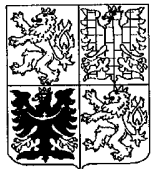


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.12.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.12.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/2172**

(33) Země priority: **AT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.09.2001**
(Věstník č. 9/2001)

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4859

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 75/00

C 08 G 81/00

/(C 08 L 75/00, C 08 L 63:00, C 08 L 67:00,
C 08 L 79:00)

(71) Přihlašovatel:

SOLUTIA AUSTRIA GMBH, Werndorf, AT;

(72) Původce:

Dworak Gert, Graz, AT;

Staritzbichler Werner, Graz, AT;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Vodné prostředky pro vytváření povlaků, způsob
jejich výroby a jejich použití**

(57) Anotace:

Prostředek pro vytváření povlaků, obzvláště k výrobě plničů pro automobilový průmysl, obsahující kondenzační produkt A z pryskyřice A1 obsahující karboxylové skupiny a pryskyřice A2 obsahující hyfroxyllové skupiny a tužidlo C, které nabývá účinnosti teprve při vyšších teplotách nejméně 80 °C, které obsahuje ve vodě nerozpustný blokovaný isokyanát C1 a hydrofilně modifikovaný isokyanát C2.

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
100 00 PRAHA 2, Hájkova 2

Vodné prostředky pro vytváření povlaků, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká vodných prostředků pro vytváření povlaků, které jsou především vhodné k vytváření povlaků na automobilových dílech. Takto povlakované díly, obzvláště takové, u nichž se zde popsaný prostředek pro vytváření povlaků použije jako plnicí vrstva, se vyznačují vysokou odolností proti průrazu kamínkem.

Dosavadní stav techniky

V DE-A 39 18 510 se popisují konvenční vypalovací plniče (na bázi polyesterů a blokových isokyanátů rozpuštěných v organických rozpouštědlech. Existuje požadavek vytvořit rovnocenné povlaky s vodnými systémy.

V EP-A 0 249 727 se popisují vodné plniče - prostředky pro vytváření povlaků na bázi epoxidových pryskyřic modifikovaných kyselinou fosforečnou, vodou ředitelných polyesterů, jaké jsou známy z AT-B 328 587 a vodou ředitelných melaminových pryskyřic. DE-A 40 00 748 se týká vodných plničů - prostředků pro vytváření povlaků z vodou ředitelných polyurethanových pryskyřic obsahujících hydroxylové skupiny, které ještě mohou případně obsahovat přimísená jiná pojiva, a vodné aminové pryskyřice jako tvrdidlo. Směsi sestávající z vodou ředitelných polyurethanových pryskyřic, vodou ředitelných polyesterů modifikovaných epoxidovými pryskyřicemi

a případně vodou ředitelných aminoplastových pryskyřic jsou známé z DE-A 38 13 866. Jiné vodné plniče - prostředky pro vytváření povlaků na bázi polyesterů obsahujících karboxylové skupiny nebo akrylové kopolymery a ve vodě rozpustné blokované isokyanátové prepolymery, případně v kombinaci s vodou ředitelnými aminovými pryskyřicemi se popisují v DE-A 38 05 629. V EP 0 594 685 se popisuje použití kondenzačních produktů polyurethanových pryskyřic obsahujících karboxylové skupiny a polyesterových pryskyřic, obsahujících hydroxylové skupiny a případně modifikovaných urethany spolu s ve vodě nerozpustnými blokovanými isokyanáty k výrobě vypalovacích laků. Zlepšení této formulace s nižší citlivostí proti tak zvanému přepálení jsou známé z EP-A 548 873, přičemž zlepšení se dosáhne přidavkem ve vodě rozpustné aminové pryskyřice jako zesíťujícího prostředku.

Všechny tyto známé systémy vyžadují zlepšení především z hlediska lesku a odolnosti proti průrazu kamínkem (obzvláště při nízkých teplotách).

Podstata vynálezu

Nyní bylo objeveno, že použitím kombinace ve vodě nerozpustných blokovaných isokyanátů a ve vodě rozpustných nebo ve vodě dispergovatelných (dále společně označovaných jako "hydrofilní" nebo "hydrofylizovatelné") blokovaných isokyanátů spolu s kondenzačními produkty pryskyřic obsahujících hydroxylové skupiny a karboxylové skupiny jsou dostupné prostředky pro vytváření povlaků, které oproti známým systémům vykazují po vypálení lepší lesk a zlepšenou odolnost proti průrazu kamínkem i při nízkých teplotách.

Předmětem vynálezu je proto prostředek pro vytváření povlaků, obsahující

- kondenzační produkt A z pryskyřice A1 obsahující karboxylové skupiny a pryskyřice A2 obsahující hydroxylové skupiny, přičemž A1 má s výhodou kyselinové číslo 100 až 230 mg/g, obzvláště 120 až 160 mg/g, a A2 má s výhodou hydroxylové číslo od 50 do 500 mg/g, obzvláště od 60 do 350 mg/g,
- tužidlo C, které nabývá účinnosti teprve při vyšších teplotách nejméně 80 °C, které obsahuje ve vodě nerozpustný blokovaný isokyanát C1 a hydrofilní blokovaný isokyanát C2, přičemž nejméně 20 % hmoty tužidla C musí být ve vodě nerozpustné.

Jako ve vodě nerozpustné se označují takové blokované isokyanáty, u nichž je při dosažení rovnováhy při teplotě 20 °C v množství vody, jejíž hmotnost činí desetinásobek blokovaného isokyanátu rozpuštěno ve vodné fázi méně než 5 % použité hmotnosti blokovaného isokyanátu. Jako ve vodě rozpustné nebo ve vodě dispergovatelné se označují takové blokované isokyanáty, u nichž je při dosažení rovnováhy v množství vody, jejíž hmotnost činí desetinásobek blokovaného isokyanátu není rozpuštěno nebo dispergováno ve vodné fázi méně než 5 % použité hmotnosti blokovaného isokyanátu.

Kyselinové číslo je podle DIN 53 402 definováno jako podíl takové hmotnosti m_{KOH} hydroxidu draselného, která je potřebná k neutralizaci zkoumaného vzorku a hmotnosti m_3 tohoto vzorku (hmotnost pevné látky ve vzorku v případě roztoků nebo disperzí); její obvyklou jednotkou je "mg/g".

Hydroxylové číslo je podle DIN 53 240 definováno jako podíl takové hmotnosti m_{KOH} hydroxidu draselného, která má přesně tolik hydroxylových skupin jako zkoumaný vzorek a hmotnosti m_3 tohoto vzorku (hmotnost pevné látky ve vzorku v případě roztoků nebo disperzí); její obvyklou jednotkou je "mg/g".

Dříve označované "číslo limitní viskozity", podle DIN 1342, část 2.4 nazývaná jako "Staudingerův index" J_g je limitní hodnotou Staudingerovy funkce J_v při klesající koncentraci a smykovém napětí, přičemž J_v je relativní změna viskozity vztažená na hmotnostní koncentraci $\beta_B = m_B/V$ rozpuštěné látky B (při hmotnosti M_B látky v objemu V roztoku), tedy $J_v = (\eta_{a_r} - 1)/\beta_B$. Přitom znamená $\eta_{a_r} - 1$ relativní změnu viskozity podle $\eta_{a_r} - 1 = (\eta_a - \eta_{a_s})/\eta_{a_s}$. Relativní viskozita η_{a_r} je podíl viskozity η_a zkoumaného roztoku a viskozity η_{a_s} čistého rozpouštědla. (Fyzikální význam Staudingerova indexu je specifický hydrodynamický objem solvativovaného polymerního klubka při nekonečném zředění za klidového stavu). Jednotka používaná obvykle pro J je "cm³/g", dříve často "dl/g".

Kondenzační produkt A má s výhodou kyselinové číslo od 25 do 75 mg/g, obzvláště 30 až 50 mg/g. Jeho Staudingerův index ("číslo limitní viskozity") činí obvykle 10 až 20 cm³/g, obzvláště 12 až 19 cm³/g a obzvláště výhodně 13 až 18 cm³/g. K jeho výrobě se použijí komponenty A1 a A2 s výhodou ve hmotnostním poměru 10 k 90 až 80 ku 20, obzvláště 15 ku 85 až 40 ku 60.

Pryskyřice A1 s karboxylovými skupinami se s výhodou vybere ze skupiny polyesterových pryskyřic A11, polyurethanových pryskyřic A12, tak zvaných maleinátových

olejů A13, z mastných kyselin a směsí mastných kyselin A14 roubovaných nenasycenými karboxylovými skupinami a rovněž z akrylátových pryskyřic A15. Výhodné kyselinové číslo pryskyřice A1 je 100 až 230 mg/g, obzvláště 70 až 160 mg/g. Její Staudingerův index, měřený v dimethylformamidu jako rozpouštědlo při teplotě 20 °C činí obecně asi 4,0 až 12 cm³/g, s výhodou 7 až 11 cm³/g.

Vhodné polyesterové pryskyřice A11 je možné vyrábět známým způsobem z polyolů A111 a polykarboxylových kyselin A112, přičemž část látkového množství polyolů a polykarboxylových kyselin může být také nahrazena hydroxykarboxylovými kyselinami A113 s výhodou v množství až do 25 %. Vhodnou volbou druhu a množství eduktu A111 a A112 se zajistí, aby výsledný polyester měl dostatečný počet kyselinových skupin, odpovídající výše uvedenému kyselinovému číslu. Polyoly A111 se s výhodou volí ze skupiny alifatických a cykloalifatických alkoholů se 2 až 10 uhlíkovými atomy a v průměru s nejméně dvěma hydroxylovými skupinami na molekulu, obzvláště vhodné jsou glykol, 1,2- a 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, neopentylglykol, di- a triethylenglykol, di- a tripropylenglykol, glycerin, trimethylolpropan a trimethylolethan. Vhodnými polykarboxylovými kyselinami A112 jsou alifatické, cykloalifatické a aromatické polykarboxylové kyseliny jako kyselina adipová, kyselina jantarová, kyselina cyklohexandikarboxylová, kyselina ftalová, kyselina iso- a tereftalová, kyselina trimelitová, kyselina benzo-fenontetrakarboxylová. Přitom je možné použít také sloučeniny, které obsahují jak karboxylové skupiny tak i skupiny sulfonových kyselin, jako příkladně kyselina sulfoisofthalová.

Vhodné polyurethanové pryskyřice A12 je možné vyrobit

reakcí alifatických polyolů A121, které jsou definovány jako A111, hydroxyalkankarboxylových kyselin A122 s nejméně jednou, s výhodou se dvěma hydroxylovými skupinami a jednou karboxylovou skupinou, která je ve srovnání s kyselinou adipovou za reakčních podmínek méně reaktivní, s výhodou se použijí dihydroxymonokarboxylové kyseliny vybrané ze skupiny kyselina dimethylolactová, kyselina dimethylolmásečná a kyselina dimethylolpropionová, oligomerní nebo polymerní sloučeniny A125 v průměru s nejméně dvěma hydroxylovými skupinami v molekule, které se mohou vybrat ze skupiny polyetherpolyolů A1251, polyesterpolyolů A1252, polykarbonátpolyolů A1253, nasycených a nenasycených dihydroxyalifátů A1254, které je možné získat oligomerací nebo polymerací di-enů se 4 až 12 uhlíkovými atomy, obzvláště butadien, isopren a dimethylbutadien a následnou funkcionalizací známým způsobem, a rovněž vícefunkčních isokyanátů A123, vybraných s výhodou z aromatických, cykloalifatických a rovněž lineárních a rozvětvených alifatických difunkčních isokyanátů jako je toluylendiisokyanát, bis(4-isokyanátofenyl)-methan, tetramethylxylylendiisokyanát, isofofordiisokyanát, bis(4-iso- kyanátocyklohexal)methan, hexamethylendiisokyanát a 1,6-diisokyanáto-3,3,5- a -3,5,5-trimethylhexan.

Obzvláště výhodné jsou takové polyurethanové pryskyřice A12, které se získají reakcí směsi jednoho nebo několika polyolů A121 s hydroxyalkankarboxylovou kyselinou A122 a nejméně jednoho vícefunkčního isokyanátu A123, který je nejméně částečně, obvykle více jak 20 %, s výhodou více jak 35 % a obzvláště výhodně až z 50 % blokován monohydroxysloučeninou A124 vybranou ze skupiny vybranou z polyalkylenglykol-monoalkyletherů HO-(R-O)-R, přičemž R je lineární nebo rozvětvený alkylenový zbytek se 2 až 6, s výhodou

se 2 až 4 uhlíkovými atomy a R je alkylová skupina s 1 až 8, s výhodou se 2 až 6 uhlíkovými atomy a oximy alifatických ketonů se 3 až 9 uhlíkovými atomy. Stupeň blokace se zde uvádí jako podíl blokovaných isokyanátových skupin, vztaženo na celkový počet isokyanátových skupin (blokovaných i neblokovaných), přítomných v isokyanátu A123. Dále je výhodné vyrábět polyurethanovou pryskyřici A12 tak, že se nechá reagovat směs vícefunkčního isokyanátu a vícefunkčního isokyanátu blokovaného výše popsáním způsobem s hydroxyalkankarboxylovou kyselinou A122 a s polyoly A121 a A125, přičemž poměry mísení se volí tak, aby v každé molekule polyurethanu A12 byla v průměru jedna nebo více než jedna koncová blokovaná isokyanátová skupina.

Jako "maleinátový olej" A13 se označují reakční produkty (vysychajících) olejů A131 a olefinicky nenasyčených karboxylových kyselin A132, obzvláště dikarboxylových kyselin. Jako oleje A131 se použijí s výhodou vysychající a polovysychající oleje jako lněný olej, talový olej, řepkový olej, slunečnicový olej a olej ze semen bavlny, s jodovým číslem asi 100 až asi 180. Nenasycené karboxylové kyseliny A132 se volí tak, aby se za obvyklých podmínek radikálově (po přidavku iniciátorů nebo po zahřátí) roubovaly na předložené oleje s výtěžkem (podíl nenasyčených karboxylových kyselin spojený po reakci s oleji, vztaženo na množství použité k reakci) více jak 50 %. Obzvláště vhodná je kyselina maleinová ve formě jejího anhydridu, dále anhydrid kyseliny tetrahydroftalové, kyselina akrylová a metakrylová a rovněž kyseliny citrakonová, mesakonová a itakonová.

Rovněž vhodnými pryskyřicemi A14 jsou mastné kyseliny nebo směsi mastných kyselin A141 roubované nenasyčenými kyselinami uvedenými pod A132, přičemž mastné kyseliny nebo

směsi mastných kyselin A141 jsou v technické měřítku dostupné zmýdlením tuků. Vhodné mastné kyseliny mají v molekule nejméně jednu olefinicky nenasycenou dvojnou vazbu, patří k nim příkladně kyselina olejová, kyselina linolová a linolenová, kyselina ricinolejová a kyselina eladinová a rovněž technické směsi těchto uvedených kyselin.

Dalšími vhodnými pryskyřicemi A15 jsou kyselé akrylátové pryskyřice dostupné kopolymerací olefinicky nenasycených karboxylových kyselin A151 a dalších vinylových nebo akrylových monomerů A152. Karboxylové kyseliny jsou již uvedeny pod A132, dále ještě rovněž kyselina vinyloctová, krotonová a kyselina isokrotonová a poloestery olefinicky nenasycených dikarboxylových kyselin jako příkladně mono- methylmaleinát a monomethylfumarát. Vhodnými monomery A152 jsou alkylestery kyseliny akrylové a metakrylové s výhodou s 1 až 8 uhlíkovými atomy v alkylové skupině, (met)akrylo- nitril, hydroxyalkyl(met)akryláty se 2 až 6 uhlíkovými atomy v alkylové skupině, styren, vinyltoluen, a rovněž vinylestery alifatických lineárních a rozvětvených karboxylových kyselin se 2 až 15 uhlíkovými atomy, obzvláště vinylacetáty a vinylestery směsi rozvětvených alifatických karboxylových kyselin v průměru s 9 až 11 uhlíkovými atomy.

Výhodná je rovněž kopolymerace monomerů uvedených pod A151 a A152 v přítomnosti takových sloučenin A153, které reagují s nenasycenými karboxylovými kyselinami za adice a tvorby karboxy- nebo hydroxy- funkčních kopolymerovatelných sloučenin. Takovými sloučeninami jsou příkladně laktony A1531, které s karboxylovými kyselinami A151 reagují za otevření kruhu na karboxyfunkční nenasycené sloučeniny a epoxidy A1532, obzvláště glycidylestery nasycených alifa-

tických kyselin rozvětvených v α -poloze s 5 až 12 uhlíkovými atomy jako je kyselina neodekanová nebo neopentanová, které reagují adicí s kyselinami A151 na kopolymerovatelné sloučeniny s jednou hydroxylovou skupinou. Přitom se odměří takové množství použitých sloučenin, aby bylo dosaženo požadované kyselinové číslo. Předloží-li se tato sloučenina A153 a polymerace se vede tak, aby se tato sloučenina použila jako (jediné) rozpouštědlo, pak se získá akrylová pryskyřice neobsahující rozpouštědlo.

Jako pryskyřice A2 obsahující hydroxylové skupiny jsou vhodné obzvláště polyestery A21, akrylové pryskyřice A22, polyurethanové pryskyřice A23 a rovněž epoxidové pryskyřice A24. Hydroxylové číslo pryskyřice A2 činí obecně asi 50 až 500 mg/g, s výhodou asi 60 až 350 mg/g, a obzvláště výhodně 70 až 300 mg/g. Jejich Staudingerův index, měřený při teplotě 20 °C v dimethylformamidu jako rozpouštědlo činí s výhodou 8 až 13 cm³/g, obzvláště 9,5 až 12 cm³/g.

Polyestery A21 se vyrábí stejně jako komponenty A11 polykondenzací; Pouze se zde druh a množství eduktů musí volit tak, aby vznikl přebytek hydroxylových skupin oproti kyselinovým skupinám, protože kondenzační produkt musí vykazovat výše uvedené hydroxylové číslo. To se může dosáhnout tak, že se použijí vícesytné alkoholy v průměru s nejméně dvěma, s výhodou s nejméně 2,1 hydroxylovými skupinami v molekule s dikarboxylovými kyselinami nebo směsí poly- a monokarboxylových kyselin v průměru s maximálně dvěma, s výhodou 1,5 až 1,95 kyselinových skupin v molekule. Další možností je použít odpovídající přebytek hydroxylové složky (polyolu) A211 oproti kyselině A212. Polyoly A211 a vícefunkční kyseliny A212, které reagují polykondenzační reakcí za vzniku polyesterů A21 obsahujících

hydroxylové skupiny se volí ze stejných skupin jako jako polyoly A111 a kyseliny A112. Rovněž je možné nahradit část polyolů a kyselin hydroxykyselinami. Přitom je nutné snažit se o to, aby kyselinové číslo složky A2 nepřekročilo 20 mg/g, s výhodou aby bylo pod 18 mg/g. Kyselinové číslo je možné příkladně snížit takovým způsobem, že se hotový kondenzovaný polyester A21 nechá doreagovat s malým množstvím jednosytného alifatického alkoholu A114 za podmínek esterifikace. Přitom se množství alkoholů A114 volí tak, že sice kyselinové číslo poklesne pod mezní hodnotu, Staudingerův index však neklesne pod jmenovanou spodní hranici. Vhodnými alifatickými alkoholy jsou příkladně n-hexanol, 2-ethylhexanol, isodecylalkohol a tridecylalkohol.

Akrylové pryskyřice A22 jsou přístupné obvykle radikálově iniciovanou kopolymerací akrylových monomerů A221 obsahujících hydroxylové skupiny s jinými vinylovými nebo akrylovými monomery A222 neobsahujícími tuto funkcionalitu. Příklady monomerů A221 jsou estery kyseliny akrylové a metakrylové s alifatickými polyoly, obzvláště dioly se 2 až 10 uhlíkovými atomy, jako je hydroxyethyl- a hydroxypropyl(met)akrylát. Příklady monomerů A222 jsou alkylestery kyseliny (met)akrylové s 1 až 10 uhlíkovými atomy v alkylové skupině methyl-, ethyl-, n-butyl- a 2-ethylhexyl(met)akrylát, (met)akrylonitril, styren, vinyltoluen, vinylestery alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 10 uhlíkovými atomy jako vinylacetát a vinylpropionát. Výhodné jsou také takové akrylové pryskyřice, které se jako obvykle nevyrábějí v roztoku ale polymerací ve hmotě, přičemž se předloží kapalná cyklická sloučenina (viz výše, A153), která při polymerační reakci funguje jako rozpouštědlo a která otevřením kruhu po reakci tvoří s jedním z použitých monomerů kopolymerovatelnou sloučeninu. Příklady tako-

vých sloučenin jsou glycidylestery alifatických monokarboxylových kyselin rozvětvených v α -poloze, obzvláště obchodně dodávaných kyselin nebo směsí kyselin jako kyselina neopentanová nebo neodekanová, dále laktony jako *epsilon*-kaprolakton nebo *delta*-valerolakton. Pokud se použijí tyto glycidylestery, pak je potřebné při polymeraci použít nejméně jeden podíl komonomeru obsahujícího kyselinové skupiny ekvimolekulární k látkovému množství epoxidových skupin, jako kyselina /met)akrylová. Laktony se mohou za otevření kruhu použít jak s komonomery obsahujícími hydroxylové skupiny tak i s komonomery obsahujícími kyselinové skupiny.

Polyurethanové pryskyřice obsahující hydroxylové skupiny A23 jsou dostupné známým způsobem adicí oligomerních nebo polymerních polyolů A231, vybraných z polyesterpolyolů, polyetherpolyolů, polykarbonátpolyolů a polyolefinpolyolů, případně nízkomolekulárních alifatických diolů nebo polyolů A233 se 2 až 12 uhlíkovými atomy, jako příkladně ethylenglykol, 1,2- a 1,3-propylenglykol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, di- a tri-ethylen- případně propylenglykol, neopentylglykol, trimethylolpropan, pentaerythrit, a vícefunkčních isokyanátů A232, přičemž posledně jmenované se použijí při stechiometrickém nedostatku tak, aby počet hydroxylových skupin v reakční směsi byl vyšší než počet isokyanátových skupin. Vhodnými polyoly jsou obzvláště oligomerní a polymerní dihydroxysloučeniny se středním číselným průměrem molekulové hmotnosti M_n asi 200 až 10000 g/mol. Polyadící s vícefunkčními, obzvláště difunkčními isokyanáty se dosáhne požadovaných hodnot Staudingerova indexu nejméně 8 cm³/g, s výhodou nejméně 9,5 cm³/g.

Epoxidové pryskyřice A24, které jsou dostupné reakcí epichlorhydrinu s alifatickými nebo aromatickými dioly nebo

polyoly, obzvláště bisfenol A, bisfenol F, resorcin, novolaky nebo oligomerní polyoxyalkylenglykoly se 2 až 4 uhlíkovými atomy, s výhodou se 3 uhlíkovými atomy v alkyle-nové skupině, obsahují podle epichlorhydrinových molekul nejméně jednu hydroxylovou skupinu. Místo reakce epichlorhydrinu s dioly je možné vhodné epoxidové pryskyřice vyrobit také tak zvanou reakcí Advancement z diglycidyletherů diolů (jako výše uvedených) nebo diglycidylesterů dvoubázických organických kyselin s uvedenými dioly. Mohou se zde použít všechny známé epoxidové pryskyřice, pokud vyhovují podmínce hydroxylového čísla.

Tužidlo C obsahuje kombinaci ve vodě nerozpustných blokových isokyanátů C1 a a hydrofilních blokových isokyanátů C2. S výhodou činí hmotnostní podíl složky C1 20 až 90 %, obzvláště výhodně 25 až 70 %, vztaženo na celkovou hmotnost tužidla. Hmotnostní podíl hydrofilního blokového isokyanátu C2 činí s výhodou 10 až 80 %, obzvláště 15 až 45 %.

Blokové isokyanáty C1 jsou dostupné reakcí vícefunkčních aromatických, alifatických nebo směsných aromaticko-alifatických isokyanátů s monofunkčními sloučeninami reaktivními vůči isokyanátům a označenými jako blokační prostředky, přičemž tyto reakční produkty se při zvýšené teplotě, to znamená nad 100 °C, s výhodou již nad 100 °C a v určitých případech již 80 °C znovu rozkládají na jejich edukty, isokyanát a blokační prostředek. Při procesu vytvrzování se blokační prostředek uvolňuje a může se z dosud ne zcela vytvrzeného lakového filmu odpařit. Výhodné jsou blokové isokyanáty, které jsou známým způsobem dostupné z diisokyanátů jako toluylendiisokyanát, isofofondiisokyanát, bis(4-isokyanátofenyl)metan, 1,6-diisokyanátohexan, tetra-

methylyxylylendiisokyanát a rovněž z nich vytvořené allofanáty, biurety nebo uretdiony, a obvyklých blokačních prostředků. Těmi jsou příkladně lineární nebo rozvětvené alifatické alkoholy se 3 až 20 uhlíkovými atomy, s výhodou 2-ethylhexanol; fenoly, jako fenol sám; glykol-monoestery, přičemž glykoly mohou být monomerní nebo oligomerní alkylenglykoly jako glykol sám, 1,2- a 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, di- a triethylenglykol, di- a tripropylen-glykol, a kyseliny se vyberou z alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 10 uhlíkovými atomy, s výhodou kyselina octová; glykolmonoethery, přičemž glykoly odpovídají výše uvedeným a etherifikační složka se vybere z nižších alifatických alkoholů s 1 až 8 uhlíkovými atomy, s výhodou butylglykol; nebo ketoximy z alifatických ketonů se 3 až 10 uhlíkovými atomy, jako příkladně butanonoxim. Obzvláště výhodné je použití 3,5-dimethylpyrazolu jako blokačního prostředku, protože není toxický a také při teplotách 180 °C a výše nežloutne. Blokační prostředky se obvykle volí tak, aby teplota štěpení byla v rozmezí mezi 80 a 180 °C. Obzvláště výhodné jsou blokované isokyanáty na bázi isofofondiisokyanátu a 1,6-diisokyanátohexanu.

Hydrofilní blokované isokyanáty C2, které se mohou používat v menším množství, jsou kromě jiného známé z následujících dokumentů :

V EP-A 0 424 697 se popisují hydrofilní blokované isokyanáty, které jsou dostupné reakcí polyetherpolyolu obsahujícího karboxylové skupiny, diisokyanátu a blokačního prostředku. Tyto isokyanáty se používají k impregnaci vláken a následné výrobě plošných útvarů.

V EP-A 0 524 511 se popisuje způsob výroby vodných

disperzí blokových isokyanátů, při kterém kationické, anionické nebo neionické struktury hydrofilizovaných isokyanátů reagují ve vodné disperzi s blokačními prostředky.

V EP-A 0 576 952 se popisují ve vodě rozpustné případně ve vodě dispergovatelné směsi blokových isokyanátů, které se získají reakcí diisokyanátů, monofunkčního blokačního prostředku pro isokyanáty, hydroxykarboxylové kyseliny, polyolové složky sestávající z dvoj- až šestimocného alkoholu s molekulovou hmotností 62 až 182 g/mol a polyesterdiolové složky s molekulovou hmotností 350 až 950 g/mol.

V EP-A 0 012 348 se popisuje způsob výroby ve vodě dispergovatelných nebo ve vodě rozpustných blokových isokyanátů, přičemž nejméně polovina blokováného vícefunkčního isokyanátu reaguje s aminosulfátem nebo s odpovídající kyselinou.

V EP-A 0 566 953 se popisují ve vodě rozpustné nebo ve vodě dispergovatelné blokové isokyanáty, které je možné vyrobit ze směsi isokyanátů se střední isokyanátovou funkcionalitou 2,5 až 3,5, blokačního prostředku a alifatické monohydroxykarboxylové kyseliny.

V DE-A 44 13 059 se popisují ve vodě rozpustné blokové polyisokyanáty, které obsahují vestavěné aminoskupiny, které se neutralizací kyselinami převádějí ve skupiny amoniových solí a tak způsobují hydrofilitu zesíťujícího prostředku.

V EP-A 0 486 881 se popisuje vodou ředitelný vícefunkční polyisokyanát, který obsahuje volné isokyanátové skupi-

ny. Přítomností těchto skupin se snižuje skladovací stabilita takových prostředků pro vytváření povlaků, které obsahují tyto zesíťující prostředky.

Hydrofilně modifikované (to znamená rozpustné ve vodě nebo dispergovatelné ve vodě) blokové isokyanáty C2 se získají reakcí částečně blokových vícefunkčních isokyanátů s hydrofilizovanými sloučeninami až do úplného nebo téměř úplného spotřebování isokyanátových skupin. Tyto hydrofilizující sloučeniny se vyberou z anionogenních sloučenin jako jsou organické karboxylové, sulfonové nebo fosfonové kyseliny, které obsahují nejméně jednu skupinu reaktivní s isokyanátem, vybranou s výhodou ze skupin hydroxyl-, amino-, hadrazin- a merkapto-, obzvláště bishydroxyalkylkarboxylové kyseliny jako je kyselina dimethylolpropionová, přičemž jejich reakční produkty s isokyanáty se mohou převést přidávkou alkálií na odpovídající anionty, a rovněž z kationogenních sloučenin, obzvláště organických aminů, které obsahují nejméně jednu terciární aminoskupinu a rovněž nejméně jednu z výše uvedených skupin reaktivních s isokyanáty, přičemž se terciární aminoskupina může po reakci s isokyanátem převést přidávkou kyselin na odpovídající amoniový kation. Třetí možností hydrofilizace je reakce částečně blokových isokyanátů s neionickými hydrofilními sloučeninami, obzvláště takovými, které obsahují dostatečný podíl oxyethylenových skupin, které mohou být známým způsobem v příslušné sloučenině obsaženy společně s oxypropylenovými skupinami.

Jako další dodatečná tužicí složka se může použít vodou ředitelná aminoplastová pryskyřice C3 ve hmotnostním podílu až do 20 %, s výhodou 2 až 15 %, obzvláště 4 až 10 %, vztaženo na hmotnost všech tužicích komponent.

Množství aminoplastové pryskyřice C3 a hydrofilního blokového isokyanátu C2 se musí stanovit tak, aby součet hmotnostních podílů všech vodou ředitelných tužicích komponent nepřesáhl 50 %.

Aminoplastová pryskyřice C3 se s výhodou použije v částečně nebo zcela vytvrzené formě. Obzvláště vhodné jsou melaminové pryskyřice jako hexamethoxymethylmelamin etherifikované typy s butanolem nebo se směsí butanolu a methanolu a rovněž odpovídající benzoguanaminové, kaprinoguanaminové a acetoguanaminové pryskyřice.

Pryskyřice A se vyrábějí z polyhydroxylových složek A1 a polykarboxylových složek A2 za podmínek kondenzace, to znamená při teplotě 80 až 180 °C, s výhodou mezi 90 a 170 °C, s výhodou v přítomnosti takových rozpouštědel, které s vodou tvořenou při kondenzaci vytvářejí azeotropické směsi. Obzvláště se teplota volí tak, aby byla asi 10 až 20 °C nad teplotou potřebnou k odštěpení blokačního prostředku isokyanátu. Kondenzace se vede tak, aby pryskyřice A měla kyselinové číslo asi 25 až asi 75 mg/g, Staudingerův index pak činí asi 13,5 až 18 cm³/g, s výhodou 14,5 až 16,5 cm³/g, vždy měřeno v dimethylformamidu jako rozpouštědle při teplotě 20 °C. Po nejméně částečné neutralizaci zbývajících karboxylových skupin (při které se s výhodou neutralizuje 10 až 80 % karboxylových skupin, obzvláště výhodně 25 až 70 %) jsou pryskyřice A dispergovatelné ve vodě. Během kondenzace lze pozorovat, že zpočátku kalná reakční hmota se vyjasňuje a vytváří se homogení fáze.

Přídavek tužidla k pryskyřici A se s výhodou provádí před neutralizací a dispergací.

Hotové formulace disperzí se ještě mohou přizpůsobit předpokládanému způsobu použití obvyklými přísadami jako jsou pigmenty, prostředky proti korozi, prostředky pro zlepšení rozlivu, prostředky proti usazování, látky ke zlepšení přilnavosti a odpěňovací činidla.

K formulaci plničů se k disperzím přidají dále organická nebo anorganická plniva, jako jsou saze, titandioxid, jemnozrnná kyselina křemičitá, silikáty jako kaolin nebo talek, křídý, baryt nebo pigmenty z oxidů železa; jako organická plniva se mohou použít mleté termoplasty jako polyolefiny, polyestery a polyamidy; výhodné jsou také polymery z olefinicky nenasyčených monomerů přístupné emulzní polymerací, obzvláště také zesíťované.

Formulace plničů mohou dále obsahovat obvyklá rozpouštědla, obzvláště rozpouštědla mísitelná s vodou. Výroba těchto plničů se obvykle provádí semletím plniva a pigmentu s částí disperze za přídavku pomocných dispergačních prostředků, odpěňovacích činidel a dalších aditiv ve vhodných dispergačních agregátech jako jsou perlové mlýny. Přitom se velikost částic plniv a pigmentů s výhodou sníží na 15 μm . K těmto přípravkům se konečně přidá zbytek disperze a případně další aditiva odpovídající dosažení požadovaného hmotnostního poměru pigment - pojivo od 0,5 : 1 až do 2,5 : 1. Do hmoty pigmentu se zde započítá také hmota plicí složky.

Hotové přípravky se mohou na substrát nanášet obvyklými způsoby, jako je nanesení válečkem, nastříkání nebo naválcování. Obzvláště výhodné jsou techniky nanášení stříkáním, jako stříkání tlakovým vzduchem, stříkání Airless

nebo tak zvané "ESTA-vysokootáčkové stříkání". Po krátké době odvětrání při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě až do 80 °C se vrstva vypálí při teplotě asi 130 až asi 190 °C. Tloušťka vrstvy po vypálení činí obvykle asi 15 až asi 120 μm , s výhodou mezi 25 až 70 μm .

Kombinace ve vodě nerozpustných a hydrofilních tužicích složek vyvolává ve vypálené vrstvě výrazně zlepšený lesk. Ačkoliv se vrstva plniče při lakování automobilů překrývá nejméně jednou další vrstvou (Uni-krycí lak) případně dvěma dalšími vrstvami (u metalízových laků : pigmentovaná vrstva laku s barevným pigmentem a pigmentem s kovovým efektem a vrstva čirého laku), ovlivňuje výrazně zlepšený lesk vrstvy plniče i vzhled hotového laku podstatnou měrou. Odolnost proti průrazu kamínkem se rovněž neočekávaně zlepší.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Výroba ve vodě nerozpustného tužidla A (UH)

105 g methylethylketoximu a 0,1 g dibutylcindilaurátu se v inertní atmosféře zahřeje na 80 °C a po částech se smíchá s 255 g ^RDesmoduru N 3390 (alifatický isokyanát na bázi 6-hexamethylendiisokyanátu). Reakce probíhá exotermicky a pokračuje tak dlouho, dokud nezreagují všechny isokyanátové skupiny. Čirý roztok má hmotnostní podíl pevné látky asi 93 %, viskozita (58 g tužidla ve 100 g roztoku v butylglykolu při teplotě 23 °C, měřeno podle DIN EN

ISO 3219) činí asi 400 mPa.s.

P ř í k l a d 2

Výroba PH-složky B (PHES1)

79 g dipropylenglykolu, 87 g hexandiolu, 90 g anhydridu kyseliny trimelitové a 0,2 g dibutylcindilaurátu se esterifikuje při teplotě 180 °C až do kyselinového čísla asi 20 mg/g. Viskozita na konci reakce činí 500 mPa.s (měřeno podle DIN EN ISO 3219 při teplotě 23 °C v roztoku 55 g pryskyřice ve 100 g roztoku v butylglykolu).

P ř í k l a d 3

Výroba PC-složky C (PCPU)

Do reakční nádoby vybavené míchadlem, chladicím a topným zařízením se naváží 270 g kyseliny dimethylpropionové, 134 g dipropylenglykolu, 180 g ethylglykolu, 367 g diglykoldimethyletheru a 183 g methy lisobutylketonu a zahřeje se na teplotu 100 °C. Při teplotě 100 °C se za sledování exotermní reakce přikape 696 g toluylendiisokyanátu a teplota se udržuje tak dlouho, dokud hmotnostní podíl volných isokyanátových skupin neklesne pod 0,1 %. Následně se zředí 260 g diglykoldimethyletheru a 130 g methy lisobutylketonu. Získá se čirý roztok pryskyřice s viskozitou 200 mPa.s (měřeno podle DIN EN ISO 3219 při teplotě 23 °C v roztoku 46 g pryskyřice ve 100 g roztoku v diglykoldimethyletheru), hmotnostním podílem pevné látky asi 60 % a kyselinovým číslem 95 mg/g.

P ř í k l a d 4

Výroba karboxylové složky D (PCLM)

300 g lněného oleje se v dusíkové atmosféře smísí se 100 g anhydridu kyseliny maleinové a v průběhu 4 hodin se zahřeje na teplotu 200 °C. Teplota 200 °C se udržuje tak dlouho, dokud již není prokazatelná přítomnost anhydridu kyseliny maleinové. Po ochlazení na teplotu 85 °C se násada smíchá se směsí 30 g plně odsolené (VE-)vody a 3 g triethylaminu a udržuje se při této teplotě tak dlouho, dokud se nedosáhne kyselinového čísla 200 mg/g. Následně se zředí 85 g methoxypropoxypropanolu. Takto získaný roztok pryskyřice má hmotnostní podíl pevné látky asi 80 %.

P ř í k l a d 5

Výroba PH složky E (PHES2)

Ve vhodné reakční nádobě se esterifikuje 183 g dipropylenglykolu, 35 g kyseliny isononanové, 68,5 g pentaerythritu, 175 g kyseliny isoftalové a 0,5 g dibutylcindilaurátu při teplotě 220 °C až do kyselinového čísla méně než 5 mg/g. Násada se při teplotě 70 °C zředí methylethylketonem na 65 % a smíchá se s 60 g toluylen-diisokyanátu. Teplota se udržuje tak dlouho, dokud již nejsou prokazatelné volné skupiny NCO-.

P ř í k l a d 6

Výroba pojiva 1

75 g složky B (PHES 1) a 25 g složky C (PCPU) se smísí

a zahřeje na teplotu 150 °C. Přítomné rozpouštědlo se důkladně odstraní destilací za sníženého tlaku. Teplota 150 °C se udržuje dokud se nedosáhne hodnoty kyselinového čísla 35 až 40 mg/g a viskozity 600 mPa.s (měřeno podle DIN EN ISO 3219 při teplotě 23 °C na roztoku 45 g pryskyřice ve 100 g roztoku v butylglykolu). Po ochlazení na teplotu 100 °C se k násadě přidá 25 g složky A (tužidlo nerozpustné ve vodě). Následně se neutralizuje dimethylethanolaminem a zředí se VE-vodou na hmotnostní podíl pevné látky 35 %.

P ř í k l a d 7

Výroba pojiva 2

70 g složky E (PHES 2) a 30 g složky D (PCLM) se smísí. Při reakční teplotě 100 °C se kondenzuje, dokud se nedosáhne hodnoty kyselinového čísla 65 až 70 mg/g, viskozity 450 mPa.s (měřeno podle DIN EN ISO 3219 při teplotě 23 °C na roztoku 40 g pryskyřice ve 100 g roztoku v butylglykolu). Následně se přimísí 33 g složky A (tužidlo nerozpustné ve vodě). Po provedené homogenizaci se neutralizuje dimethylethanolaminem a zředí se VE-vodou na hmotnostní podíl pevné látky 40 %.

Zkoušky pojiva podle vynálezu jako plniče pro automobilový průmysl

Pojiva odpovídající příkladům 1 až 2 se formulují jako plniče pro automobilový průmysl. Složení vyplývá z následující tabulky 1.

Tabulka 1 (hmotnost v g)

	Plnič 1	Plnič 2
BM 1 podle příkladu 6	242,9	-
BM 2 podle příkladu 7	-	200
Hydrofilní modifikovaný blokový isokyanát ^X	16,7	33,3
Vodou ředitelná aminoplastová pryskyřice ^{XX}	5,3	-
Oxid titaničitý (rutil)	50	50
Síran barnatý	40	40
Mikrotalek	10	10
Pigment saze	0,2	0,2
deinizovaná voda	35	67

X hydrofilní alifatický polyisokyanát na bázi hexamethylendiisokyanátu (^RBayhydur 3100), zředěný VE-vodou na hmotnostní podíl pevné látky

XX melaminová pryskyřice částečně vytvrzená methanolem se stupněm polymerace asi 2,3, vodný roztok s hmotnostním podílem pevné látky 95 %

Laky vykazují hmotnostní podíl pevné látky asi 50 %, hodnotu pH asi 8,0 (upraveno pomocí dimethylethanolaminu) a viskozitu asi 120 mPa.s. při teplotě 20 °C. Plnič se pomocí stříkací pistole na tlakový vzduch nanese na základní povlak katodicky vyloučený ponorem v elektrolytické lázni (asi 20 µm) na zinkofosfátovaný ocelový plech. Vytvrzení

plniče se provádí ve vířivé peci po dobu 20 minut při teplotě 130 °C případně 150 °C případně 190 °C. Ve všech případech se dosáhne síly suchého filmu $35 \pm 2 \mu\text{m}$. Na vrstvu plniče se nanese běžný obchodně dodávaný automobilový krycí lak z alkydové pryskyřice, který se vytvrdí 30 minut při teplotě 135 °C (síla suchého filmu $35 \pm 2 \mu\text{m}$). Vlastnosti filmu z hlediska odolnosti (odolnost proti rozpouštědlům, proti vodě) a rovněž mechanické hodnoty odpovídají u všech povlaků požadavkům praxe. Odolnost proti průrazu kamínkem se zkouší zkušebním přístrojem podle VDA (firma Erichasen, model 508) při teplotě + 20 °C pomocí 1 kg železného šrotu (s hranami, střední průměr 4 až 5 mm, postřelování tlakovým vzduchem 0,3 MPa. Přitom se obvyklým způsobem hodnotí přilnavost krycího laku (0 = krycí lak se neuvolňuje od plniče, 10 = mezi lakem a plničem není přilnavost) a rovněž počet proražení (0 = žádný průraz, 10 = velmi mnoho průrazů). Dále byly provedeny zkoušky simulačním přístrojem na úder kamínkem "SPLITT" (Single Projectile Launching Impact-Tester). Posledně jmenovaná metoda se podrobně popisuje v časopise Farbe und Lack, sešit 8, strany 646 až 653 (1984). Přitom činí vypalovací teplota plniče 160 °C, úhel nárazu 5° a průměr kuliček 2 mm při hmotnosti 0,5 g. Rychlost nárazu se volí 180 km/hod. Vzorky se testují při teplotě + 20 °C a při - 20 °C. V tabulce 2 jsou uvedeny poškozené plochy (vesměs kruhové) v mm^2 a vrstva uvolněná z poškozeného místa (plech-B, základování-G, plnič F)

Ke stanovení lesku se laky podle tabulky 1 nanesou natahovací kostkou na skleněnou desku a po odvětrání při teplotě místnosti (10 minut) se vytvrdí ve vířivé peci při teplotě 170 °C. Lesk této desky se stanoví podle DIN 67 530 při úhlu 20°.

Výsledky testů jsou shrnuty v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Automobilový plnič na bázi pojiv	BM 1	BM 2	Srovnání ¹	Srovnání ²
VDA test proti průrazu :		200		200
-přilnavost kry- cího laku	2	1	3	2-3
-průrazy	2	2	3	2-3
"SPLITT" při teplotě +20 °C	3 až 4/G/F	3 až 4/G	10/B/G	6/G/F
"SPLITT" při teplotě -20 °C	4 až 6/B/G	2 až 4/G	12/B/G	6/G/F
Lesk v %	56	60	55	50

Srovnání¹: Příklad 4 z EP-B 0 594 685

Srovnání²: Příklad 2 z EP-B 0 548 873

Bylo zjištěno, že v obou rozdílných testech na odolnost proti průrazu kamínkem je plnič podle vynálezu výrazně lepší než srovnávané plniče. Také lesk je u plniče podle vynálezu výrazně lepší. Toto zlepšení je možné pozorovat i na vrstvě krycího laku ležící na plniči.

ADVOKÁT
120 00 PRAHA 2, NEJEDLÁ 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Prostředek pro vytváření povlaků, obsahující

- kondenzační produkt A z pryskyřice A1 obsahující karboxylové skupiny a pryskyřice A2 obsahující hydroxylové skupiny a
- tužidlo C, které nabývá účinnosti teprve při vyšších teplotách nejméně 80 °C,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že tužidlo obsahuje ve vodě nerozpustný blokovaný isokyanát C1 a hydrofilně modifikovaný blokovaný isokyanát C2.

2. Prostředek pro vytváření povlaků podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že kondenzační produkt A má kyselinové číslo od 25 do 75 mg/g.

3. Prostředek pro vytváření povlaků podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že složka A1 má kyselinové číslo 100 až 230 mg/g.

4. Prostředek pro vytváření povlaků podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že složka A2 má hydroxylové číslo od 50 do 500 mg/g.

5. Prostředek pro vytváření povlaků podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že tužidlo C je směsí hmotnostního podílu 95 až 50 % ve vodě nerozpustných blokových vícefunkčních isokyanátů a 5 až 10 % hydrofilních blokových isokyanátů.

6. Prostředek pro vytváření povlaků podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tužidlo C obsahuje navíc hmotnostní podíl až do 20 % vodou ředitelné aminoplastové pryskyřice C3, přičemž hmotnostní podíl ve vodě rozpustných tužidel C2 a C3 dohromady je méně než 50 % součtu hmotností všech tužidel C1, C2 a C3.
7. Prostředek pro vytváření povlaků podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tužidlo C obsahuje hmotnostní podíl 2 až méně než 15 % vodou ředitelné aminoplastové pryskyřice C3 a hmotnostní podíl více jak 35 až 48 % hydrofilního blokového isokyanátu C2.
8. Prostředek pro vytváření povlaků podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že karboxylové skupiny pryskyřice A jsou ze 60 až 95 % neutralizovány.
9. Způsob výroby prostředku pro vytváření povlaků podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se z pryskyřice A1 obsahující karboxylové skupiny a pryskyřice A2 obsahující hydroxylové skupiny vyrobí za podmínek polykondenzace pryskyřice A, její zbývající karboxylové skupiny se ze 60 až 95 % neutralizují, neutralizovaná pryskyřice A se disperguje ve vodě a vodná disperze se před aplikací smísí s tužidlem C.
10. Použití prostředků pro vytváření povlaků podle nároku 1 k výrobě plnicích vrstev na kovových substrátech.