti.

Reakce přitom probíhá při teplotách mezi 180 a 280 °C popř. za přítomnosti vhodného esterifikačního katalyzátoru jako je např. lithiumpoktoát, dibutylcínoxid, dibutylcínlaurát, p-toluensulfonová kyselina a podobně.

Obvykle se výroba polyesteru provádí za přítomnosti malých množství vhodného rozpouštědla jako nosného činidla. Jako nosné činidlo se používají např. aromatické uhlovodíky jako je zejména xylen a cykloalifatické uhlovodíky, např. cyklohexan.

Jestliže se reakce provádí za přítomnosti esterifikačního katalyzátoru, používá se tento obvykle v množství 0,01 až 0,5 % hmotn. vztaženo na pevné látky roztoku polyesterové pryskyřice a vztaženo na pevnou látku roztoku katalyzátoru.

Povlécací činidla podle vynálezu obsahují obecně až 20 % hmotn. výhodně 6 až 9 % hmotn. vždy vztaženo na celkovou hmotnost povlécacího činidla a vztaženo na obsah pevných látek roztoku polyesterové pryskyřice, polyesteru, obsahujícího hydroxylové skupiny.

Jako další složku obsahují povlécací činidla podle vynálezu výhodně alespoň jeden ester celulozy, výhodně v množstvích od 10 do 40 % hmotn., zvláště výhodně od 15 do 30 % hmotn. vždy vztaženo na pevné látky filmotvorné pevné látky a vztaženo na pevné látky roztoku esteru celulozy. Příklady vhodného esteru celulozy jsou nitrát celulozy, propionát celulozy, butyrát celulozy, acetobutyrt celulozy, acetopropionát celulozy, jejich směsi a podobně. Výhodně se

používá acetobutyráť celulozy.

Zejména se, jestliže se použije povlékáč čínidlo podle vynálezu jako kovový základní lak, použije výhodně ester celulozy s obsahem acetyl skupin 12 až 16 % hmotn., s obsahem butyryl skupin 35 až 43 % hmotn. a s obsahem hydroxylových skupin 1 až 2,5 % hmotn. a s průměrnou molekulovou hmotností 100000 až 250000 (číselná molekulová hmotnost 35000 až 65000). Dále se tento acetobutyráť celulozy zkracuje jako CAB1.

Popřípadě může být použit pro výrobu kovových základních laků navíc použit ještě jeden acetobutyráť celulozy, dále označovaný krátce jako CAB2. Tento CAB2 vykazuje obsah acetyl skupin 1 až 5 hmotn.%, obsah butyryl skupin 48 až 52 % hmotn., obsah hydroxyl skupin 1 až 2,5 % hmotn. a průměrnou hmotnostní molekulovou hmotnost 100000 až 250000. Pro výrobu kovových základních laků mohou být použity směsi z CAB1 a CAB2, kde obsah CAB1 výhodně činí nejméně 60 % hmotn. vztaženo na celkový obsah CAB. Pro výrobu pigmentovaných jednozákladových laků se rovněž výhodně používá typ CAB1 nebo směs CAB1 a CAB2 jako ester celulozy. Vedle toho je také možné samotné použití CAB2.

Povlékáč čínidlo podle vynálezu obsahuje mimoto obvykle 60 až 90 % hmotn., výhodně 70 až 85 % hmotn., vždy vztaženo na celkovou hmotnost povlékáč čínidla, alespoň jednoho rozpouštědla.

Příklady vhodných rozpouštědel jsou rozpouštědla již uvedená při výrobě polyesteru jakož i ketony, jako např. aceton, methy lisobutyl keton a podobně.

Výhodně se jako rozpouštědlo používají estery jako např. butylacetát, 1-methoxypropylacetát, ethylenglykoldiacetát, 2-ethoxyethylacetát, butylglykolacetát, ethyldiglykolacetát a podobně. Vhodné jsou dále také vyšší substituované aromáty jako například Solvent Naptha^R, těžký benzen, různé typy Solvesso^R, různé typy Shellsol^R a Deasol^R jakož i vysokovorucí alifatické a cykloalifatické uhlovodíky jako např. různé typy Sellsol^R a Deasol^R jakož i vysokovroucí alifatické a cykloalifatické uhlovodíky jako např. různé lakové benziny, minerální terpentínový olej, tetralin, dekalin, depanol a podobně.

Kriteria pro výběr rozpouštědla jsou mezi jinými požadované vlastnosti a to, aby nereagovalo s filmotvorným materiálem a aby se při nanášení a vytvrzování mohlo snadno odstranit. Množství rozpouštědla se řídí tak, aby povlékací činidlo bylo schopno umožnit, aby povlak vytvořil hladký povrch nebo se nechal vytvořit a tím bylo zajištěno přijatelné nanášení. Při viskozitních metodách nanášení postřikem se konzistence povlaku řídí přidavkem dostatečného množství rozpouštědla tak, aby hmota byla zpracovatelná a mohla být nanášena za tvorby vhodného povlaku bez závad, jejichž výskyt je znám při postřikové metodě.

Popřípadě mohou povlékací činidla ještě vzhledem k hydroxylovým skupinám polyesteru obsahovat reaktivní zesíťovací činidlo. Je ale také možná formulace fyzikálně schnoucího povlakového činidla, tj. činidla prostého zesíťovacího činidla. Jestliže povlaková činidla obsahují zesíťovací činidlo, použije se toto obvykle v množstvích 5 až 20 % hmotn. vztaženo na celkovou hmotnost povlakového činidla.

Například mohou být jako zesíťovací činidla použity polyisokyanáty jako např. aromatické isokyanáty, jako např. 2,4-, 2,6-toluylendiisokyanát a jejich směsi, 4,4'-difenylnmethansiisokyanát, m-fenylen-, p-fenylen-, 4,4-difenyln-, 1,5-naftalen-, 1,4-naftalen-, 4,4-toluidin-, xylylendiisokyanát jakož i substituované aromatické systémy jako např. dianisidindiisokyanát, 4,4-difenyletherdiisokyanát nebo chlordinfenylendiisokyanát a vyšší funkční aromatické isokyanáty jako např. 1,3,5-triisokyanátobenzen, 4,4',4''-triisokyanátotrifenylmethan, 2,4,6-triisokyanátotoluen a 4,4-difenyldimethylmethan-2,2',5,5'-tetraisokyanát; cykloalifatické isokyanáty jako např. 1,3-cyklopentan-, 1,4-cyklohexan-, 1,2-cyklohexan- a isoforondiisokyanát; alifatické isokyanáty jako např. trimethylen-, tetramethylen-, pentamethylen-, hexamethylen-, trimethylhexamethylen-1,6-diisokyanát a tris-hexamethylentriisokyanát.

Dále ale mohou být polyisokyanáty také připojeny k prepolymerům s vyšší molekulovou hmotností. Lze uvést adukty toluylendiisokyanátu a trimethylolpropanu, biuret vytvořený ze 3 molekul hexamethylendiisokyanátu jakož i trimery hexamethylendiisokyanátu a 3,5,5-trimethyl-1-isokyanáto-3-isokyanátomethylcyklohexanu.

Použity ale také mohou být výše popsané, s běžnými zakončovacími činidly jako jsou např. fenoly, alkoholy, estery kyseliny octové, ketoxim- a epsilon-kaprolaktam, zreagované isokyanáty. Tyto kombinace jsou při teplotě místnosti stabilní a tvrdnou obecně při teplotách nad 100 °C. Ve zvláštních případech, např. při použití esterů kyseliny octové k zakončení, může docházet k zesíťování již při teplotě pod 100 °C.

Množství použitého zesíťovadla se obvykle volí tak, aby poměr isokyanátových skupin zesíťovadla k hydroxylovým skupinám polyesteru ležel v oblasti 1:3 až 3:1.

Kombinace s polyisokyanáty a/nebo isokyanátové skupiny nesoucí pryskyřice se rychle samy zesíťují při teplotě místnosti.

Dále mohou jako zesíťovací činidlo být použity aminoplasty jako např. kondenzační produkty melamin-formaldehyd, kondenzační produkty benzoguanamin-formaldehyd, močovinnové pryskyřice a podobně. Příklady vhodných aminoplastových pryskyřic jsou například obchodně dostupné melaminové pryskyřice, Maprenal MF 600, MF650, MF 800 firmy Hoechst AG.

Použité množství těchto popř. použitých aminoplastových pryskyřic leží obvykle mezi 3 a 8 % hmotn. vztaženo na hmotnost povlakového činidla.

Navíc mohou povlaková činidla podle vynálezu popř. ještě obsahovat další pryskyřice jako např. polyurethanové pryskyřice. Vhodné polyurethanové pryskyřice vykazují obvykle číselné molekulové hmotnosti od 3000 do 7000. Například mohou být použity polyurethanové pryskyřice popsané v EP-A-355433, DE-OS-3545618 a DE-OS 3813866. Mimoto je ale také možné použití dalších polyurethanových pryskyřic běžných v základních lacích. Použité množství těchto popř. přidaných polyurethanových pryskyřic leží obvykle mezi 15 a 40 % hmotn. vztaženo na hmotnost povlakového činidla a vztaženo na pevnou polyurethanovou pryskyřici.

Dále mohou povlaková činidla podle vynálezu ještě

obsahovat epoxysterové pryskyřice, jako např. reakční produkty epoxidových pryskyřic a karboxylových kyselin, epoxidmodifikované akryláty jakož i epoxidmodifikované polyestery. Například mohou obsahovat obchodně dostupný epoxidmodifikovaný polyester mastné kyseliny Uralac AB733X-90 firmy DSM Kunstharze GmbH.

Použité množství těchto popř. přidávaných epoxidmodifikovaných pryskyřic obvykle leží mezi 0 a 4 hmotn. vztaženo na hmotnost povlakového činidla.

Jestliže se povlaková činidla podle vynálezu používají jako základní laky, obsahují jako další složku ještě pigmenty, které jsou běžné v technikách nanášení. Takové pigmenty mohou obsahovat částice velikosti 1 až 50 μm a anorganického charakteru, například oxid titaničitý, oxid železa, oxid chromu, chroman olovnatý nebo saze, nebo organického charakteru jako např. ftalocyaninová modř, ftalocyaninová zeleň, karbazolová violeť, anthrapyrimidinová žluť, vlavanthronová žluť, isoindolová žluť, indathronová modř, chinangrindonová violeť a ferylenová červeně. Zvláště zajímavé jsou v této souvislosti kovové pigmenty, které sestávají z plochých vloček hliníku, mědi, zinku, niklu, nerezové oceli a to sice proto, že pomocí nich je možno docílit tak zvaných kovových efektů, kterými se dosahuje rozdílného odrazu světla v závislosti na úhlu pohledu. Použité množství těchto pigmentů leží obvykle mezi 1 a 40 % hmotn. vztaženo na celkovou hmotnost povlakového činidla.

Mimoto mohou povlaková činidla ještě obsahovat běžně používaná plniva jako je např. kyselina křemičitá, talek, kaolin, kovové oxidy, silikáty, sulfidy a podobně. Tato plniva se obvykle používají v množstvích mezi 0 a 10 % hmotn.

vztaženo na hmotnost povlakového činidla. Povlaková činidla podle vynálezu mohou mimoto obsahovat obvyklé pomocné a přídavné látky v běžných množstvích, výhodně 0,01 až 10 % hmotn. vztaženo na celkovou hmotnost povlakového činidla. Příklady vhodných pomocných a přídavných látek jsou rozlivová činidla jako silikonové oleje, změkčovadla jako ester kyseliny fosforečné a ester kyseliny ftalové, přísady, řídící viskozitu, matovací činidla, UV-absorbéry, činidla, chránící před světlem a podobně.

Výhodně obsahují povlaková činidla mimoto ještě katalyzátor zesítení a sice obvykle v množství až 10 % hmotn. vztaženo na hmotnost povlakového činidla.

Obecně je možno se vyhnout katalyzátorům zesítení, jestliže polyester obsahuje již terciární aminoskupiny.

Příklady vhodných katalyzátorů zesítení jsou například kyselina fosforečná, kyselina p-toluensulfonová, cínbutyldilaurát, cínoktyldilaurát, aminy, například alifatické diaminy jako ethylendiamin, hexandiamin, alifatické polyaminy jako diethylentriamin, triethylentetraamin, tetraethylenpentamin, alicyklické aminy jako piperidin, piperazin, aromatické aminy, ethanolamin, triethylamin, diazabicyklooktan, amidiny jako diazabicyklononen, diazabicykloundecen a nízkomolekulární, báze siloxany. Výhodně se používá 1 až 10 hmotn. dílů katalyzátoru (pevný) na 100 hmotn. dílů polyesteru.

Výroba povlakových činidel se provádí známým způsobem mísením a popř. dispergováním jednotlivých složek. Povlaková činidla podle vynálezu mohou být nanášena stříkáním, poléváním, máčením, válcováním, raklí nebo natíráním ve formě

filmu a film se pak vytvrzuje na pevně přilnutý povlak.

Vytvrzování tohoto povlakového činidla se výhodně provádí při teplotě místnosti nebo při mírně zvýšené teplotě, výhodně při teplotách pod 100 °C, zvláště při teplotách pod 80 °C. Povlaková činidla mohou být ale také vytvrzována za vypalovacích podmínek, tj. při teplotách alespoň 100 °C.

Jako substráty jsou vhodné zejména kovy jakož i dřevo, umělé hmoty, sklo a podobně.

Vzhledem ke krátké době vytvrzování a nízkých teplotách vytvrzování se používají povlaková činidla podle vynálezu výhodně pro lakování při opravách automobilů. Mohou ale také být použity podle použitého zesíťovadla pro serivé lakování automobilů.

Povlaková činidla podle vynálezu jsou vhodná také jako základní barvy směsných systémů, zejména směsného systému v oblasti opravárenského lakování. Zvláště vhodná jsou povlaková činidla podle vynálezu používána ve směsném systému pro výrobu běžných povlakových činidel. Takové směsné systémy jsou například popsány v ještě nezveřejněné německé přihlášce P 4232721.0. Tam popsané směsné systémy se vyznačují tím, že

A) obsahují různé základní barvy, které obsahují méně než 5 hmotn.% vody, nejméně jeden barvu a/nebo efekt poskytující pigment, organické rozpouštědlo, nejméně jedno vodou ředitelné nebo ve vodě dispergovatelné pojivo jakož i popř. pomocné a přídavné látky,

B) nejméně jednu rozpouštědlo obsahující, pojivo obsahující, pigmentu prostou složku B, která může obsahovat až 5 hmotn.%

vedy a popřípadě

- C) alespoň jedno zesíťovací činidlo obsahující složku C a
- D) organické rozpouštědlo, popř. vodu jakož i popř. aditiva a katalyzátoru obsahující složku D. Povlakové činidlo podle vynálezu na bázi polyesteru, obsahujícího hydroxylové skupiny a acetobutyrát celulozy se přitom použijí pro výrobu složky B. Výhodné přitom je zejména dobré nastavení barevného tónu výsledného povlakového činidla, zejména když se použije hydroxylové skupiny obsahující polyester podle vynálezu se stupněm rozvětvení 0,6 až 1,2 rozvětvení na 1000 g polyesterové pryskyřice (pevné).

Jako zesíťovací činidlo (c) se mohou např. použít již uvedená zesíťovací činidla. Mohou být ale také vyrobena fyzikálně schnoucí povlaková činidla za pomoci tohoto směsného systému, kde pak může být složka (c) vypuštěna.

Výhodně se používají povlaková činidla podle vynálezu jako základní lak pro vícevrstvé lakování typu basecoat-/clearcoat.

Tento směsný systém vykazuje zejména z hospodářského hlediska tu výhodu, že s vodou ředitelným popř. ve vodě dispergovatelným pojivovým činidlem získaná základní barvy A poskytují možnost použít jen jednu základní pastovou řadu jak pro vodné tak také pro organicky rozpustné systémy. Použití podle vynálezu v podstatě bezvodých, výhodně zcela bezvodých základních barev, poskytuje mimoto tu výhodu, že se při skladování těchto základních barev mohou používat kontejnery, které nemusejí být (např. odpovídajícím vnitřním lakem) chráněny proti korozi způsobené vodou. Dále mohou být pro

formulaci základních barev za určitých předpokladů také použity k vodě citlivé pigmenty, čímž se možnost volby pigmentů výrazně zvyšuje.

Dále budou blíže vysvětleny jednotlivé složky směsného systému podle vynálezu.

Jako složka A směsného systému mohou být použity všechny pro laky obvyklé pigmenty za předpokladu, že během krátké doby (doba mezi uvedením složek A a B do kontaktu a aplikací laku) nereagují s vodou a že se nerozpouštějí ve vodě. Složka A může přitom obsahovat efektní pigmenty a/nebo barvicí pigmenty na anorganické nebo organické bázi. Pro zajištění realizace je možná nejjednodušší násady a co možná nejvíce barevných tónů je výhodné sestavit směsný systém na bázi složek A obsahujících jen barvu poskytující pigment a jen efektní pigmenty obsahujících složek A.

Pro výrobu složek A mohou být použity všechny při formulaci vodných povlakových činidel používané efektní pigmenty. Příklady vhodných efektních pigmentů jsou obchodně dostupné aluminiové bronzy, podle DE-OS 3636183 chromatované aluminiové bronzy, obchodně dostupné nerezocelové bronzy, jakož i další běžné pigmenty na bázi kovových destiček a kovových vloček. Pro výrobu složky A jsou také vhodné nekovové efektní pigmenty jako například pigmenty perlového lesku popř. interferenční pigmenty. Příklady vhodných barvu poskytujících pigmentů na anorganické bázi jsou oxid titaničitý, oxidy železa, saze aj. Příklady vhodných barvu poskytujících pigmentů na organické bázi jsou mezi jinými indanthrenová modř, chromoftalová červeně, irgazinová oranž, sicotransžlutě, ftalocyaninová zeleň.

Jako pojivo pro použití ve složce A jsou vhodná všechna vodou ředitelná popř. ve vodě dispergovatelná pojiva, která se obvykle používají ve vodných povlakových činidlech a která mohou být ve formě organických roztoků. Reditelnost pryskyřice vodou popř. její dispergovatelnost ve vodě mohou být také upraveny použitím odpovídajících činidel, zprostředkujících rozpouštění jako korozpouštědel popř. rozpouštědel. Rozhodující pro volbu pojiva je jednak dobrá stabilita při skladování v organickém roztoku, zvláště také schopnost zabránit usazování pigmentu jakož i na druhé straně bezproblémová zpracovatelnost základní barvy do složky B popř. bezproblémová zpracovatelnost složky B do základní barvy.

Zejména se používají jako pojivo pro složku A vodou ředitelné popř. ve vodě dispergovatelné a v organickém roztoku použitelné polyurethanové pryskyřice, polyakrylátové pryskyřice, polyesterové pryskyřice a aminoplastové pryskyřice jakož i jejich směsi.

Polyurethanové pryskyřice používané v základních barvách jako pojivo jsou v zásadě známy. Vhodné jsou například polyurethanové pryskyřice popsané v literatuře pro použití v lacích na vodné bázi, pokud tyto polyurethanové pryskyřice - při obměně v literatuře popsané výroby - existují ve formě organických roztoků.

Příklady vhodných polyurethanových pryskyřic jsou pryskyřice popsané v následujících spisech: EP-A-355433, DE-OS 3545618, DE-OS 3813866 jakož i DE-OS 4005961.

Příklady vhodných polyakrylátových pryskyřic jsou například pryskyřice popsané v DE-OS 3832826. Jako pojivo pro

složku A jsou také vhodné vodou ředitelné popř. ve vodě dispergovatelné polyesterové pryskyřice a aminoplastové pryskyřice.

Podstatou předloženého vynálezu je proto také způsob výroby vícevrstevných, ochranných a/nebo dekorativních povlaků na substrátovém povrchu, při kterém

1. se nanese základní lak,
 2. ze stupně (1) nanesené kompozice se na povrchu vytvoří polymerní film,
 3. na takto získanou základní vrstvu se nanese transparentní krycí lak a
 4. krycí vrstva se spolu se základní vrstvou vytvrdí,
- a který se vyznačuje tím, že se jako základní lak ve stupni (1) použije povlakové činidlo podle vynálezu.

Při tomto způsobu se také přímo po aplikaci základní vrstvy, výhodně po krátké době odvětrání bez vypalovacího kroku, aplikuje transparentní krycí vrstva. Potom se základní vrstva spolu s krycí vrstvou vypálí (způsob "mokrý v mokré"). Toto vytvrzení základní a krycí vrstvy obvykle probíhá při teplotě pod 100 °C, výhodně pod 80 °C, v případě oprav laků automobilů. Jinak vytvrzování probíhá obvykle při teplotách mezi 100 a 150 °C a po dobu mezi 15 a 30 minutami. Tloušťka vrstvy suchého filmu výsledné základní vrstvy leží obecně mezi 8 a 20 μm , u krycí lakové vrstvy mezi 20 a 60 μm .

Jako čirý lak jsou pro tento způsob vhodné například v

EP-A-379598 popsané čiré laky na bázi složek, obsahujících hydroxyl, ester celulozy a isokyanáty. Jako čiré laky jsou dále vhodné čiré laky na bázi polymerizátů, obsahujících silylové skupiny, popsané v DE-A-3942803 jakož i čiré laky na bázi polykondenzačních a polyadičních produktů popsaných v DE-A-4024204.

Vynález bude blíže vysvětlen v následujících příkladech. Všechny údaje o dílech a procentech jsou hmotnostní, pokud výslovně není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

1.1 Výroba polyesterů 1, obsahujících hydroxylové skupiny

Do 4l kotle z nerezové oceli, vybaveného míchadlem, parou vytápěnou kolonou s měřením teploty na hlavě a odlučovačem vody, se vloží následující suroviny:

neopentylglykol	1038,0 dílů
trimethylolpropan	611,2 dílů
anhydrid kyseliny ftalové	1264,6 dílů
kyselina adipová	831,7 dílů
xylen	145,8 dílů

Během 1 hodiny se zahřívá na teplotu 135 °C, při které je pozorován počátek destilace. Při udržování teploty hlavy kolony pod 100 °C se pomalu zahřívá až na maximální teplotu produktu 210 °C. Vzniklá voda se kontinuálně azeotropně oddestilovává. Po dosažení čísla kyselosti 12 až 14 mg KOH/g a viskozity 18 až 19 dPa.s (60% v xylenu, Platte-Kegel-viskozimetr při 23 °C) se ochladí a pomocí butylacetátu se upraví na obsah pevných látek 80 %. Získaná

polyesterová pryskyřice 1 vykazuje viskozitu (měřeno Platte-Kegel viskozimetrem při 23 °C, 60% v xylenu) 14,2 dPa.s a průměrnou číselnou molekulovou hmotnost 3000 jakož i průměrnou hmotnostní molekulovou hmotnost 105000 (stanoveno gelovou permeační chromatografií proti polystyrenu jako standardu). Nejednotnost M_w/M_n činí 35 a OH-číslo 96,5 mg KOH/g.

1.2 Výroba polyesteru 2, obsahujícího hydroxylové skupiny

Příklad 2 odpovídá složení pryskyřice z příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije 0,05 % dibutylcínoxidu jako katalyzátoru (vztaženo na vsazené pevné látky). Výrobní proces je shodný. Po dosažení čísla kyselosti 12 až 14 mg KOH/g a viskozity 13 až 15 dPa.s (60% v xylenu, Platte-Kegel-viskozimetr při 23 °C) se ochladí, naředí 6 % xylenu a po dosažení teploty menší než 120 °C se pomocí butylacetátu rozpustí na obsah pevných látek 65 %. Tento získaná polyesterová pryskyřice 2 vykazuje viskozitu (měřeno Platte-Kegel-viskozimetrem při 23 °C, 60% v butylacetátu) 13,5 dPa.s a číselnou průměrnou molekulovou hmotnost 3100 jakož i průměrnou hmotnostní molekulovou hmotnost 155000 (stanoveno gelovou permeační chromatografií proti polystyrenu jako standardu). Nejednotnost M_w/M_n činí 52 a OH-číslo 96 mg KOH/g.

1.3 Výroba polyesteru 3, obsahujícího hydroxylskupiny

Do 4l-kotle z nerezové oceli opatřeného míchadlem, parou vyhřívanou kolonou směřením teploty na hlavě a odlučovačem vody se vloží následující suroviny:

198 dílů	trimethylolpropanu
892 dílů	neopentylglykolu

437 dílů anhydridu kyseliny fthalové
 490 dílů kyseliny isoftalové
 1,15 dílů dibutylcínoxidu.

Složky se promísí a pomalu se roztaví pod inertním plynem. Při 140 °C probíhá destilace. Odebírají se každou hodinu vzorky a vizuálně se kontrolují, zda byla získána čirá tavenina. Při čísle kyselosti asi 45 mg KOH/g je tavenina čirá. Nyní se k tavenině přidají následující složky:

575 dílů kyseliny adipové
 24 dílů xylenu.

Potom se během 8-12 hodin po udržování teploty hlavy kolony maximálně 100 °C zahřívá na 220 °C. Kondenzuje se na spodní číslo kyselosti pod 15 mg KOH/g, viskozita pak leží při asi 9,8 dPa.s (měřeno 60% v xylenu). Po dosažení čísla kyselosti se pryskyřice xylenem rozpustí na teoretický obsah pevných látek 90 % a butylacetátem na obsah pevných látek teor. 65 %. Roztok polyesterové pryskyřice vykazuje v 60% ředění butylacetátem viskozitu 9,8 dPa.s (ICI Platte Kegel viskozimetr při 23 °C) jakož i číslo kyselosti 11,6 mg KOH/g (vztaženo na pevné látky). Takto získaný polyester vykazuje číselnou průměrnou molekulovou hmotnost 4500 g/mol, hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost 65500 g/mol (měřeno GPC proti polystyrenu jako standardu) a OH-číslo 57 mg KOH/g jakož i nejednotnost M_w/M_n 15.

1.4 Výroby polyesteru VI, obsahujícího hydroxylové skupiny

Do 4l kotle z nerezové oceli, vybaveného míchadlem, parou vytápěnou kolonou s měřením teploty na hlavě a odlučovačem vody, se vloží následující suroviny:

neopentylglykol	730,3 dílů
trimethylolpropan	537,4 dílů
anhydrid kyseliny ftalové	890,0 dílů
kyselina adipová	585,0 dílů
xylén	114,3 dílů

Během 1 hodiny se zahřívá na teplotu 135 °C, při které je pozorován počátek destilace. Při udržování teploty hlavy kolony pod 100 °C se pomalu zahřívá až na maximální teplotu produktu 210 °C. Vzniklá voda se kontinuálně azeotropně oddestilovává. Po dosažení čísla kyselosti 12 až 14 mg KOH/g a viskozity 6,1 dPa.s (60% v 1-methoxypropylacetátu, Platte-Kegel-viskozimetr při 23 °C) se ochladí a pomocí butylacetátu se upraví na obsah pevných látek 60 %. Získaná polyesterová pryskyřice V1 vykazuje viskozitu (měřeno Platte-Kegel viskozimetrem při 23 °C) 2,6 dPa.s a průměrnou číselnou molekulovou hmotnost 2050 jakož i průměrnou hmotnostní molekulovou hmotnost 9100 (stanoveno gelovou permeační chromatografií proti polystyrenu jako standardu). Nejednotnost M_w/M_n činí 5 a OH-číslo 146 mg KOH/g.

1.5 Výroba polyesteru V2, obsahujícího hydroxylskupiny

Do 4l-kotle z nerezové oceli opatřeného míchadlem, parou vyhřívanou kolonou směřením teploty na hlavě a odlučovačem vody se vloží následující suroviny:

992,8 dílů	trimethylolpropanu
365,8 dílů	kyseliny isononanové
282,9 dílů	kyseliny benzoové
528,1 dílů	anhydridu kyseliny hexahydroftalové
589,8 dílů	kyseliny cyklohexandikarboxylové

115 dílů xylenu

Složky se promísí a pomalu se roztaví pod inertním plynem. Při 140 °C probíhá destilace. potom se během 5 až 7 hodin po udržování teploty hlavy kolony na maximálně 100 °C dále zahřívá na 220 °C. Kondenzuje se na spodní číslo kyselosti 15 mg KOH/g, viskozita pak leží při asi 8,5 dPa.s (měřeno 55% v butylacetátu, Platte-Kegel-viskozimetr při 23 °C). Po dosažení čísla kyselosti se pryskyřice vypustí jako tavenina. Zpracovatelné roztoky pryskyřice se nechají vyrobit natavením a rozpuštěním v požadovaném rozpouštědle. Viskozita činí v xylenu při obsahu pevných látek 55 % 9,1 dPa.s (Platte-Kegel-viskozimetr při 23 °C). Takto získaný polyester V2 vykazuje číselnou průměrnou molekulovou hmotnost 2250, hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost 247000 (měřeno gelovou permeační chromatografií proti polystyrenu jako standardu). Nejednotnost Mw/Mn 110, OH-číslo 111 mg KOH/g.

1.6 Výroba polyesteru V3, obsahujícího hydroxylskupiny

Do 4l-kotle z nerezové oceli opatřeného míchadlem, parou vyhřívanou kolonou směřením teploty na hlavě a odlučovačem vody se vloží následující suroviny:

1006,1 dílů neopentylglykolu
356,3 dílů trimethylolpropanu
1763,4 dílů kyseliny adipové
0,675 dílů dibutylcínoxidu
112,5 dílů xylenu

Složky se promísí a pomalu se roztaví pod inertním plynem. Při 135 °C probíhá destilace. Potom se během 5-7

hodin po udržování teploty hlavy kolony maximálně 100 °C zahřívá na 220 °C. Kondenzuje se na spodní číslo kyselosti pod 16 mg KOH/g, viskozita pak leží při asi 8,5 dPa.s (měřeno 60% v xylenu, Platte-Kegel-viskozimetr při 23 °C). Po dosažení požadované hodnoty se ochladí, xylenem rozpustí na teoretický obsah pevných látek 90 % a butylacetátem zředí na obsah pevných látek teor. 65 %. Viskozita roztoku pryskyřice činí 17,8 dPa.s (Platte-Kegel-viskozimetr při 23 °C), číslo kyselosti leží při 15,5 mg KOH/g. Takto získaný polyester 73 vykazuje číselnou průměrnou molekulovou hmotnost 3294, hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost 260000 (měřeno gelovou permeační chromatografií proti polystyrenu jako standardu). Nejednotnost M_w/M_n činí 79, OH-číslo 75 mg KOH/g.

1.7 Výroba polyesteru V4, obsahujícího hydroxylskupiny

Do 4l-kotle z nerezové oceli opatřeného míchadlem, parou vyhřívanou kolonou směřením teploty na hlavě a odlučovačem vody se vloží následující suroviny:

188,0 dílů	trimethylolpropanu
829,0 dílů	neopentylglykolu
1443,0 dílů	anhydridu kyseliny hexahydroftalové
96,0 dílů	xylenu.

Mimoto se ke směsi přidá 0,05 % vztaženo na obsah pevných surovin zinkového katalyzátoru (hydratovaný monobutylcínoxid, obchodní název Fascat 4100 od Atomchem Holandsko). Potom se během 5-7 hodin za udržování teploty hlavy kolony maximálně 100 °C zahřívá na 220 °C. Kondenzuje se na spodní číslo kyselosti pod 10 mg KOH/g, viskozita pak leží při asi 14,5 dPa.s (měřeno 60% v xylenu). Po dosažení čísla kyselosti se

pryskyřice xylenem rozpustí na teoretický obsah pevných látek 90 % a butylacetátem na obsah pevných látek teor. 65 %. Roztok polyesterové pryskyřice vykazuje v 60% ředění butylacetátem viskozitu 8,8 dPa.s (ICI Platte Kegel viskozimetr při 23 °C) jakož i číslo kyselosti 8,0 mg KOH/g (vztaženo na pevné látky).

Takto získaný polyester vykazuje číselnou průměrnou molekulovou hmotnost 3250 g/mol, hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost 61000 g/mol (měřeno GPC proti polystyrenu jako standardu) a OH-číslo 46 mg KOH/g jakož i nejednotnost M_w/M_n 19.

2.1 Roztok 1 acetobutyrátu celulozy

Použije se roztok acetobutyrátu celulozy s obsahem 15 % CAB a 85 % butylacetátu. Použitý acetobutyrát celulozy vykazuje obsah acetyl skupin 13 až 16 %, obsah butyrylskupin 36 až 42 %, obsah hydroxylskupin 1 až 2 % jakož i hmotnostní průměrnou hmotnost asi 40000.

2.2 Roztok 2 acetobutyrátu celulozy

Použitý roztok 2 acetobutyrátu celulozy vykazuje obsah acetobutyrátu celulozy 15 % a obsah butylacetátu 85 %. Acetobutyrát celulozy vykazuje obsah 2,5 až 4 % acetyl skupin, obsah butyrylskupin 36 až 42 % a obsah hydroxylskupin 1 až 2 %. Hmotnostní průměrná molekulová hmotnost acetobutyrátu celulozy činí asi 40000.

3. Výroba základního laku 1 až 4 a V1 až V5

Výroba povlakového činidla podle vynálezu se provádí

běžnými metodami, při kterých se nejprve vosková sraženina předem rozmíchá až je vosková sraženina prosta svazčků vláken. Za rychlého míchání se pak přidá roztok acetobutyrátu celulozy. Potom se přidají ostatní složky až na aluminiový pigment a rozpouštědlo. Aluminiový pigment se nejprve rozhněte s 5 díly butylacetátu a toto těsto se přidá k ostatním složkám za míchání. Potom se ještě přidá zbytek rozpouštědla. Složení základního laku 1 až 4 a VI až V5 je uvedeno v tabulce 1. Nanešení základního laku se provede na tabule plechu velikosti 40 x 60 cm. Jako podklad slouží obchodně dostupné plnivo (obchodní produkt Glasurit Crundfüller EP AC 01-1492 firmy Glasurit GmbH, Münster s epoxifunkčním pojivem a aminofunkčním tvrdidlem). Plnivo se nanáší postříkem a po 10 minutovém odvětrání se pak suší 20 min při 80 °C. Tloušťka suché vrstvy plniva činí 50 až 80 µm. Potom se nanese základní lak pomocí nástřiku, kdy se po 1. nástřiku a po 5 min odvětrání nanese 2. postřík. Po 20 min odvětrání se rovněž nanese čirý lak.

Jako čirý lak se přelakuje obchodně dostupný čirý lak Glasurit AF 23-0185 firmy Glasurit GmbH na bázi polyakrylátu (podobně jako Macrynal^R SM 513 firmy Hoechst AG), smíchaný v poměru 2:1 s tvrdidlem SC 29-0173 firmy Glasurit GmbH na isokyanátové bázi (směs trimerizovaných, isokyanurátové skupiny obsahujícího isokyanátu na bázi hexamethylendiisokyanátu a isofofondiisokyanátu). Aplikace čirého laku se provádí pomocí postříku, ve kterém se provede postřík a po odvětrání po 2 min druhý postřík. Po 10 min odvětrávání při teplotě okolí se pak suší 30 min při 60 °C. Tloušťka vrstvy základní vrstvy činí 20 až 25 µm.

Výsledky zkoušek povrstvení jsou shrnuty v tabulce 2.

1) roztok 1 acetobutyrátu celulozy (viz výše)

2) roztok 2 acetobutyrátu celulozy (viz výše)

3) Srážení vosku 1

Provede se srážení vosku, přičemž se předloží 44 dílů xylenu a zahřívá se na 80 až 100 °C. Potom se přidá 6 dílů obchodně dostupného ethylvinylacetátového kopolymeru (obchodní produkt EVA 1-Wachs BASF[®] firmy BASF AG, Ludwigshafen; polyethylenový vosk na bázi kopolymeru ethylen/vinylacetát s teplotou tání 87 až 92 °C, Höpplerova tvrdost při 23 °C 110 až 140 bar a molární hmotnosti asi 6500 g/mol) a výsledný roztok se míchá tak dlouho, až vznikne čirý roztok. Pak se přidá 50 dílů butylacetátu 98 a roztok se nechá vychladnout.

4) Obchodně dostupná melaminová pryskyřice s obsahem pevných látek 55 %, rozpuštěná v isobutanolu a s viskozitou DIN 4 90 až 130 s a isobutanol jako etherifikační alkohol (obchodní produkt Maprenal MF 650 firmy Hoechst AG).

5) Obchodně dostupný aluminiový pigment (Non-Leafing -Typ) s obsahem lakového benzinu 18 % a aromatických rozpouštědel 20 % a průměrnou velikostí částic 9 mikrometrů (obchodní produkt Sparkle Silver 7005 AR firmy Silberline Ltd., Schottland).

6) Použije se běžné lakové ředidlo sestávající ze 20 % xylenu, 5 % butylglykolacetátu, 60 % butylacetátu 98 a 15 % 1-methoxypropylacetátu-2.

7) Rostok 1 dílů obchodně dostupného silikonového oleje (obchodně dostupný produkt Baysilone[®] OL44 firmy Bayer AG) v 99 dílech xylenu.

8) Roztok 10 dílů diazabicyklooktanu (DABCO) ve 45 dílech butylacetátu a 45 dílech butanolu.

Tabulka 2

Charakteristické hodnoty povrchového šmiridla a výsledky zkoušek výsledného povrstvení

	1	2	3	4	V1	V2	V3	V4	V5
stříkací viskozita DIN 4 (s)	20	20	20	20	18	19	17	18	20
prilnutí po 7 dnech ¹⁾	70	40	40	35	130	144	25	10	130
DC* (25°) ²⁾	-0,39	-0,39	-0,70	-0,3	-3)	-1,36	2,30	2,79	-1,05
DC* (45°) ²⁾	-0,13	-0,13	-0,22	0	-3)	-0,78	0,93	1,21	-0,53
DC* (70°) ²⁾	0,33	0,33	-0,05	-0,1	-3)	-0,37	0,49	0,56	-0,30
vizuální hodnocení ⁴⁾	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.	-3)	n.i.o	n.i.o.	n.i.o.	n.i.o.
						nepestrý	pestrý	pestrý	nepestrý
						.	pestrý	pestrý	nepestrý

1) Zkouška přilnutí

Zkouška přilnutí se provádí s vysokotlakým čisticím prostředkem při tlaku 80 bar a průtokovém množství 800 l/h. Vzdálenost trysky od zkušební desky činila 5 cm. Pro zkoušku přilnutí byly povrstvené ocelové plechy (viz výše) 7 dnů skladovány při teplotě místnosti a sušeny. Potom se prořízne nožem trojúhelník o délce strany 10 cm lakovou vrstvou. Řez musí být proveden až na substrát. Potom se strany trojúhelníka zatíží proudem vysokotlakového čisticího prostředku vždy na 10 s.

Vyhodnocení:

Přes trojúhelník se položí čtvercově střížená kovová síťka se vzdáleností ok 1/2" a délkou okraje celkem 6 (144 čtverců). Každý čtverec, ve kterém dojde ke ztrátě přilnavosti mezi čirým lakem a základním lakem, se započítá.

2) Měření barevného tonu se provede podle DIN 6174, Normlichtart D s trojúhelníkovitým měřicím přístrojem MMK 111 firmy Datacolor, Weichenheim, Německo. Měření barevného tonu se provádí vždy na směsi 80 hmotn. dílů povlakového činidla 1 až 3 jakož i V2 až V5 se 20 hmotn. díly povlakového činidla V1. Směs se připraví pro postřik na 18 až 20 s doby výstupu v DIN-4-pohárku s výše uvedenými ředidly pro lak. Měří se vždy DC* -hodnota ve srovnání s povlakovým činidlem V1 (V1= standard). Měří se vždy s jedním úhlem k vertikále 25°, 45° popř. 70°.

DC*pozitiv: vzorek je ve srovnání se standardem V1 pestrý (v tomto případě modřejší)

DC*negativ: vzorek je ve srovnání se standardem V1 nepestřejší (v tomto případě kovovější)

- 3) Standard: povlakové čínidlo V1 (s.o.)
- 4) Vizuální hodnocení se provádí při úhlech 25, 45 a 70° k vertikálám pod neonovou trubicí Osram^R Weiß-Universal.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Povlakové činidlo, zejména základní lak, obsahující alespoň jeden hydroxylové skupiny obsahující polyester, v y z n a č u j í c í s e t í m, že

a. hydroxylové skupiny obsahující polyester vykazují hmotnostní molekulovou hmotnost M_w 40000 až 200000 a nejednotnost $M_w/M_n > 8$ a

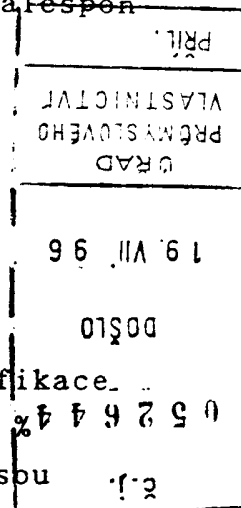
b. pro výrobu polyesteru se použije nejméně 50 % hmotn. aromatických dikarboxylových kyselin nebo jejich esterifikace schopných derivátů, přičemž se ale maximálně použije 80 % hmotn. anhydridu kyseliny ftalové a kde údaje hmotn. % jsou vždy vztažena na celkovou hmotnost pro výrobu polyesterů použitých kyselých složek.

2. Povlakové činidlo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hydroxylové skupiny obsahující polyester vykazují hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost M_w 50000 až 120000 a/nebo nejednotnost $M_w/M_n > 8$ až 200.

3. Povlakové činidlo podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hydroxylové skupiny obsahující polyester obsahuje méně než 20 % hmotn. vztaženo na celkovou hmotnost pro výrobu polyesteru použitých kyselých složek, cykloalifatických dikarboxylových kyselin.

4. Povlakové činidlo podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hydroxylové skupiny obsahující polyester vykazují stupeň rozvětvení 0,6 až 1,2 rozvětvení na 1000 g polyesterové pryskyřice (pevné).

5. Povlakové činidlo podle některého z nároků 1 až 4,



v y z n a č u j í c í s e t í m, že hydroxylové skupiny obsahující polyester vykazují OH-číslo 20 až 150 mg KOH/g, výhodně 60 až 110 mg KOH/g.

6. Povlakové činidlo podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hydroxylové skupiny obsahující polyester vykazují číslo kyselosti 5 až 20 mg KOH/g, výhodně 10 až 15 mg KOH/g a/nebo aminové čísto 0 až 40 mg KOH/g.

7. Povlakové činidlo podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje alespoň jeden ester celulozy.

8. Povlakové činidlo podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že povlakové činidlo obsahuje acetobutyrát celulozy s hmotnostní molekulovou hmotností 100000 až 250000 a obsahem acetylových skupin 12 až 16 % hmotn. s obsahem butyrylskupin 35 až 43 % hmotn. a obsahem hydroxylových skupin 1 až 2,5 % hmotn., vždy vztaženo na celkovou hmotnost acetobutyrátu celulozy a/nebo acetobutyrát celulozy s průměrnou hmotnostní molekulovou hmotností 100000 až 250000 a obsahem acetylskupin od 1 do 5 % hmotn. s obsahem butyrylskupin 48 až 52 % hmotn. a obsahem hydroxylskupin 1 až 2,5 % hmotn. vždy vztaženo na hmotnost acetobutyrátu celulozy.

9. Způsob výroby povlakového činidla podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se zpracuje hydroxylové skupiny obsahující polyester popř. ester celulozy, rozpouštědlo jakož i popř. zesítující činidlo, popř. pigmenty, popř. plniva jakož i popř. další pomocné a přídatné látky mísením a popřípadě dispergováním na povlakové činidlo, zejména na základní lak.

10. Způsob výroby vícevrstevných, ochranných a/nebo dekorativních povlaků na povrchu substrátu, při kterém se

a. se nanese základní lak,

b. vytvoří se polymerní film na povrchu směsi nanesené ve stupni (1),

c. na takto získanou základní vrstvu se nanese transparentní krycí lak a

d. krycí lak se vytvrdí společně se základní vrstvou,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako základní lak ve stupni (1) použije povlákací činidlo podle některého z nároků 1 až 8.

11. Způsob výroby podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se krycí vrstva vytvrzuje společně se základní vrstvou při teplotách pod 100 °C, výhodně pod 80 °C.

12. Předmět, povrstvený jedno popř. vícevrstevným povlakem, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je tvořen alespoň jednou lakovou vrstvou z povlakového činidla podle některého z nároků 1 až 8.

13. Použití povlakového činidla podle některého z nároků 1 až 8 jako základního laku.

14. Použití povlakového činidla podle některého z nároků 1 až 8 pro opravárenské lakování, zejména pro opravy laku automobilových karoserií.