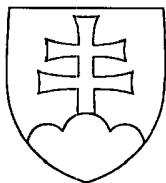


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 03.08.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 43 27 416.1
(32) Dátum priority: 14.08.93
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 04.06.97
(86) Číslo PCT: PCT/EP94/02570, 03.08.94

(21) Číslo dokumentu:

164-96

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 09D 167/02

(71) Prihlasovateľ: BASF LACKE + FARBEN Aktiengesellschaft, Münster, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Hoffmann Peter, Senden, DE;
Brünnemann Michael, Münster, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Poťahovacie činidlo, ktoré obsahuje polyester obsahujúci aspoň jednu hydroxylovú skupinu, spôsob jeho prípravy a jeho použitie**

(57) Anotácia:

Poťahovacie činidlo, predovšetkým základný lak, ktoré obsahuje polyester obsahujúci aspoň jednu hydroxylovú skupinu, má priemernú molekulovú hmotnosť M_w 40 000 až 200 000 a nerovnorodosť $M_w/M_n > 8$. Na výrobu polyesteru sa po-užije najmenej 50 % hmotn. aromatických dikarboxylových kyselín alebo ich esterifikácie schopných derivátov. Obsah anhydridu kyseliny ftalovej je maximálne 80 % hmotn. Údaje % hmotn. sú vždy vzťahované na celkovú hmotnosť kyselinových zložiek použitých na výrobu polyesteru. Okrem toho je opísaný spôsob výroby tohto poťahovacieho činidla, ako aj jeho použitie ako základného laku v spôsobe výroby viacvrstvových, ochranných a/alebo dekoratívnych poťahov na substrátových povrchoch.

Potahovacie činidlo, ktoré obsahuje polyester obsahujúci aspoň jednu hydroxylovú skupinu, spôsob jeho prípravy a jeho použitie.

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka potahovacieho činidla, predovšetkým základného laku, ktoré obsahuje polyester obsahujúci aspoň jednu hydroxylovú skupinu. Okrem toho sa predložený vynález týka spôsobu výroby potahovacieho činidla ako aj spôsobu výroby viacvrstvových, ochranných a/alebo dekoratívnych potahov na povrchu substrátu. Podstatou vynálezu je použitie potahovacieho činidla ako základného laku, ako aj použitie potahovacieho činidla v opravárenskom lakovaní, predovšetkým karosérií automobilov.

Doterajší stav techniky

Predovšetkým pri lakovaní automobilov, ale aj v iných oblastiach, v ktorých sú požadované potahy s dobrým dekoratívnym účinkom a súčasne s dobrou koróznou ochranou, je známe potahovanie substrátov viacerými od seba nezávislými potahovými vrstvami. Veľký význam má pritom viacvrstvové lakovanie, pri ktorom sa substrát najprv povrství pigmentovaným základným lakom a potom sa nanáša číry lak.

Výhodne sa pritom pracuje tzv. spôsobom "mokrý v mokrom", pri ktorom sa základný lak po krátkom čase odvetrania bez vypaľovacieho kroku prelakuje čírym lakom a potom sa základný lak a číry lak spoločne vytvrdia.

V základnej vrstve sa často používajú kovové pigmenty, ktoré vedú k tzv. kovovým lakovaniam. Na dosiahnutie dobrého kovového efektu je obzvlášť významné, aby bolo zabezpečené dobré usporiadanie a fixácia kovových pigmentov v lakovom filme. Na to je nutné, aby základná laková vrstva vykazovala pri nanesení vrstvy číreho laku na predsušený, ale ešte nevytvvrdený

film základného laku len veľmi malé alebo žiadne rozpúšťanie. Na druhej strane je určité následné rozpúšťanie základnej lakovej vrstvy pri nanesení vrstvy číreho laku z dôvodu spojenia medzi základnou a čírou lakovou vrstvou potrebné.

Na výrobu viacvrstvových potahov sa používajú tak bežné (t.j. obsahujúce rozpúšťadlo) základné a číre laky, ako aj vodou riediteľné systémy.

Napríklad z DE-OS-4024204 a medzinárodnej patentovej prihlášky zverejnenej pod číslom WO 88/02010 sú známe viacvrstvové potahovacie činidlá, v ktorých sa používa bežný základný lak na báze polyesterovej živice, melamínovej živice, acetobutyrátu celulózy a alumíniových vločiek. Bližšie údaje o použitej polyesterovej živici a typu acetobutyrátu celulózy však v oboch spisoch nie sú uvedené.

Ďalej sú z DE-PS-2818093 známe viacvrstvové potahovacie činidlá, pri ktorých je použitý základný lak na báze polyesterovej živice ako filmotvornej zložky, pričom však v DE-PS-2818093 nie sú uvedené údaje o molekulovej hmotnosti polyesteru. Ako podstatnú zložku podľa vynálezu obsahujú tieto základné laky, ktoré sú opísané v DE-PS-2818093, mikročastice polyméru. Tieto polymérne mikročastice majú prispievať k zlepšeniu nástrekových vlastností základného laku.

Úlohou predloženého vynálezu je teda nájdenie potahovacieho činidla, predovšetkým základného laku, ktorý by vykazoval v porovnaní so známymi potahovacími činidlami zlepšené vlastnosti. Obzvlášť musia potahovacie činidlá pri použití ako základné laky zabezpečovať tak dobrý kovový efekt viacvrstvého lakovania, ako aj dobré priľnutie na vrstvu základného laku naneseného číreho laku. Okrem toho sa musia potahovacie činidlá pri teplote miestnosti alebo mierne zvýšenej teplote vytvrdzovať preto, aby sa mohli používať na lakovanie pri automobilových opravách. Ďalej musia spĺňať požiadavky, ktoré sú obvykle kladené na základný lak. Potahovacie činidlá musia tak byť napríklad rýchloschnúce, stabilné pri skladovaní a prelakovateľ-

né, ako aj musia vykazovať dobrú tvorbu flopu (dobrý kovový efekt) a dobré priľnutie k číremu laku.

Podstata vynálezu

Prekvapivo bola táto úloha vyriešená potahovacím činidlom, predovšetkým základným lakom, ktorý obsahuje polyester obsahujúci aspoň jednu hydroxylovú skupinu, ktorý sa vyznačuje tým, že:

1. polyester obsahujúci hydroxylovú skupinu vykazuje priemernú molekulovú hmotnosť M_w 40000 - 200000 a nerovnorodosť $M_w/M_n > 8$ a
2. na výrobu polyesteru sa používa najmenej 50 % hmotn. aromatických dikarboxylových kyselín alebo ich esterifikácie schopných derivátov, pričom ale obsah anhydridu kyseliny ftalovej je maximálne 80 % hmotn. a pričom údaj v hmotnostných percentách sa vzťahuje na celkovú hmotnosť kyselinových zložiek, ktoré sú použité na výrobu polyesteru.

Podstatou predloženého vynálezu je okrem toho spôsob výroby tohto potahovacieho činidla. Ďalej predložený vynález zahŕňa tiež spôsob výroby viacvrstvových, ochranných a/alebo dekoratívnych potahov na substrátových povrchoch, pri ktorom

1. sa naniesie základný lak
2. vytvorí sa polymérny film na povrchu zmesi nanesenej v stupni 1,
3. na takto získanú základnú vrstvu sa naniesie transparentný krycí lak a
4. krycí lak sa vytvrdí spoločne so základnou vrstvou,

vyznačujúci sa tým, že sa ako základný lak v stupni 1 použije potahovacie činidlo podľa vynálezu.

Vynález sa týka tiež ešte použitia potahovacieho činidla ako základného laku, ako aj použitia potahovacieho činidla na opravy lakov, predovšetkým pri opravách lakov automobilových karosérií.

Je prekvapujúce a nepredvídateľné, že sa polyesterom použitým podľa vynálezu môžu získať potahovacie činidlá, ktoré majú tak dobrý kovový efekt viacvrstvého lakovania, ako aj dobrú priľnavosť k číremu laku, ktorý je usporiadaný na vrstve základného laku. Okrem toho majú potahovacie činidlá tú výhodu, že sa vytvrdzujú pri teplote miestnosti alebo pri mierne zvýšenej teplote a preto sa môžu použiť na lakovanie pri opravách automobilov. Výhodné je ďalej to, že spĺňajú požiadavky, ktoré sa obvykle kladú na základné laky. Potahovacie činidlá sú tak napríklad rýchloschnúce, stabilné pri skladovaní a vykazujú dobrú tvorbu flopu a dobrú priľnavosť k číremu laku. Ďalej vykazujú dobrú nastaviteľnosť farebných tónov tiež v zmesi so základnými lakmi na báze iných polyesterov, ktoré majú odlišnú molekulovú hmotnosť a stupeň zosietenia.

Ďalej budú bližšie vysvetlené jednotlivé zložky potahovacieho činidla podľa vynálezu.

Podľa vynálezu je podstatné, aby potahovacie činidlá ako spojivo obsahovali polyester obsahujúci hydroxylovú skupinu s priemernou molekulovou hmotnosťou 40000 až 200000, výhodne 50000 až 120000 a s nerovnorodosť (nerovnorodosť je definovaná ako pomer priemernej molekulovej hmotnosti M_w a číselnej priemernej molekulovej hmotnosti M_n) > 8 , s výhodou > 8 až 200 a predovšetkým s výhodou 10 až 100. Hmotnostná priemerná a číselná priemerná molekulová hmotnosť sa pritom stanovia gélovou permeačnou chromatografiou voči polystyrénovému štandardu.

Výhodne vykazujú polyestery OH-číslo 20 až 150 mg KOH/g, výhodne 60 až 110 mg KOH/g. S výhodou vykazujú tieto polyestery okrem toho číslo kyslosti 5 až 20 mg KOH/g, obzvlášť výhodne 10 až 15 mg KOH/g a/alebo amínové číslo 0 až 40 mg KOH/g.

Okrem toho je podľa vynálezu podstatné, že sa na výrobu tohto polyesteru obsahujúceho hydroxylovú skupinu použije najmenej 50 hmotn. % aromatických dikarboxylových kyselín, pričom ale obsah anhydridu kyseliny ftalovej je maximálne 80 % hmotnostných. Výhodne sa okrem toho použije menej ako 20 % hmotn. cykloalifatických dikarboxylových kyselín. Údaje % hmotn. sa vždy vzťahujú na celkovú hmotnosť kyselinových zložiek použitých na výrobu polyesteru. Až táto kombinácia vysokej priemernej molekulovej hmotnosti so širokým rozdelením molekulovej hmotnosti a použitie aspoň čiastočne aromatických dikarboxylových kyselín ako stavebných zložiek zabezpečí, aby poťahovacie činidlo vykazovalo požadované dobré vlastnosti, predovšetkým dobrú príľnavosť pri súčasnom dobrom kovovom efekte.

Polyestery používané podľa vynálezu sa môžu získať reakciou

- a) polykarboxylových kyselín alebo ich esterifikovateľných derivátov, prípadne spolu s monokarboxylovými kyselinami,
- b) polyolov, prípadne spolu s monoólmi,
- c) prípadne ďalších modifikovaných zložiek a
- d) prípadne reakcie schopnej zložky s reakčným produktom z a), b) a prípadne c).

Podľa vynálezu je podstatné, že sa na výrobu polyesterov ako kyselinová zložka použije (a) aspoň 50 % hmotn. aromatických dikarboxylových kyselín alebo ich esterifikácie schopných derivátov, vzťahnuté na celkovú hmotnosť karboxylových kyselín použitých na výrobu polyesteru. Ak sa na výrobu polyesteru použije anhydrid kyseliny ftalovej, môže maximálne 80 % hmotn. kyselinovej zložky tvoriť anhydrid kyseliny ftalovej. Spoločne s aromatickými dikarboxylovými kyselinami sa môže použiť až 50 % hmotn. alifatických a/alebo cykloalifatických polykarboxylových kyselín. Pritom sa výhodne používa menej ako 20 % hmotn.

a zvlášť výhodne sa nepoužívajú žiadne cykloalifatické di-, prípadne polykarboxylové kyseliny.

Príklady vhodných aromatických dikarboxylových kyselín na výrobu polyesterov obsahujúcich hydroxyskupiny sú kyselina ftaľová, kyselina izoftalová, kyselina tereftalová, halogénftalové kyseliny ako je napríklad kyselina tetrachlór- a tetrabromftalová a iné.

Príklady vhodných alifatických dikarboxylových kyselín na výrobu polyesterov obsahujúcich hydroxyskupiny podľa vynálezu sú kyselina adipová, kyselina glutárová, kyselina acelaínová, kyselina sebaková, kyselina fumarová, kyselina maleínová, kyselina jantárová, kyselina mukonová, kyselina itakónová a iné.

Vhodné sú tiež esterifikácie schopné deriváty vyššie uvedených polykarboxylových kyselín ako napríklad ich jedno alebo viacsýtné estery s alifatickými alkoholmi s 1 až 4 atómami uhlíka alebo hydroxyalkoholy s 1 až 4 atómami uhlíka. Okrem toho sa môžu tiež použiť anhydridy vyššie uvedených kyselín, v prípade, že existujú.

Prípadne sa môžu spolu s polykarboxylovými kyselinami použiť tiež monokarboxylové kyseliny, ako napríklad kyselina benzoová, kyselina terc-butylbenzoová, kyselina laurová, kyselina izononánová a mastné kyseliny prirodzene sa vyskytujúcich olejov. S výhodou sa ako monokarboxylová kyselina používa izononánová kyselina. Podiel monokarboxylových kyselín je výhodne menej ako 20 % hmotn. vzťahnuté na celkovú hmotnosť karboxylových kyselín použitých na výrobu polyesteru.

Výhodné je, keď sa ako zložka (a) použije menej ako 20 % hmotn. a obzvlášť výhodne žiadne cykloalifatické dikarboxylové kyseliny ako napríklad kyselina tetrahydroftalová, kyselina hexahydroftalová, kyseliny cyklohexándikarboxylové, kyselina 4-metylhexánhydroftalová, kyselina endometyléntetrahydroftalová, kyselina tricyklodekándikarboxylová, kyselina endometylén-

hexahydroftalová, kyselina gáfrová, kyselina cyklohexántetra-karboxylová, kyselina cyklobutántetrakarboxylová a iné.

Vhodné alkoholové zložky (b) na výrobu polyesteru sú viac-sýtné alkoholy ako je etylénglykol, propándiol, butándiol, he-xándiol, neopentylglykol, dietylénglykol, cyklohexándiol, cy-klohexándimetanol, trimetylpentadiol, etylbutylpropándiol, ditrimetylolpropán, trimetyloletán, trimetylolpropán, glycerín, pentaerytrit, dipentaerytrit, trishydroxyetylizokyanát, poly-etylénglykol, polypropylénglykol, prípadne spolu s jednosýtnymi alkoholmi ako je napríklad butanol, oktanol, laurylalkohol, etoxylovaný, prípadne propoxylovaný fenol.

Ako zložka (c) na výrobu polyesteru sú vhodné predovšetkým tie zlúčeniny, ktoré vykazujú proti funkčným skupinám polyeste-ru reaktívnu skupinu, vybraté zo skupín, ktoré sú uvedené ako zložka (d). Ako modifikovateľná zložka (c) sa používajú s výho-dou polyizokyanáty a/alebo diepoxidové zlúčeniny, prípadne tiež monoizokyanáty a/alebo monoepoxidzlúčeniny.

Vhodné polyizokyanáty sú napríklad toluyléndiizokyanát, hexametyléndiizokyanát ako aj izofoforóndiizokyanát. Diepoxidový-mi zlúčeninami sa myslia epoxidové živice s priemerne asi 2 epoxidovými skupinami na molekulu. Vhodné monoepoxidové zlúče-niny sú napríklad olefínoxidy ako je oktylénoxid, butylglyci-dyléter, alylglycidyléter, fenylglycidyléter, p-butylfenolgly-cidyléter, krezylglycidyléter, styrénoxid, glycidylmetakrylát, glycidylhexánvinylomonoxid, dipenténmonoxid, α -pinénoxid ako aj glycidylester terciárnych karboxylových kyselín.

Ako zložka (d) na výrobu polyesteru sú vhodné napríklad zlúčeniny, ktoré okrem skupín, ktoré sú reaktívne s funkčnými skupinami polyesteru, obsahujú ešte aminoskupinu.

Ako zložky (d), ktoré sú schopné reakcie s reakčným pro-dukтом z (a), (b) a prípadne (c), sú výhodne používané mono-izokyanáty s aspoň jednou terciárnou aminoskupinou. Tieto sa môžu napríklad vyrobiť reakciou vhodných diizokyanátov ako je

izofoforóndiizokyanát, s aminoalkoholmi s terciárnou aminoskupinou, ako je napríklad hydroxyetylpyridín alebo dimetylaminoetanol, alebo s polyamínmi s najmenej jednou terciárnou a najmenej jednou sekundárnou alebo primárnou aminoskupinou. Monoizokyanáty sa naviažu reakciou s voľnými hydroxylovými skupinami polyesteru za tvorby uretánovej väzby na spojivový systém. Ako zložka (d) sa môžu tiež použiť polyamíny s aspoň jednou terciárnou a aspoň jednou primárnou alebo sekundárnou aminoskupinou. Ako príklad sa môže uviesť dimetylamínopropylamín.

Okrem použitia zložky (d) (polyméranalogická reakcia) sa môžu terciárne aminoskupiny tiež zaviesť s použitím polyolov s obsahom amínovej skupiny a/alebo polykarboxylových kyselín do polyesteru.

Ako zložka (a) sa môžu použiť spoločne s polykarboxylovými kyselinami aminokyseliny s najmenej jednou terciárnou aminoskupinou. Ako príklad sa môže uviesť kyselina pyridín-2-karboxylová, kyselina pyridín-3-karboxylová, kyselina pyridín-4-karboxylová a kyselina pyridín-2,6-dikarboxylová. Okrem toho sa môže použiť reakčný produkt aminoalkoholu s najmenej jednou terciárnou aminoskupinou a anhydridu polykarboxylovej kyseliny, ako aj reakčný produkt polyamínu s najmenej jednou terciárnou a najmenej jednou primárnou alebo sekundárnou aminoskupinou a anhydridom polykarboxylovej kyseliny.

Ako alkoholová zložka (b) sa môžu použiť aminoalkoholy s najmenej jednou terciárnou aminoskupinou. Ako ich príklady sa môžu uviesť 2-hydroxyetylpyridín, metyldipropanolamín a dihydroxyetylanilín.

Ako alkoholová zložka (b) sa tiež môžu použiť reakčné produkty epoxidových živíc s karboxylovými kyselinami a/alebo amínmi. Ako alkoholová zložka (b) sa tak môže použiť reakčný produkt nízkomolekulových epoxidových živíc s polykarboxylovými kyselinami a/alebo anhydridy polykarboxylových kyselín a aminokyselín s najmenej jednou terciárnou aminoskupinou, pričom sa potom prípadne ešte esterifikuje s kyselinovou alebo alkoholovou

vou zložkou a prípadne s polyizokyanátmi. Nízkomolekulovými epoxidovými živcami sa myslia epoxidové živice s molekulovou hmotnosťou pod asi 2000. Pri použití epoxidových živíc by mali byť použité typy chudobné na chlór, pretože inak by mohlo dochádzať k silnému zafarbeniu produktu.

Výroba polyesteru sa môže uskutočniť známymi a obvyklými postupmi ako sú opísané napríklad v rôznych základných prácach, ako napríklad:

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, Lackkunsthharze, 4.vydanie, Karl-Hanser-Verlag, Mníchov, 1959;
4. Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, zv. 14, str. 80 až 106 (1963).

Pri výrobe polyesteru sa uvoľňovaná reakčná voda alebo uvoľňovaný alkohol kontinuálne odstraňujú. Esterifikácia prebieha takmer kvantitatívne a môže sa sledovať stanovením čísiel kyslosti a OH-čísiel. Molekulová hmotnosť ako aj stupeň rozvetvenia polyesteru sa môže regulovať jednoducho a pre odborníka známym spôsobom pomerom použitých alkoholových zložiek (diol a polyol) a di-, prípadne polykarboxylových kyselín. Priemerná molekulová hmotnosť M_w a nerovnorodosť M_w/M_n polyesteru sú tým väčšie, čím je pomer OH/kyslé skupiny bližší 1 a stupeň rozvetvenia sa zvyšuje. Toto sa dosiahne tak, že sa použije len nízky prebytok polyolov a kondenzácia prebieha až > 98 %. Stupeň rozvetvenia sa riadi podielom viacfunkčných zlúčenín. Stupeň rozvetvenia, stupeň kondenzácie a molárne pomery polyolov sa musia vzájomne dôsledne stanoviť, aby sa zabránilo gélovaniu kondenzačnej živice. Stupeň rozvetvenia polyesteru je

o to vyšší, čím je vyšší podiel tri- a viacfunkčnej základnej zložky. Čím je nižší stupeň rozvetvenia, tým vznikajú menšie posuny vo farebnom tóne, keď sa poťahovacie činidlo podľa vynálezu zmieša so základnými lakmi na báze iného polyesteru, ktorý vykazuje inú molekulovú hmotnosť a stupeň rozvetvenia. S výhodou leží stupeň rozvetvenia medzi 1,6 až 1,2 rozvetveniami na 1000 g polyesterovej živice (tuhej).

Obvykle sa podmienky esterifikácie volia tak, aby reakcia bola, pokiaľ možno, úplná. T.j. reakcia sa uskutočňuje tak dlho, až sa dosiahnú požadované čísla kyslosti.

Reakcia pritom prebieha pri teplotách medzi 180 a 280 °C, prípadne v prítomnosti vhodného esterifikačného katalyzátora ako je napríklad lítiumoktoát, dibutylcínnoxid, dibutylcínlaurát, p-toluénsulfónová kyselina a pod.

Obvykle sa výroba polyesteru uskutočňuje v prítomnosti malých množstiev vhodného rozpúšťadla ako nosného činidla. Ako nosné činidlo sa používajú napríklad aromatické uhľovodíky ako predovšetkým xylén a cykloalifatické uhľovodíky, napríklad cyklohexán.

Ak sa reakcia uskutočňuje v prítomnosti esterifikačného katalyzátora, používa sa tento obvykle v množstve 0,01 až 0,5 % hmotn. vzťahnuté na tuhé látky roztoku polyesterovej živice a vzťahnuté na tuhú látku roztoku katalyzátora.

Poťahovacie činidlá podľa vynálezu obsahujú vo všeobecnosti až 20 % hmotn., výhodne 6 až 9 % hmotn., vždy vzťahnuté na celkovú hmotnosť poťahovacieho činidla a vzťahnuté na obsah tuhých látok roztoku polyesterovej živice, polyesteru obsahujúceho hydroxylovú skupinu.

Ako ďalšiu zložku obsahujú poťahovacie činidlá podľa vynálezu s výhodou aspoň jeden ester celulózy, s výhodou v množstvách od 10 do 40 % hmotn., obzvlášť výhodne od 15 do 30 % hmotn., vždy vzťahnuté na tuhé látky filmotvornej tuhej látky

a vzťahnuté na tuhé látky roztoku esteru celulózy. Príkladmi vhodného esteru celulózy sú nitrát celulózy, propionát celulózy, butyrát celulózy, acetobutyrate celulózy, acetopropionát celulózy, ich zmesi a pod. S výhodou sa používa acetobutyrate celulózy.

Predovšetkým, ak sa použije potahovacie činidlo podľa vynálezu ako kovový základný lak, použije sa s výhodou ester celulózy s obsahom acetyl skupín 12 až 16 % hmotn., s obsahom butyrylskupín 35 až 43 % hmotn. a s obsahom hydroxylových skupín 1 až 2,5 % hmotn. a s priemernou molekulovou hmotnosťou 100000 až 250000 (číselná molekulová hmotnosť 35000 až 65000). Ďalej sa tento acetobutyrate celulózy označuje skrátené ako CAB1.

Prípadne sa navyše môže použiť na výrobu kovových základných lakov ešte jeden acetobutyrate celulózy, ďalej označovaný skrátené ako CAB2. Tento CAB2 vykazuje obsah acetyl skupín 1 až 5 % hmotn., obsah butyrylskupín 48 až 52 % hmotn., obsah hydroxylových skupín 1 až 2,5 % hmotn. a priemernú molekulovú hmotnosť 100000 až 250000. Na výrobu kovových základných lakov sa môžu použiť zmesi z CAB1 a CAB2, kde obsah CAB1 je výhodne najmenej 60 % hmotn. vzťahnuté na celkový obsah CAB. Na výrobu pigmentovaných jednozákladových lakov sa tiež používa typ CAB1 alebo zmes CAB1 a CAB2 ako ester celulózy. Okrem toho sa môže tiež samostatne použiť CAB2.

Potahovacie činidlo podľa vynálezu obsahuje okrem toho obvykle 60 až 90 % hmotn., s výhodou 70 až 85 % hmotn., vždy vzťahnuté na celkovú hmotnosť potahovacieho činidla, aspoň jedného rozpúšťadla.

Príkladmi vhodných rozpúšťadiel sú rozpúšťadlá už uvedené na výrobu polyesteru ako aj ketóny, ako napríklad acetón, metylizobutylketón a pod.

Výhodou sa ako rozpúšťadlo používajú estery ako napríklad butylacetát, 1-metoxypropylacetát, etylénglykoldiacetát,

2-etoxyetylacetát, butylglykolacetát, etyldiglykolacetát a pod. Vhodné sú ďalej tiež vyššie substituované aromáty ako napríklad Solvent Naphta^R, ťažký benzén, rôzne typy Solvesso^R, rôzne typy Shellsol^R a Deasol^R ako aj vysokovrúce alifatické a cykloalifatické uhľovodíky ako napríklad rôzne typy Shellsol^R a Deasol^R ako aj vysokovrúce alifatické a cykloalifatické uhľovodíky ako napríklad rôzne lakové benzíny, minerálny terpentínový olej, tetralín, dekalín, depanol a pod.

Kritériami na výber rozpúšťadla sú okrem iného požadované vlastnosti a to, aby nereagovalo s filmotvorným materiálom a aby sa pri nanášaní a vytvrdzovaní mohlo ľahko odstrániť. Množstvo rozpúšťadla sa riadi tak, aby poťahovacie činidlo bolo schopné umožniť, aby poťah vytvoril hladký povrch alebo sa nechal vytvoriť a tým sa zabezpečilo prijateľné nanášanie. Pri viskozitných metódach nanášania postrekom sa konzistencia poťahu riadi prídavkom dostatočného množstva rozpúšťadla tak, aby hmota bola spracovateľná a mohla sa nanášať za vytvorenia vhodného poťahu bez závad, ktorých výskyt je známy pri postrekovej metóde.

Prípadne môžu poťahovacie činidlá ešte vzhľadom k hydroxylovým skupinám polyesteru obsahovať reaktívne zosieťovacie činidlo. Je ale tiež možná formulácia fyzikálne schnúceho poťahovacieho činidla, t.j. činidla bez zosieťovacieho činidla. Ak poťahovacie činidlá obsahujú zosieťovacie činidlo, použije sa toto obvykle v množstve 5 až 20 % hmotn. vzťahnuté na celkovú hmotnosť poťahovacieho činidla.

Napríklad ako zosieťovacie činidlá sa môžu použiť polyizokyanáty ako napríklad aromatické izokyanáty, ako napríklad 2,4-, 2,6-toluyléndiizokyanát a ich zmesi, 4,4'-difenylmetándiizokyanát, m-fenylén-, p-fenylén-, 4,4-difenyl-, 1,5-naftalén-, 1,4-naftalén-, 4,4-toluidín-, xylyléndiizokyanát ako aj substituované aromatické systémy ako napríklad dianizidíndiizokyanát, 4,4-difenyléterdiizokyanát alebo chlórdifenyléndiizokyanát a vyššie funkčné aromatické izokyanáty ako napríklad 1,3,5-triizokyanátobenzén, 4,4',4'''-triizokyanátotrifenylmetán, 2,4,6-

-triizokyanátotoluén a 4,4-difenyldimetylnmetán-2,2',5,5'-tetraizokyanát; cykloalifatické izokyanáty ako napríklad 1,3-cyklopentán-, 1,4-cyklohexán-, 1,2-cyklohexán- a izoforóndiizokyanát; alifatické izokyanáty ako napríklad trimetylén-, tetrametylén-, pentametylén-, hexametylén-, trimetylhexametylén-1,6-diizokyanát a tris-hexametyléntriizokyanát.

Ďalej ale môžu byť polyizokyanáty tiež pripojené k prepolyomérom s vyššou molekulovou hmotnosťou. Môžu sa uviesť adukty toluyléndiizokyanátu a trimetylolpropánu, biuret vytvorený z 3 molekúl hexametyléndiizokyanátu ako aj triméry hexametyléndiizokyanátu a 3,5,5-trimetyl-1-izokyanáto-3-izokyanátometylcyklohexánu.

Môžu sa ale tiež použiť vyššie opísané, s bežnými zakončovacími činidlami ako sú napríklad fenoly, alkoholy, estery kyseliny octovej, ketoxim- a ϵ -kaprolaktám, zreagované izokyanáty. Tieto kombinácie sú pri teplote miestnosti stabilné a tvrdnú vo všeobecnosti pri teplotách nad 100 °C. V zvláštnych prípadoch, napríklad pri použití esterov kyseliny octovej na zakončenie, môže dochádzať k zosieteniu už pri teplotách pod 100 °C.

Množstvo použitého zosieťovadla sa obvykle volí tak, aby pomer izokyanátových skupín zosieťovadla k hydroxylovým skupinám polyesteru bol v oblasti 1:3 až 3:1.

Kombinácie s polyizokyanátmi a/alebo izokyanátové skupiny, ktoré nesú živice, sa rýchlo samé zosieťujú pri teplote miestnosti.

Ďalej sa môžu ako zosieťujúce činidlá použiť aminoplasty ako napríklad kondenzačné produkty melamín-formaldehyd, kondenzačné produkty benzoguanamín-formaldehyd, močovínové živice a pod. Príkladmi vhodných aminoplastových živíc sú napríklad obchodne dostupné melamínové živice, Maprenal MF 600, MF 650, MF 800 firmy Hoechst AG.

Použité množstvo týchto prípadne použitých aminoplastových živíc je obvykle v oblasti medzi 3 a 8 % hmotn. vzťahnuté na hmotnosť potahovacieho činidla.

Naviac môžu potahovacie činidlá podľa vynálezu prípadne ešte obsahovať ďalšie živice ako napríklad polyuretánové živice. Vhodné polyuretánové živice vykazujú obvykle číselné molekulové hmotnosti od 3000 do 7000. Napríklad sa môžu použiť polyuretánové živice opísané v EP-A-355433, DE-OS-3545618 a DE-OS-3813866. Okrem toho sa ale taktiež môžu použiť ďalšie polyuretánové živice bežné v základných lakoch. Použité množstvo týchto prípadne pridaných polyuretánových živíc je obvykle medzi 15 a 40 % hmotn. vzťahnuté na tuhú polyuretánovú živicu.

Ďalej môžu potahovacie činidlá podľa vynálezu ešte obsahovať epoxysterové živice, ako napríklad reakčné produkty epoxidových živíc a karboxylových kyselín, epoxidmodifikované akryláty ako aj epoxidmodifikované polyestery. Napríklad môžu obsahovať obchodne dostupný epoxidmodifikovaný polyester mastnej kyseliny Uralac AB733X-90 firmy DSM Kunstharze GmbH.

Použité množstvo týchto, prípadne pridávaných epoxidmodifikovaných živíc je obvykle medzi 0 a 4 % hmotn. vzťahnuté na hmotnosť potahovacieho činidla.

Ak sa potahovacie činidlá podľa vynálezu používajú ako základné laky, obsahujú ako ďalšiu zložku ešte pigmenty, ktoré sú bežné v technickom nanášaní. Také pigmenty môžu obsahovať častice s veľkosťou 1 až 50 μm a anorganického charakteru, napríklad oxid titaničitý, oxid železa, oxid chrómu, chroman olovnatý alebo sadze, alebo organického charakteru ako napríklad ftalokyanínová modrá, ftalokyanínová zelená, karbazolová fialová, antrapyrimidínová žltá, vľavantronová žltá, izoindolová žltá, indatronová modrá, chinangrindonová fialová a ferylénová červená. Zvlášť zaujímavé sú v tejto súvislosti kovové pigmenty, ktoré pozostávajú z plochých vločiek hliníku, medi, zinku, niklu alebo nerezovej ocele a to síce preto, že pomocou nich sa môžu docieľiť tzv. kovové efekty, ktorými sa dosahuje

rozdielny odraz svetla v závislosti na uhle pohľadu. Použité množstvo týchto pigmentov je obvykle v oblasti medzi 1 a 40 % hmotn. vzťahnuté na celkovú hmotnosť potahovacieho činidla.

Okrem toho môžu potahovacie činidlá ešte obsahovať bežne používané plnidlá ako je napríklad kyselina kremičitá, mastelec, kaolín, kovové oxidy, silikáty, sulfidy a pod. Tieto plnidlá sa obvykle používajú v množstvách medzi 0 a 10 % hmotn. vzťahnuté na celkovú hmotnosť potahovacieho činidla. Potahovacie činidlá podľa vynálezu môžu okrem toho obsahovať obvyklé pomocné a prídavné látky v bežných množstvách, výhodne 0,01 až 10 % hmotn. vzťahnuté na celkovú hmotnosť potahovacieho činidla. Príkladmi vhodných pomocných a prídavných látok sú rozlievacie činidlá ako silikónové oleje, zmäkčovadlá ako ester kyseliny fosforečnej a ester kyseliny ftalovej, prísady, ktoré riadia viskozitu, matovacie činidlá, UV-absorbéry, činidlá, ktoré chránia pred svetlom a pod.

Výhodne obsahujú potahovacie činidlá okrem toho ešte katalyzátor zosietenia a síce obvykle v množstve až 10 % hmotn. vzťahnuté na celkovú hmotnosť potahovacieho činidla.

Vo všeobecnosti je možné sa vyhnúť katalyzátorom zosietenia, ak polyester obsahuje už terciárne aminoskupiny.

Príkladmi vhodných katalyzátorov zosietenia sú napríklad kyselina fosforečná, kyselina *p*-toluénsulfónová, cínbutyldilaurát, cínoktyldilaurát, amíny, napríklad alifatické diamíny ako etyléndiamín, hexándiamín, alifatické polyamíny ako dietylén-triamín, trietyléntetraamín, tetraetylén-pentaamín, alicyklické amíny ako piperidín, piperazín, aromatické amíny, etanolamín, trietylámín, diazabicyklooktán, amidíny ako diazabicyklononén, diazabicykloundecén a nízkomolekulárne, zásadité siloxány. S výhodou sa používa 1 až 10 hmotn. dielov katalyzátora (tuhý) na 100 hmotn. dielov polyesteru.

Výroba potahovacích činidiel sa uskutočňuje známym spôsobom miešaním a prípadne dispergovaním jednotlivých zložiek. Po-

ťahovacie čínidlá podľa vynálezu sa môžu nanášať striekaním, polievaním, máčaním, valcovaním, stierkou alebo natieraním vo forme filmu a film sa potom vytvrdzuje na pevne prilnutý poťah.

Vytvrdzovanie tohto poťahovacieho čínidla sa výhodne uskutočňuje pri teplote miestnosti alebo pri mierne zvýšenej teplote, výhodne pri teplotách pod 100 °C, zvlášť pri teplotách pod 80 °C. Poťahovacie čínidlá sa ale môžu vytvrdzovať za vypaľovacích podmienok, t.j. pri teplotách aspoň 100 °C.

Ako substráty sú vhodné predovšetkým kovy ako aj drevo, umelé hmoty, sklo a pod.

Vzhľadom ku krátkemu času vytvrdzovania a nízkym teplotám pri vytvrdzovaní sa používajú poťahovacie čínidlá podľa vynálezu výhodne na lakovanie pri opravách automobilov. Môžu sa ale tiež použiť podľa použitého zosieťovadla na sériové lakovanie automobilov.

Poťahovacie čínidlá podľa vynálezu sú vhodné tiež ako základné farby zmesných systémov, predovšetkým zmesného systému v oblasti opravárenského lakovania. Zvlášť vhodné sa poťahovacie čínidlá podľa vynálezu používajú v zmesnom systéme na výrobu bežných poťahovacích čínidiel. Také zmesné systémy sú napríklad opísané v ešte nezverejnenej nemeckej prihláške P 4232721.0. Zmesné systémy, ktoré sú tam opísané sa vyznačujú tým, že

- A) obsahujú rôzne základné farby, ktoré obsahujú menej ako 5 hmotn. % vody, najmenej jeden pigment, ktorý poskytuje farbu a/alebo efekt, organické rozpúšťadlo, najmenej jedno vodou riediteľné alebo vo vode dispergovateľné spojivo ako aj prípadne pomocné a prídavné látky,
- B) najmenej jedno rozpúšťadlo s obsahom spojiva, ktoré obsahuje zložku B bez pigmentu, ktorá môže obsahovať až 5 hmotn. % vody a prípadne

- C) aspoň jedno zosieťovacie činidlo, ktoré obsahuje zložku C a
- D) organické rozpúšťadlo, prípadne vodu ako aj prípadne aditíva a katalyzátor obsahujúcu zložku D. Poťahovacie činidlo podľa vynálezu na báze polyesteru obsahujúceho hydroxylové skupiny a acetobutyrát celulózy sa pritom použijú na výrobu zložky B. Výhodné pritom je predovšetkým dobré nastavenie farebného tónu výsledného poťahovacieho činidla, predovšetkým keď sa použije polyester obsahujúci hydroxylovú skupinu podľa vynálezu so stupňom rozvetvenia 0,6 až 1,2 rozvetvenia na 1000 g polyesterovej živice (tuhej).

Ako zosieťovacie činidlo (c) sa môžu napríklad použiť už uvedené zosieťovacie činidlá. Môžu sa ale tiež vyrobiť fyzikálne schnúce poťahovacie činidlá pomocou tohto zmesného systému, kde sa potom zložka (c) môže vynechať.

S výhodou sa používajú poťahovacie činidlá podľa vynálezu ako základný lak na viacvrstvé lakovanie typu basecoat-/clearcoat.

Tento zmesný systém vykazuje predovšetkým z hospodárskeho hľadiska tú výhodu, že s vodou riediteľným, prípadne vo vode dispergovateľným spojivovým činidlom získaná základná farba A poskytuje možnosť použiť len jeden základný pastový rad ako na vodné, tak aj na organicky rozpustné systémy. Použitie podľa vynálezu v podstate bezvodných, výhodne úplne bezvodných základných farieb, poskytuje tú výhodu, že sa pri skladovaní týchto základných farieb môžu používať kontajnery, ktoré nemusia byť (napríklad zodpovedajúcim vnútorným lakom) chránené proti korózii spôsobenej vodou. Ďalej sa môžu na formulácie základných farieb za určitých predpokladov tiež použiť na vodu citlivé pigmenty, čím sa možnosť voľby pigmentov výrazne zvyšuje.

Ďalej sa bližšie vysvetlia jednotlivé zložky zmesného systému podľa vynálezu.

Ako zložka A zmesného systému sa môžu použiť všetky pre laký obvyklé pigmenty za predpokladu, že počas krátkeho času (čas medzi uvedením zložiek A a B do kontaktu a aplikáciou laku) nereagujú s vodou a že sa nerozpúšťajú vo vode. Zložka A môže pritom obsahovať efektné pigmenty a/alebo farbiace pigmenty na anorganickej alebo organickej báze. Na zabezpečenie realizácie pokiaľ možno čo najjednoduchšej násady a pokiaľ možno čo najviac farebných tónov je výhodné zostaviť zmesný systém na báze zložiek A, ktoré obsahujú len pigment poskytujúci farbu a zložiek A, ktoré obsahujú len pigment poskytujúci efekt.

Na výrobu zložiek A sa môžu použiť všetky pri formulácii vodných potahovacích činidiel používané efektné pigmenty. Príkladmi vhodných efektných pigmentov sú obchodne dostupné alumíniové bronzы, podľa DE-OS 3636183 chromatované alumíniové bronzы, obchodne dostupné nerezocelové bronzы ako aj ďalšie bežné pigmenty na báze kovových doštičiek a kovových vločiek. Na výrobu zložky A sú tiež vhodné nekovové efektné pigmenty ako napríklad pigmenty s perlovým leskom, prípadne interferenčné pigmenty. Príkladmi vhodných pigmentov poskytujúcich farbu na anorganickej báze sú oxid titaničitý, oxidy železa, sadze a iné. Príkladmi vhodných farbu poskytujúcich pigmentov na organickej báze sú okrem iného indantrénová modrá, chromoftalová červená, irgazínová oranžová, sicotransžltá, ftalokyanínová zelená.

Ako spojivo na použitie v zložke A sú vhodné všetky vodou riediteľné, prípadne vo vode dispergovateľné spojivá, ktoré sa obvykle používajú vo vodných potahovacích činidlách a ktoré môžu byť vo forme organických roztokov. Riediteľnosť živice vodou, prípadne jej dispergovateľnosť vo vode sa môžu tiež upraviť použitím zodpovedajúcich činidiel, ktoré sprostredkujú rozpúšťanie ako korozpúšťadiel, prípadne rozpúšťadiel. Pre voľbu spojiva je rozhodujúca jednak dobrá stabilita pri skladovaní v organickom roztoku, zvlášť tiež schopnosť zabrániť usadzovaniu pigmentu ako aj na druhej strane bezproblémová zapracovateľnosť základnej farby do zložky B, prípadne bezproblémová zapracovateľnosť zložky B do základnej farby.

Ako spojivo pre zložku A sa predovšetkým používajú vodou riediteľné, prípadne vo vode dispergovateľné a v organickom roztoku použiteľné polyuretánové živice, polyakrylátové živice, polyesterové živice a aminoplastové živice ako aj ich zmesi.

Polyuretánové živice používané v základných farbách ako spojivo sú v zásade známe. Vhodné sú napríklad polyuretánové živice opísané v literatúre na použitie v lakoch na vodnej báze, pokiaľ tieto polyuretánové živice - pri obmene v literatúre opísanej výroby - existujú vo forme organických roztokov.

Príkladmi vhodných polyuretánových živíc sú živice opísané v nasledovných spisoch: EP-A-355433, DE-OS 3545618, DE-OS 3813866 ako aj DE-OS 4005961.

Príkladmi vhodných polyakrylátových živíc sú napríklad živice opísané v DE-OS 3832826. Ako spojivo pre zložku A sú tiež vhodné vodou riediteľné, prípadne vo vode dispergovateľné polyesterové živice a aminoplastové živice.

Podstatou predloženého vynálezu je preto tiež spôsob výroby viacvrstvových, ochranných a/alebo dekoratívnych potahov na subtrátovom povrchu, pri ktorom

1. sa naniesie základný lak,
2. zo stupňa (1) nanesej kompozície sa na povrchu vytvorí polymérny film,
3. na takto získanú základnú vrstvu sa naniesie transparentný krycí lak a
4. krycia vrstva sa spolu so základnou vrstvou vytvrdí,

a ktorý sa vyznačuje tým, že sa ako základný lak v stupni (1) použije potahovacie činidlo podľa vynálezu.

Pri tomto spôsobe sa tiež priamo po aplikácii základnej vrstvy, výhodne po krátkom čase odvetrania bez vypaľovacieho kroku, aplikuje transparentná krycia vrstva. Potom sa základná vrstva spolu s krycou vrstvou vypália (spôsob "mokrý v mokrom"). Toto vytvrdenie základnej a krycej vrstvy obvykle prebieha pri teplote pod 100 °C, výhodne pod 80 °C, v prípade opráv lakov automobilov. Inak vytvrdzovanie prebieha obvykle pri teplotách medzi 100 a 150 °C a počas 15 až 30 minút. Hrúbka vrstvy suchého filmu výslednej základnej vrstvy je vo všeobecnosti medzi 8 a 20 µm, pri krycej lakovej vrstvy medzi 20 a 60 µm.

Ako číry lak sú pre tento spôsob vhodné napríklad v EP-A-379598 opísané číre laky na báze zložiek, ktoré obsahujú hydroxyl, ester celulózy a izokyanáty. Ako číre laky sú ďalej vhodné číre laky na báze polymerizátov, ktoré obsahujú silylové skupiny, opísané v DE-A-3942803 ako aj číre laky na báze polykondenzačných a polyadičných produktov, ktoré sú opísané v DE-A-4024204.

Vynález bude bližšie vysvetlený na nasledujúcich príkladoch. Všetky údaje o dieloch a percentách sú hmotnostné, pokiaľ nie je výslovne uvedené inak.

Príklady uskutočnenia vynálezu

1.1. Výroba polyesterov 1 obsahujúcich hydroxylové skupiny

Do 4 l kotla z nerezovej ocele, ktorý je vybavený miešadlom, parou vykurovanou kolónou s meraním teploty na hlave a odlučovačom, sa vložia nasledovné suroviny:

neopentylglykol	1038,0 dielu
trimetylolpropán	611,2 dielu
anhydrid kyseliny ftalovej	1264,6 dielu
kyselina adipová	831,7 dielu
xylén	145,8 dielu

Počas 1 hodiny sa zahrieva na teplotu 135 °C, pri ktorej sa pozoruje začiatok destilácie. Pri udržiavaní teploty hlavy kolóny pod 100 °C sa pomaly zahrieva až na maximálnu teplotu produktu 210 °C. Vzniknutá voda sa kontinuálne azeotropne oddestilováva. Po dosiahnutí čísla kyslosti 12 až 14 mg KOH/g a viskozity 18 až 19 dPa.s (60 % v xyléne, Platte-Kegel viskozimeter pri 23 °C) sa ochladí a pomocou butylacetátu sa upraví na obsah pevných látok 80 %. Získaná polyesterová živica 1 vykazuje viskozitu (merané Platte-Kegel viskozimetrom pri 23 °C, 60 % v xylénu) 14,2 dPa.s a priemernú číselnú molekulovú hmotnosť 3000 ako aj priemernú molekulovú hmotnosť 105000 (stanovené gélovou permeačnou chromatografiou oproti polystyrénu ako štandardu). Nerovnorodosť M_w/M_n je 35 a OH-číslo 96,5 mg KOH/g.

1.2. Výroba polyesteru 2 obsahujúceho hydroxylové skupiny

Príklad 2 zodpovedá zloženiu živice z príkladu 1 s tou výnimkou, že sa použije 0,05 % dibutylcínoxidu ako katalyzátora (vzťahnuté na vsadené tuhé látky). Výrobný proces je zhodný. Po dosiahnutí čísla kyslosti 12 až 14 mg KOH/g a viskozity 12 až 15 dPa.s (60 % v xyléne, Platte-Kegel viskozimeter pri 23 °C) sa ochladí, nariedi 6 % xylénu a po dosiahnutí teploty menšej ako 120 °C sa pomocou butylacetátu rozpustí na obsah pevných látok 65 %. Takto získaná polyesterová živica 2 vykazuje viskozitu (merané Platte-Kegel viskozimetrom pri 23 °C, 60 % v butylacetáte) 13,5 dPa.s a priemernú číselnú molekulovú hmotnosť 3100 ako aj priemernú molekulovú hmotnosť 155000 (stanovené gélovou permeačnou chromatografiou oproti polystyrénu ako štandardu). Nerovnorodosť M_w/M_n je 52 a OH-číslo 96 mg KOH/g.

1.3. Výroba polyesteru 3 obsahujúceho hydroxylové skupiny

Do 4 l kotla z nerezovej ocele, ktorý je vybavený miešadlom, parou vykurovanou kolónou s meraním teploty na hlave a odlučovačom vody, sa vložia nasledovné suroviny:

198 dielov	trimetylolpropánu
892 dielov	neopentylglykolu
437 dielov	anhydridu kyseliny ftalovej
490 dielov	kyseliny izoftalovej
1,15 dielu	dibutylcínoxidu

Zložky sa premiešajú a pomaly sa roztavia pod inertným plynom. Pri 140 °C prebieha destilácia. Každú hodinu sa odobierajú vzorky a vizuálne sa kontrolujú, či sa získala číra tavenina. Pri čísle kyslosti asi 45 mg KOH/g je tavenina číra. Teraz sa k tavenine pridajú nasledovné zložky:

575 dielov	kyseliny adipovej
24 dielov	xylénu.

Potom sa počas 8 až 12 hodín po udržiavaní teploty hlavy kolóny maximálne 100 °C zahrieva na 220 °C. Kondenzuje sa na spodné číslo kyslosti pod 15 mg KOH/g, viskozita je potom asi 9,8 dPa.s (merané 60 % v xyléne). Po dosiahnutí čísla kyslosti sa živica xylénom rozpustí na teoretický obsah tuhých látok 90 % a butylacetátom na obsah tuhých látok teor. 65 %. Roztok polyesterovej živice vykazuje v 60 % riedení butylacetátom viskozitu 9,8 dPa.s (ICI Platte-Kegel viskozimeter pri 23 °C) ako aj číslo kyslosti 11,6 mg KOH/g (vzťahnuté na tuhé látky). Takto získaný polyester vykazuje číselnú priemernú molekulovú hmotnosť 4500 g/mol, priemernú molekulovú hmotnosť 65500 g/mol (merané GPC oproti polystyrénu ako štandardu) a OH-číslo 57 mg KOH/g ako aj nerovnorodosť Mw/Mn 15.

1.4 Výroba polyesteru V1 obsahujúceho hydroxylové skupiny

Do 4 l kotla z nerezovej ocele, ktorý je vybavený miešadlom, parou vykurovanou kolónou s meraním teploty na hlave a odlučovačom vody, sa vložia nasledovné suroviny:

neopentylglykol	730,3 dielu
trimetylolpropán	537,4 dielu
anhydrid kyseliny ftalovej	890,0 dielu

kyselina adipová
xylén

585,0 dielu
114,3 dielu

Počas 1 hodiny sa zahrieva na teplotu 135 °C, pri ktorej sa pozoruje začiatok destilácie. Pri udržiavaní teploty hlavy kolóny pod 100 °C sa pomaly zahrieva až na maximálnu teplotu produktu 210 °C. Vzniknutá voda sa kontinuálne azeotropne oddestilováva. Po dosiahnutí čísla kyslosti 12 až 14 mg KOH/g a viskozity 6,1 dPa.s (60 % v 1-metoxypopylacetáte, Platte-Kegel viskozimeter pri 23 °C) sa ochladí a pomocou butylacetátu sa upraví na obsah pevných látok 60 %. Získaná polyesterová živica V1 vykazuje viskozitu (merané Platte-Kegel viskozimetrom pri 23 °C) 2,6 dPa.s a priemernú číselnú molekulovú hmotnosť 2050 ako aj priemernú molekulovú hmotnosť 9100 (stanovené gélovou permeačnou chromatografiou oproti polystyrénu ako štandardu). Nerovnorodosť Mw/Mn je 5 a OH-číslo 146 mg KOH/g.

1.5 Výroba polyesteru V2 obsahujúceho hydroxylové skupiny

Do 4 l kotla z nerezovej ocele, ktorý je vybavený miešadlom, parou vykurovanou kolónou s meraním teploty na hlave a odlučovačom vody, sa vložia nasledovné suroviny:

992,8 dielu	trimetylolpropánu
365,8 dielu	kyseliny izononánovej
282,9 dielu	kyseliny benzoovej
528,1 dielu	anhydridu kyseliny hexahydroftalovej
589,8 dielu	kyseliny cyklohexándikarboxylovej
115 dielov	xylénu

Zložky sa premiešajú a pomaly sa roztavia pod inertným plynom. Pri 140 °C prebieha destilácia. Potom sa počas 5 až 7 hodín po udržiavaní teploty hlavy kolóny na maximálne 100 °C zahrieva na 220 °C. Kondenzuje sa na spodné číslo kyslosti 15 mg KOH/g, viskozita je potom asi 8,5 dPa.s (merané 55 % v butylacetáte, Platte-Kegel viskozimeter pri 23 °C). Po dosiahnutí čísla kyslosti sa živica vypustí ako tavenina. Spracovateľné roztoky živice sa vyrobia natavením a rozpustením v požadovanom

rozpúšťadle. Viskozita je v xyléne pri obsahu tuhých látok 55 % 9,1 dPa.s (Platte-Kegel viskozimeter pri 23 °C). Takto získaný polyester V2 vykazuje číselnú priemernú molekulovú hmotnosť 2250, priemernú molekulovú hmotnosť 247000 (merané gélovou permeačnou chromatografiou voči polystyrénu ako štandardu). Nerovnorodosť M_w/M_n je 110, OH-číslo 111 mg KOH/g.

1.6 Výroba polyesteru V3 obsahujúceho hydroxylové skupiny

Do 4 l kotla z nerezovej ocele, ktorý je vybavený miešadlom, parou vykurovanou kolónou s meraním teploty na hlave a odlučovačom vody, sa vložia nasledovné suroviny:

1006,1 dielu	neopentylglykolu
356,3 dielu	trimetylolpropánu
1763,4 dielu	kyseliny adipovej
0,675 dielu	dibutylcínoxidu
112,5 dielu	xylénu

Zložky sa premiešajú a pomaly sa roztavia pod inertným plynom. Pri 135 °C prebieha destilácia. Potom sa počas 5 až 7 hodín po udržiavaní teploty hlavy kolóny na maximálne 100 °C zahrieva na 220 °C. Kondenzuje sa na spodné číslo kyslosti pod 16 mg KOH/g, viskozita je potom asi 8,5 dPa.s (merané 60 % v xyléne, Platte-Kegel viskozimeter pri 23 °C). Po dosiahnutí požadovanej hodnoty sa ochladí, xylénom rozpustí na teoretický obsah tuhých látok 90 % a butylacetátom zriedi na obsah tuhých látok teor. 65 %. Viskozita roztoku živice je 17,8 dPa.s (Platte-Kegel viskozimeter pri 23 °C), číslo kyslosti leží pri 15,5 mg KOH/g. Takto získaný polyester V3 vykazuje číselnú priemernú molekulovú hmotnosť 3294, priemernú molekulovú hmotnosť 260000 (merané gélovou permeačnou chromatografiou oproti polystyrénu ako štandardu). Nerovnorodosť M_w/M_n je 79, OH-číslo 75 mg KOH/g.

1.7 Výroba polyesteru obsahujúceho hydroxylové skupiny

Do 4 l kotla z nerezovej ocele, ktorý je vybavený miešadlom, parou vykurovanou kolónou s meraním teploty na hlave a odlučovačom vody, sa vložia nasledovné suroviny:

188,0 dielu	trimetylolpropánu
829,0 dielu	neopentylglykolu
1443,0 dielu	anhydridu kyseliny hexahydroftalovej
96,0 dielu	xylénu

Okrem toho sa k zmesi pridá 0,05 % vzťahnuté na obsah tuhých surovín zinkového katalyzátora (hydratovaný monobutylcín-oxid, obchodný názov Fascat 4100 od Atomchem Holandsko). Potom sa počas 5 až 7 hodín pri udržiavaní teploty hlavy kolóny maximálne 100 °C zahrieva na 220 °C. Kondenzuje sa na spodné číslo kyslosti pod 10 mg KOH/g, viskozita je potom asi 14,5 dPa.s (merané 60 % v xyléne). Po dosiahnutí čísla kyslosti sa živica xylénom rozpustí na teoretický obsah tuhých látok 90 % a butylacetátom na obsah tuhých látok teor. 65 %. Roztok polyesterovej živice vykazuje v 60 % riedení butylacetátom viskozitu 8,8 dPa.s (ICI Platte-Kegel viskozimeter pri 23 °C) ako aj číslo kyslosti 8,0 mg KOH/g (vzťahnuté na tuhé látky).

Takto získaný polyester vykazuje číselnú priemernú molekulovú hmotnosť 3250, priemernú molekulovú hmotnosť 61000 (merané GPC oproti polystyrénu ako štandardu) a OH-číslo 46 mg KOH/g ako aj nerovnorodosť Mw/Mn 19.

2.1 Roztok 1 acetobutyrátu celulózy

Použije sa roztok acetobutyrátu celulózy s obsahom 15 % CAB a 85 % butylacetátu. Použitý acetobutyrát celulózy vykazuje obsah acetyl skupín 13 až 16 %, obsah butyrylskupín 36 až 42 %, obsah hydroxylových skupín 1 až 2 % ako aj priemernú molekulovú hmotnosť asi 40000.

2.2 Roztok 2 acetobutyrátu celulózy

Použitý roztok 2 acetobutyrátu celulózy vykazuje obsah acetobutyrátu celulózy 15 % a obsah butylacetátu 85 %. Acetobutyrát celulózy vykazuje obsah 2,5 až 4 % acetyl skupín, obsah butyrylskupín 36 až 42 % a obsah hydroxylových skupín 1 až 2 %. Priemerná molekulová hmotnosť je asi 40000.

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

Výroba potahovacieho činidla podľa vynálezu sa uskutočňuje bežnými metódami, pri ktorých sa najprv vosková zrazenina vopred rozmieša až sa zbaví zväzočkov vlákien. Za rýchleho miešania sa potom pridá roztok acetobutyrátu celulózy. Potom sa pridajú ostatné zložky okrem alumíniového pigmentu a rozpúšťadla. Alumíniový pigment sa najprv rozhnetie s 5 dielmi butylacetátu a toto cesto sa pridá k ostatným zložkám za miešania. Potom sa ešte pridá zvyšok rozpúšťadla. Zloženie základného laku 1 až 4 a V1 až V5 sa uvádza v tabuľke 1. Nanosenie základného laku sa uskutoční na tabuli plechu s veľkosťou 40 x 60 cm. Ako podklad slúži obchodne dostupné plnidlo (obchodný produkt Glasurit Crundfüller EP AC 01-1492 firmy Glasurit GmbH, Münster s epoxi-funkčným spojivom a aminofunkčným tvrdidlom). Plnivo sa potom nanáša postrekom a po 10 minútovom odvetraní sa potom suší 20 min pri 80 °C. Hrúbka suchej vrstvy plnidla je 50 až 80 µm. Potom sa nanese základný lak pomocou nástreku, keď sa po 1. nástreku a po 5 min odvetrania nanese 2. postrek. Po 20 min odvetrania sa tiež nanese číry lak.

Ako číry lak sa použije obchodne dostupný číry lak Glasurit AF 23-0185 firmy Glasurit GmbH na báze polyakrylátu (obdobne ako Macrynal^R SM 513 firmy Hoechst AG), zmiešaný v pomere 2:1 s tvrdidlom SC 29-0173 firmy Glasurit GmbH na izokyanátovej báze (zmes trimerizovaných, izokyanátu obsahujúceho izokyanátové skupiny na báze hexametyléndiizokyanátu a izofoforóndiizokyanátu). Aplikácia číreho laku sa uskutočňuje pomocou nástreku, v ktorom sa uskutoční postrek a po odvetraní po 2 min druhý

postrek. Po 10 min odvetrávania pri teplote okolia sa potom suší 30 min pri 60 °C. Hrúbka základnej vrstvy je 20 až 25 µm.

Výsledky skúšok povrstvenia sú zhrnuté v tabuľke 2.

Tabuľka 1

Zloženie potahovacieho činidla 1 až 3 a V1 až V5

	1	2	3	4	V1	V2	V3	V4	V5
CAB 1 ¹⁾	27,-	33,-	27,-	27,-	27,-	27,-	-	27,-	27,-
CAB 2 ²⁾	6,-	-	6,-	6,-	6,-	6,-	33,-	6,-	6,-
zráž. vos. 1 ³⁾	27,-	27,-	27,-	27,-	27,-	27,-	27,-	27,-	27,-
Polyester 1.1	13,-	13,-	-	-	-	-	-	-	-
1.2	-	-	13,-	-	-	-	-	-	-
1.3	-	-	-	13,-	-	-	-	-	-
1.4	-	-	-	-	13,-	-	13,-	-	-
1.5	-	-	-	-	-	13,-	-	-	-
1.6	-	-	-	-	-	-	-	13,-	-
1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	13,-
Melamin ⁴⁾	3,-	3,-	3,-	3,-	3,-	3,-	3,-	3,-	3,-
Al-Pigment ⁵⁾	5,-	5,-	5,-	5,-	5,-	5,-	5,-	5,-	5,-
Xylol	9,-	9,-	9,-	9,-	9,-	9,-	9,-	9,-	9,-
Butylacetát 98 %	7,-	5,5	7,-	7,-	7,-	7,-	7,-	7,-	7,-
Butylglykolacetát	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
roztok silik. oleja ⁷⁾	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
DABCO roztok ⁸⁾	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-
riedenie ⁶⁾	25,-	25,-	25,-	25,-	25,-	25,-	25,-	25,-	25,-

1) roztok 1 acetobutyrátu celulózy (viď vyššie)

2) roztok 2 acetobutyrátu celulózy (viď vyššie)

3) Zrážanie vosku

Uskutoční sa zrážanie vosku, pričom sa 44 dielov xylénu zahrieva na 80 až 100 °C. Potom sa pridá 6 dielov obchodne dostupného etylvinylacetátového kopolyméru (obchodný produkt EVA 1-Wachs BASF^R firmy BASF AG, Ludwigshafen; polyetylénový vosk na báze kopolyméru etylén/vinylacetát s teplotou topenia 87 až

92 °C, Höpplerová tvrdosť pri 23 °C 110 až 140 bar a mólovou hmotnosťou asi 6500 g/mol) a výsledný roztok sa mieša tak dlho, až vznikne číry roztok. Potom sa pridá 50 dielov butylacetátu 98 a roztok sa nechá vychladnúť.

- 4) Obchodne dostupná melamínová živica s obsahom tuhých látok 55 %, rozpustená v izobutanole a s viskozitou DIN 4 90 až 130 s a izobutanol ako éterifikovaný alkohol (obchodný produkt Maprenal MF 650 firmy Hoechst AG).
- 5) Obchodne dostupný alumíniový pigment (Non-Leafing-Typ) s obsahom lakového benzínu 18 % a aromatických rozpúšťadiel 20 % a priemernou veľkosťou častíc 9 mikrometrov (obchodný produkt Sparkle Silver 7005 AR firmy Silberline Ltd., Schottland).
- 6) Použije sa bežné lakové riedidlo, ktoré pozostáva z 20 % xylénu, 5 % butylglykolacetátu, 60 % butylacetátu 98 a 15 % 1-metoxypopylacetátu-2.
- 7) Roztok 1 dielu obchodne dostupného silikónového oleja (obchodne dostupný produkt Baysilone^R OL44 firmy Bayer AG) v 99 dieloch xylénu.
- 8) Roztok 10 dielov diazabicyklooktánu (DABCO) v 45 dieloch butylacetátu a 45 dieloch butanolu.

Tabuľka 2

Charakteristické hodnoty potahovacieho činidla
a výsledky skúšok výsledného povrstvenia.

	1	2	3	4	V1	V2	V3	V4	
striekacia viskozita DIN 4 (s)	20	20	20	20	18	19	17	18	20
prilnutie po 7 dňoch 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
vizuálne hodnotenie	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

1) Skúška prilnutia

Skúška prilnutia sa uskutočňuje s vysokotlakovým čističom pri tlaku 80 bar a prietoku 800 l/h. Vzdialenosť dýzy od skúšobnej dosky bola 5 cm. Na skúšku prilnutia sa povrstvené oceľové plechy (viď vyššie) skladovali 7 dní pri teplote miestnosti a sušili sa. Potom sa nožom prereže cez lakovú vrstvu trojuholník s dĺžkou strany 10 cm. Rez sa musí uskutočniť až na substrát. Potom sa strany trojuholníka zaťažia prúdom vysokotlakového čističa vždy na 10 s.

Vyhodnotenie:

Cez trojuholník sa položí štvorcovo strihaná kovová sieťka so vzdialenosťou ôk 1/2" a dĺžkou okraja celkom 6 (144 štvorcov). Každý štvorec, v ktorom dôjde k strate prilnavosti medzi čírym lakom a základným lakom, sa započíta.

2) Meranie farebného tónu sa uskutoční podľa DIN 6174, Normlichtart D s trojuholníkovitým meracím prístrojom MMK 111 firmy Datacolor, Weichenheim, Nemecko. Meranie farebného tónu sa uskutočňuje vždy na zmesi 80 hmotn. dielov potahova-

cieho činidla 1 až 3 ako aj V2 až V5 s 20 hmotn. dielmi poťahovacieho činidla V1. Zmes sa pripraví na postrek na 18 až 20 s času výstupu v DIN-4-pohárikú s vyššie uvedenými riedidlami na lak. Meria sa vždy DC*-hodnota v porovnaní s poťahovacím činidlom V1 (V1 = štandard). Meria sa vždy s jedným uhlom k vertikále 25°, 45°, prípadne 70°.

DC* pozitív: vzorka je v porovnaní so štandardom V1 pestrá
(v tomto prípade modrejšia)

DC* negatív: vzorka je v porovnaní so štandardom V1 nepestrá
(v tomto prípade kovovejšia)

3) Štandard: poťahovacie činidlo V1 (s.o.)

4) Vizualne hodnotenie sa uskutočňuje pri uhloch 25°, 45° a 70° k vertikálam pod neónovou trubicou Osram^R Weiß-Universal.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Poťahovacie činidlo, predovšetkým základný lak, ktorý obsahuje polyester obsahujúci aspoň jednu hydroxylovú skupinu, vyznačujúce sa tým, že
 1. polyester obsahujúci hydroxylové skupiny vykazuje priemernú molekulovú hmotnosť M_w 40000 až 200000 a nerovnorodosť $M_w/M_n > 8$ a
 2. na výrobu polyesteru sa použije najmenej 50 % hmotn. aromatických dikarboxylových kyselín alebo ich esterifikácie schopných derivátov, pričom sa ale maximálne použije 80 % hmotn. anhydridu kyseliny ftalovej a kde údaje hmotn. % sú vždy vzťahované na celkovú hmotnosť kyselinových zložiek použitých na výrobu polyesterov.
2. Poťahovacie činidlo podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúce sa tým, že polyester obsahujúci hydroxylové skupiny vykazuje priemernú molekulovú hmotnosť M_w 50000 až 120000 a/alebo nerovnorodosť $M_w/M_n > 8$ až 200.
3. Poťahovacie činidlo podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúce sa tým, že polyester obsahujúci hydroxylové skupiny obsahuje menej ako 20 % hmotn. cykloalifatických dikarboxylových kyselín vzťahované na celkovú hmotnosť kyselinových zložiek použitých na výrobu polyesteru .
4. Poťahovacie činidlo podľa niektorého z nárokov 1 až 3, vyznačujúce sa tým, že polyester obsahujúci hydroxylové skupiny vykazuje stupeň rozvetvenia 0,6 až 1,2 rozvetvení na 1000 g polyesterovej živice (tuhej).
5. Poťahovacie činidlo podľa niektorého z nárokov 1 až 4, vyznačujúce sa tým, že polyester obsahujúci hydroxylové skupiny vykazuje OH-číslo 20 až 150 mg KOH/g, výhodne 60 až 110 mg KOH/g.

6. Poťahovacie činidlo podľa niektorého z nárokov 1 až 5, vyznačujúce sa tým, že polyester obsahujúci hydroxylové skupiny vykazuje číslo kyslosti 5 až 20 mg KOH/g, výhodne 10 až 15 mg KOH/g a/alebo amínové číslo 0 až 40 mg KOH/g.
7. Poťahovacie činidlo podľa niektorého z nárokov 1 až 6, vyznačujúce sa tým, že obsahuje aspoň jeden ester celulózy.
8. Poťahovacie činidlo podľa nároku 7, vyznačujúce sa tým, že poťahovacie činidlo obsahuje acetobutyrát celulózy s priemernou molekulovou hmotnosťou 100000 až 250000 a obsahom acetylových skupín 12 až 16 % hmotn., obsahom butyrylskupín 35 až 43 % hmotn. a obsahom hydroxylových skupín 1 až 2,5 % hmotn., vždy vzťahnuté na celkovú hmotnosť acetobutyrátu celulózy a/alebo acetobutyrát celulózy s priemernou molekulovou hmotnosťou 100000 až 250000 a obsahom acetylskupín od 1 do 5 % hmotn., obsahom butyrylskupín 48 až 52 % hmotn. a obsahom hydroxylových skupín 1 až 2,5 % hmotn. vždy vzťahnuté na hmotnosť acetobutyrátu celulózy.
9. Spôsob výroby poťahovacieho činidla podľa niektorého z nárokov 1 až 8, vyznačujúci sa tým, že sa spracuje polyester obsahujúci hydroxylové skupiny, prípadne ester celulózy, rozpúšťadlo ako aj prípadne zosieťujúce činidlo, prípadne pigmenty, prípadne plnidlá ako aj prípadne ďalšie pomocné a prídavné látky miešaním a prípadne dispergovaním na poťahovacie činidlo, predovšetkým na základný lak.
10. Spôsob výroby viacvrstvových, ochranných a/alebo dekoratívnych poťahov na povrchu substrátu, pri ktorom
 1. sa naniesie základný lak,
 2. vytvorí sa polymérny film na povrchu zmesi nanesenej v stupni (1),
 3. na takto získanú základnú vrstvu sa naniesie transparentný krycí lak a

4. krycí lak sa vytvrdí spoločne so základnou vrstvou,

vyznačujúci sa tým, že sa ako základný lak v stupni (1) použije potahovacie činidlo podľa niektorého z nárokov 1 až 8.

11. Spôsob výroby podľa nároku 10, vyznačujúci sa tým, že sa krycia vrstva vytvrdzuje spoločne so základnou vrstvou pri teplotách pod 100 °C, výhodne pod 80 °C.

12. Predmet, povrstvený jedno, prípadne viacvrstvovým potahom, vyznačujúci sa tým, že je tvorený aspoň jednou lakovou vrstvou z potahovacieho činidla podľa niektorého z nárokov 1 až 8.

13. Použitie potahovacieho činidla podľa niektorého z nárokov 1 až 8 ako základného laku.

14. Použitie potahovacieho činidla podľa niektorého z nárokov 1 až 8 na opravárenské lakovanie, predovšetkým na opravy lakov automobilových karosérií.