

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

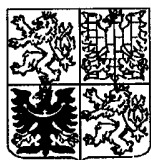
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

862-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11. 03. 99**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.03.98**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **98/19810660**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 09. 99**
(Věstník č. 9/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G	18/72
C 08 G	18/34
C 08 G	18/08
C 08 K	5/3445
C 09 D	175/00

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce:

König Eberhard, Leverkusen, DE;
Müller Heino, Leverkusen, DE;
Blum Harald, Leverkusen, DE;
Petzoldt Joachim, Monheim, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Vodné polyisokyanátové zesíťující
prostředky s kyselinou hydroxypivalovou
a blokací dimethylpyrazolem, způsob
jejich výroby a jejich použití**

(57) Anotace:

Vodní zesíťující polyisokyanátové prostředky
blokované cyklickými sloučeninami pyrazolu,
způsob jejich výroby a jejich použití jako čiré-
ho laku nebo plnicí složky při lakování auto-
mobilů.

CZ 862-99 A3

11.03.99

JUDr. MILOŠ VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Mládežnická 2

Vodné polyisokyanátové zesíťující prostředky s kyselinou hydroxypivalovou a blokací dimethylpyrazolem, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká vodných zesíťujících polyisokyanátových prostředků blokovaných cyklickými sloučeninami pyrazolu, jejich výroby a použití jako čirého laku nebo plnicí složky při lakování automobilů.

Dosavadní stav techniky

Pyrazoly, příkladně 3,5-dimethylpyrazol, patří k omezenému počtu prostředků blokace isokyanátů, které ve vodné fázi umožňují vytvářet na jedné straně stabilní, na druhé straně reaktivní zesíťující prostředky. Příkladně alifatický polyisokyanát blokovaný 3,5-dimethylpyrazolem zesíťuje již při podmínkách vypalování 30 minut/120 až 130 °C, přičemž polyisokyanát blokovaný butanonoximem vyžaduje 30 minut/140 °C.

Vodné polyisokyanátové zesíťující prostředky blokované pyrazoly se popisují příkladně ve WO 97/12924, přičemž hydrofilizace těchto zesíťujících prostředků je omezena na polyhydroxykarboxylové kyseliny. Hydrofilizace jednodušší vestavbou monohydroxykarboxylových kyselin není uváděna.

Z EP-A 576 952 a EP-A 566 953 je známé použití kyselin hydroxypivalové a polyisokyanátů blokovaných Σ -kapro-

laktamem, diethylesterem kyseliny malonové, ethylesterem kyseliny octové, oximy k výrobě směsí polyisokyanátů dispergovatelných ve vodě.

V EP-A 802 210 se rovněž popisují vodné polyisokyanátové zesítující prostředky s blokací 3,5-dimethylpyrazolem. K hydrofilizaci těchto zesítujících prostředků ale dochází pomocí neionických polyethylenoxidových řetězců. Ukázalo se ale, že laky na bázi těchto zesítujících prostředků s polyethylenoxidovým řetězcem vykazují trvalou hydrofilizaci a tak příkladně neobstojí při testu v solné komoře. Pro automobilový průmysl tak postrádají laky tohoto typu dostatečnou korozní odolnost.

Úkolem vynálezu je odstranit uvedené nevýhody a dát k dispozici vodné polyisokyanátové zesítující prostředky s dobrou reaktivitou, jednoduchou přípravou a dobrou korozní odolností.

Tento úkol byl vyřešen polyisokyanátovými zesítujícími prostředky podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou vodné případně vodou ředitelné blokované polyisokyanáty sestávající z

- a) 100 % ekvivalentních polyisokyanátové složky,
- b) 60 až 85 % ekvivalentních pyrazolové cyklické sloučeniny jako blokačního prostředku,

- c) 15 až 40 % ekvivalentních monohydroxykarboxylové kyseliny jako hydrofilizačního prostředku a případně
- d) 0 až 15 % ekvivalentních bifunkční složky k prodloužení řetězce, nesoucí skupiny HO- a/nebo NH₂-,

přičemž množství poměry reakčních složek se volí tak, že ekvivalentní poměr skupin -NCO složky a) ke skupinám složky b), c) a d), které jsou reaktivní s isokyanáty, leží mezi 1 : 0,8 až 1 : 1,2.

Předmětem vynálezu je také způsob výroby polyisokyanátových zesítujících prostředků.

Výroba polyisokyanátových zesítujících prostředků podle vynálezu se provádí stupňovitě, přičemž se předloží polyisokyanátová složka a) a případně 5 až 10 % hmotnostních, vztaženo na pevnou látku, rozpouštědla mísitelného s vodou, příkladně N-methylpyrrolidonu a v prvním reakčním stupni při teplotě asi 80 °C se nechá zreagovat asi 50 % hmotnostních disponibilních skupin NCO- s pyrazolovým blokačním prostředkem a v dalším reakčním stupni se zabuduje kyselina hydroxypivalová a konečně se zbytek ještě dostupných skupin NCO- nechá zreagovat s dalším pyrazolovým blokačním prostředkem, přičemž na 100 % ekvivalentních skupin NCO- složky a) se použije asi 100 % ekvivalentních reaktivních skupin složek b) a c) a konečně se karboxylové skupiny zcela nebo částečně převedou na karboxylátové skupiny takovým množstvím neutralizačního prostředku, které postačí k vytvoření stabilní disperze.

Předmětem vynálezu je také použití vodných případně vodou ředitelných blokových polyisokyanátů v kombinaci

s polyhydroxylovými sloučeninami rozpustnými a/nebo dispergovatelnými ve vodě k výrobě vodných vypalovacích laků, obsahujících případně pomocné prostředky a přísady obvyklé v technologiích pro vytváření povlaků.

V případě polyisokyanátů a) tvořících základ blokovaných polyisokyanátů podle vynálezu se jedná o známé lakařské polyisokyanáty a/nebo cykloalifaticky vázané isokyanátové skupiny a obsahem isokyanátu od 7 do 30, s výhodou od 12 do 25 % hmotnostních. V úvahu připadají obzvláště známé lakařské polyisokyanáty vykazující biuretové, isokyanurátové a/nebo uretdionové skupiny na bázi 1,6-diisokyanátohexanu (HDI), 1-isokyanáto-3,3,5-trimethyl-5-isokyanátomethyl-cyklohexan (IPDI) a/nebo bis-(4-isokyanátocyklohexyl)-methan (H_{12} MDI).

Dále se mohou použít také polyisokyanáty nebo NCO-prepolymery s krátkým řetězcem na bázi aromatických diisokyanátů, jako příkladně diisokyanátotoluen (TDI) nebo 4,4 -diisokyanátodifenylmethan (MDI).

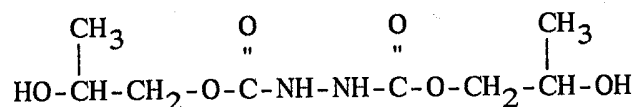
Obzvláště výhodné jako složky a) jsou však polyisokyanáty obsahující isokyanurátové skupiny na bázi HDI nebo H_{12} MDI.

Jako blokační složky přicházejí v úvahu 1H-pyrazoly, jako příkladně pyrazol, 3-methylpyrazol nebo 3,5-dimethylpyrazol. Výhodný je 3,5-dimethylpyrazol, který je dobře dostupný kondenzací hydrazinhydrátu s acetylacetonem.

Jako hydrofilizační složka c) přicházejí v úvahu s výhodou monohydroxykarboxylové kyseliny, které nesou jednu nebo dvě methylskupiny v α -poloze.

Obzvláště výhodná je kyselina hydroxypivalová případně kyselina hydroxymethyldimethyloctová (2-hydroxymethyl-2-methyl-propionová), případně v přítomnosti malých množství dalších hydrofilizačních reagentů, jako příkladně 0,001 až 0,1 % hmotnostních OH-funkčních polyetherů nebo polyhydroxykarboxylových kyselin.

Jako disfunkční složky k prodloužení řetězce c) připadají v úvahu diaminy, dioly a také hydroxylaminy v rozmezí molekulových hmotností 32 až 300. Příklady jsou hydrazin, ethylendiamin, isofofondiamin, bisketimin isofofondiaminu a methylišobutylketonu, 1,4-dihydroxybutan, ethanolamin, N-methylethanolamin, hydroxyethylethylendiamin, adukt 2 mol propylenkarbonátu a 1 mol hydrazinu vzorce



Vhodnými neutralizačními prostředky jsou příkladně dimethylethanolamin, methyldiethanolamin, triethylamin, N-methylmorfolin nebo 2-amino-2-methylpropanol.

K výrobě vodného roztoku případně disperze se výše uvedený teplý roztok blokové a hydrofilizované složky a) smíchá s teplou destilovanou vodou a míchá se. Aby se vyrobit vodou ředitelný a při teplotě místnosti skladovatelný organicky rozpuštěný zesíťující prostředek, musí se výše uvedená násada zředit dalším rozpouštědlem, aby se snížila viskozita.

Polyisokyanátové zesíťující prostředky podle vynálezu

mají následující výhody :

- možnost výroby i vysoce funkční polyisokyanátové složky a) (funkcionalita 3-4) je relativně bezproblémová
- podmínky vypalování jsou již 20 minut při teplotě 120 až 130 °C
- zežloutnutí účinkem tepla je výrazně menší než je tomu u polyisokyanátových zesíťujících prostředků, které jsou blokovány butanonoximem.

Jednoduchá příprava a zlepšená ochrana proti korozi (test v solné mlze) bude demonstrována následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

V tomto příkladu podle vynálezu se blokuje 75 % ekvivalentních disponibilních skupin NCO- dimethylpyrazolem a 25 % ekvivalentních kyselinou hydroxypivalovou.

Vsázka :

200,0 g (1 val)	lakařského polyisokyanátu obsahujícího isokyanurát na bázi 1,6-diisokyanátohexanu (HDI) s obsahem NCO- asi 21 %, viskozitou při teplotě 23 °C asi 3000 mPas a funkcionalitou asi 3,5
72,0 g (0,75 val)	3,5-dimethylpyrazolu,
29,5 g (0,25 val)	kyseliny hydroxypivalové,
22,2 g (0,25 mol)	diethanolaminu,

30,0 g	N-methylpyrrolidonu a
422,3 g	vody

776,0 (0,75 val) blokovanych NCO-skupin

Obsah pevné látky :	(301,5 g) 38,9 %
Viskozita :	asi 2000 mPas
Obsah blokovanych NCO-:	4,0 %
1 val blokovanych NCO- skupin :	1050 g

Provedení :

Polyisokyanát, N-methylpyrrolidon a podíl 48 g (0,5 mol) dimethylpyrazolu se nechá reagovat 5 hodin při teplotě 85 °C, dokud se nenaměří obsah NCO- v oblasti 7,5 až 7,7 %. Potom se přidá krystalická kyselina hydroxypivalová a domíchává se asi 2 hodiny 30 minut při teplotě asi 65 °C, dokud se nedosáhne obsahu NCO- 3,4 %. Následně se přidá zbývající množství pevného dimethylpyrazolu (24 g/0,25 mol), míchá se asi 30 minut při teplotě 65 °C, kdy se již pomocí infračervené spektroskopie nenaleznou žádné volné skupiny NCO-. Za míchání se pak ná sada neutralizuje přidavkem dimethylethanolaminu, přikape se (demineralizovaná) voda o teplotě 70 °C a získá se modře třpytivá disperze (téměř roztok) blokovaneho polyisokyanátového zesítujícího prostředku. Obsah blokovanych NCO- činí 4,0 %, jeho blokovany ekvivalent NCO- 1050 g.

P ř í k l a d 2 (srovnávací)

Tento příklad má ukázat, že je obtížné vyrobit z dihydroxykarboxylové kyseliny, jako je kyselina dimethylpropi-

onová, a vysocefunkčního polyisokyanátu (F nejméně 3,5) podle příkladu 1 ve vodě dispergovatelný polyisokyanátový zesíťující prostředek, stabilní při skladování.

Místo kyseliny hydroxypivalové v příkladu 1 se použije 0,25 val, což odpovídá 16,75 g, kyseliny dimethylpropionové a zpracuje se podle příkladu 1. Po posledním měření NCO- se získá vysoceviskozní tavenina tvořící při tažení vlákna, téměř rosolovitá, kterou již není možné dispergovat.

P ř í k l a d 3 (použití)

Tento příklad demonstruje vlastnosti zesíťujícího prostředku podle vynálezu podle příkladu 1 ve srovnání s běžně obchodně dodávaným polyisokyanátovým zesíťujícím prostředkem blokováným butanonoximem v čirých lacích.

Receptura čirého laku	1	2
Bayhydrol VP LS 2017 ^R , Bayer AG, 42 % Lff. disperze hydroxypolyesteru 1 val OH = 1889 g	65,06	57,27
Bayhydur BL 5140 ^R Bayer AG, 39,5 % L polyisokyanát blokováný butanonoximem 1 val blok. NCO % 955 g	32,89	-
Zesíťující prostředek podle Příkladu 1	-	31,35
Additol XW 395 ^R , Vianova Resin, prostředek ke zlepšení rozlivu	0,72	0,69
Surfinol 104 E ^R , Air Product/Biesterfeld, prostředek proti vzniku krupiček	0,72	0,69

Destilovaná voda	0,61	10,00
Hmotnostní díly	100,00	100,00
Zesítení blokovanych NCO : OH = 1 : 1		
Receptura čirého laku	1	2
Pojivo a aditiva se pomocí míchadla homogenně promísí a po 2 hod. zpracuje		
Obsah pevné látky	asi 40 %	asi 38 %
Doba výtoku kádinka ISO 5mm/23 °C	asi 40 s	asi 38 s
Doba výtoku po 7 dnech skladování při teplotě 40 °C	asi 34 s	asi 31 s
Běžně dodávanou lakařskou špachtlí se na skleněnou desku nanese mokrá film asi 120 µm a po odvětrání 10 min/23 °C se vypálí v peci s nuceným prouděním po dobu 30 minut při 120 °C		
Kyvadlová tvrdost podle Königa	asi 7 s	asi 19 s
1 minutová odolnost proti rozpouštědlům toluen, methoxypropylacetát, ethylacetát aceton, (0-5, žádné známky účinku - zničený film)	5555	4355
Vypalování 30 minut při 140 °C Kyvadlová tvrdost podle Königa	asi 32 s	asi 38 s
1 minutová odolnost proti rozpouštědlům viz výše	4344	4244
K solnému testu se laky nastříkají pomocí pistole na ocelové plechy a vypalují se 30 minut při teplotě 140 °C		
144 hod. test v solné komoře DIN 53 167 (Vd* = průnik)	VD*26 mm	VD*10 mm

Z výše uvedeného přehledu je zřejmé, že lak 2 se zesí-

tužícím prostředkem podle vynálezu je rekativnější než lak 1. Vyplývá to z vyšší tvrdosti filmu a lepší odolnosti proti rozpouštědlům při nižší vypalovací teplotě 120 °C. Při vypalovací teplotě 140 °C se tyto poměry vyrovnají. Lak 2 se ovšem jeví v solném testu s průnikem pouze 10 mm daleko lépe než lak 1.

PROJEKT VÝTVĚŠNÍ
ČÍSLO:
10000000000000000000

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vodné případně vodou ředitelné blokované polyisokyanáty sestávající z

- a) 100 % ekvivalentních polyisokyanátové složky,
- b) 60 až 85 % ekvivalentních pyrazolové cyklické sloučeniny jako blokačního prostředku,
- c) 15 až 40 % ekvivalentních monohydroxykarboxylové kyseliny jako hydrofilizačního prostředku a případně
- d) 0 až 15 % ekvivalentních bifunkční složky k prodloužení řetězce, nesoucí skupiny HO- a/nebo NH₂-,

přičemž množství poměry reakčních složek se volí tak, že ekvivalentní poměr skupin -NCO složky a) ke skupinám složky b), c) a d), které jsou reaktivní s isokyanáty, leží mezi 1 : 0,8 až 1 : 1,2.

2. Způsob výroby polyisokyanátových zesíťujících prostředků podle nároku 1, kdy se postupně předloží polyisokyanátová složka a) a případně 5 až 10 % hmotnostních, vztaženo na pevnou látku, rozpouštědla mísitelného s vodou, příkladně N-methylpyrrolidonu a v prvním reakčním stupni při teplotě asi 80 °C se nechá zreagovat asi 50 % hmotnostních disponibilních skupin NCO- s pyrazolovým blokačním prostředkem a v dalším reakčním stupni se zabuduje kyselina hydroxypivalová a konečně se zbytek ještě dostupných skupin NCO- nechá zreagovat s dalším pyrazolovým blokačním prostředkem, při-

čemž na 100 % ekvivalentních skupin NCO- složky a) se použije asi 100 % ekvivalentních reaktivních skupin složek b) a c) a konečně se karboxylové skupiny zcela nebo částečně převedou na karboxylátové skupiny takovým množstvím neutralizačního prostředku, které postačí k vytvoření stabilní disperze.

3. Použití vodných nebo vodou ředitelných blokových polyisokyanátů v kombinaci ve vodě rozpustných a/nebo dispergovatelných polyhydroxylových sloučenin k výrobě vodných vypalovacích laků, případně obsahujících pomocné prostředky a přísady obvyklé v technologiích pro vytváření povlaků.