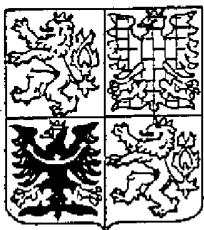


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 17.12.92

(32) 21.12.91

(31) 91/4142734

(33) DE

(40) 15.09.93

(21) 3718-92

(13) A3

5(51)

C 08 G 18/42

C 08 G 18/46

C 08 G 18/80

C 09 D 175/06

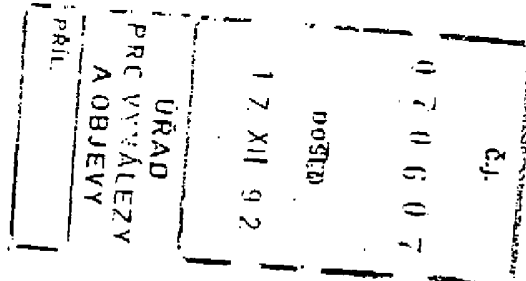
C 09 D 167/00

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt/Main,
DE;

(72) Exner Reiner, Bad Duerkheim, DE;
Klein Heinz-Peter, Mainz-Laubenheim, DE;
Schwaab Michael, Niedernhausen-Oberjos., DE;
Walz Gerd, Wiesbaden, DE;
Frank Udo, Ingelheim, DE;

(54) Vodou ředitelné samozesťující pojivo
modifikované urethanem a obsahující
hydroxylové skupiny a přípravky z něj

(57) Vodou ředitelné samozesťující pojivo modifikovaná
urethanem a obsahující hydroxylové skupiny se připraví re-
akcí polyesterů, obsahujících hydroxylové skupiny a ne-
utralisované a nebo neutralisovatelné kyselinové skupiny, s
podstechimetrickým množstvím, vztaženo na počet volných
hydroxylových skupin; částečně blokovaných polyisoky-
anátů. Uvedená pojiva jsou vhodná pro výrobu lakových
filmů a jiných povlaků tohoto druhu.



Vodou ředitelné samozesítující pojivo modifikované urethanem a obsahující hydroxylové skupiny a přípravky z něj

Oblast techniky

Vynález se týká nových pojiv, modifikovaných urethanovými pryskyřicemi a obsahujících hydroxylové skupiny, která jsou dispergovaná a/nebo rozpuštěná ve vodném mediu nebo v převážně vodném mediu, jakož i jejich použití, výhodně jako vypalovacích laků pro výrobu lakových filmů a povlaků.

Dosavadní stav techniky

Základem obvyklých vypalovacích systémů jsou často kombinace pojiva s odpovídající zesítující komponentou. Přitom může docházet k nesnášenlivosti mezi těmito komponentami. U vodných systémů dochází k tomu, že zesítovací komponenty se musí zpravidla snášet s vodou nebo jsou stabilisovány působením emulgátoru pojiva ve vodné fázi.

Podstata vynálezu

Podle předložení vynálezu se zabrání nesnášenlivosti mezi zesítovadlem (podle vynálezu polyisokyanáty) a pojivem (podle vynálezu polyesterpolyol, obsahující anionické skupiny) parciální kovalentní vazbou isokyanátových komponent na polyesterovou pryskyřici, takže se získá samozesítovací jednokomponentový vypalovací systém.

Skladovací stabilita převážně ve vodě dispergovaného

pojiva podle předloženého vynálezu je tím podstatně větší, než je skladovací stabilita kombinace polyesterpolyolu s odpovídajícím způsobem úplně maskovaným polyisokyanátem.

Předmětem předloženého vynálezu tedy jsou vodou ředitelná, urethanem modifikovaná a hydroxylové skupiny obsahující pojiva, získatelná reakcí polyesteru, obsahujícího volné hydroxylové skupiny a neutralisované a/nebo neutralisovatelné kyselé skupiny, s podstechiometrickým množstvím, vztaheno na počet volných hydroxylových skupin, částečně blokováného polyisokyanátu.

Pojiva podle předloženého vynálezu obsahují výhodně hydroxylové skupiny v množství 3 až 350, obzvláště 5 až 170 miliekvivalentů/100 g pojiva-pevné pryskyřice. Podíl chráněných isokyanátových skupin (jako NCO) je výhodně v rozmezí 0,5 až 10 % hmotnostních, vztaheno na pevnou pryskyřici a podíl urethanových skupin je výhodně v rozmezí 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaheno na pevnou pryskyřici (jako -NH-C(O)O-).

Aby se dosáhlo ředitelnosti vodou, obsahuje pryskyřice neutralisovatelné a/nebo neutralisované kyselé skupiny, obvykle skupiny karboxylových, sulfonových nebo fosfonových kyselin. Obsah těchto skupin je obvykle v rozmezí 5 až 200, výhodně v rozmezí 10 až 90 miliekvivalentů sulfonátu a/nebo karboxylátu a/nebo fosfonátu ve 100 g pojiva-pevné pryskyřice.

Polyesterpolyoly, sloužící jako výchozí materiál, se vyrobí běžnými způsoby kondensací polykarboxylových kyselin, polyalkoholů a hydroxykarboxylových kyselin, které všechny mohou popřípadě obsahovat další skupiny karboxylových,

sulfonových nebo fosfonových kyselin.

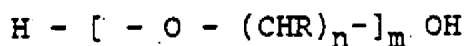
Polykarboxylové kyseliny mohou být alifatické, cykloalifatické, aromatické a/nebo heterocyklické povahy a mohou být popřípadě substituované například atomy halogenu. Jako příklady takovýchto karboxylových kyselin a jejich derivátů je možno uvést :

kyselinu jantarovou, kyselinu adipovou, kyselinu korkovou, kyselinu azelainovou, kyselinu sebakovou, kyselinu ftalovou, kyselinu tereftalovou, kyselinu sulfotereftalovou, kyselinu sulfoisofthalovou, kyselinu sulfoftalovou, kyselinu isofthalovou, kyselinu trimellitovou, kyselinu pyromellitovou, kyselinu tetrahydroftalovou, kyselinu hexahydroftalovou, kyselinu dichlorftalovou, kyselinu tetrachlorftalovou, kyselinu endomethylentetrahydroftalovou a její hexachlorderivát, kyselinu glutarovou, kyselinu maleinovou, kyselinu fumarovou, a dimerní a trimerní mastné kyseliny. Namísto uvedených kyselin je možno také použít jejich anhydridy, pokud tyto existují.

Jako polyalkoholy se výhodně používají nízkomolekulární polyoly, polyhydroxy-polyethery, polylakton-polyoly a polykarbonát-polyoly. Jako nízkomolekulární polyoly přičítají například v úvahu ethandiol, různé propandioly, butandioly a hexandioly, dimethylolcyklohexan, 2,2-bis(4-hydroxycyklohexyl)propan, diethylenglykol, triethylenglykol, glycerol, trimethylolethan, trimethylolpropan, hexantriol, pentaerythritol, dipentaerythritol nebo sorbit. Dále se mohou použít nízkomolekulární polyoly, výhodně dioly, které ještě obsahují ionickou skupinu ve formě skupiny karboxylové kyseliny, sulfonové kyseliny nebo fosfonové kyseliny. Tyto kyselinové skupiny se mohou vyskytovat volné a/nebo ve formě solí. Příklady pro tyto skupiny

monomerů jsou α -C₂-C₁₀-bishydroxykarboxylové kyseliny, jako je například kyselina dihydroxypropionová, kyselina dimethylolpropionová, kyselina dihydroxyethylpropionová, kyselina dimethylolmásečná, kyselina vinná, kyselina dihydroxymaleinová, kyselina dihydroxybenzoová, kyselina 3-hydroxy-2-hydroxymethylpropansulfonová nebo kyseliny dihydroxybutansulfonové.

Jako polyhydroxy-polyethery přicházejí v úvahu sloučeniny vzorce



ve kterém

R značí vodíkový atom nebo nižší alkylovou skupinu, popřípadě s různými substituenty,

n značí číslo 2 až 6 a

m značí číslo 10 až 120 .

Jako příklady je možno uvést poly(oxytetramethylen)glykoly, poly(oxyethylen)glykoly a poly(oxypropylen)glykoly. Výhodné polyhydroxy-polyethery jsou poly(oxypropylen)glykoly s molekulovou hmotností v rozmezí 400 až 500 .

Polylaktonpolyoly odvozené od laktonů se získají například reakcí ϵ -kaprolaktonu s polyolem. Takovéto produkty jsou popsány například v US patentovém spise č. 3 169 945.

Polylaktonpolyoly, které se získají uvedenou reakcí, se vyznačují přítomností koncových hydroxylových skupin a opakujícími se polyesterovými podíly, které se odvozují od laktonu. Tyto opakující se molekulové podíly mohou odpovídat vzorci

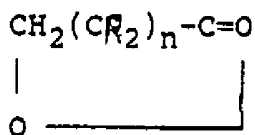


ve kterém

n značí výhodně číslo 4 až 6 a

R značí vodíkový atom, alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo alkoxylovou skupinu, přičemž žádný substituent neobsahuje více než 12 uhlíkových atomů.

Jako výchozí materiál používaný lakton se může použít libovolný lakton nebo libovolná kombinace laktonů, přičemž tento lakton by měl obsahovat alespoň 6 uhlíkových atomů v kruhu, například 6 až 8 uhlíkových atomů, a přičemž by měly být na uhlíkovém atomu přítomny 2 vodíkové substituenty, přičemž tyto uhlíkové atomy jsou vázány na kyslíkové skupiny kruhu. Lakton, použitý jako výchozí materiál, se může znázornit následujícím obecným vzorcem :



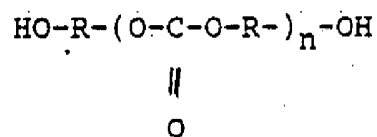
ve kterém mají n a R výše uvedený význam.

Laktony, výhodné pro předložený vynález, jsou ϵ -ka-

prolaktony, u nichž má n hodnotu 4. Nejvýhodnější lakton je nesubstituovaný ϵ -kaprolakton, u kterého má n hodnotu 4 a všechny substituenty R značí vodíkové atomy. Tento lakton je obzvláště výhodný, neboť je k dispozici ve velikých množstvích a poskytuje povlaky s výbornými vlastnostmi. Kromě toho se mohou využít různé jiné laktony, jednotlivě nebo v kombinaci.

Jako příklady alifatických polyolů, vhodných pro reakci s laktony, je možno uvést ethylenglykol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, dimethylolcyklohexan, trimethylolpropan a pentaerythritol.

Polykarbonát-polyoly, popřípadě polykarbonátdioly, jsou sloučeniny, které odpovídají obecnému vzorci



ve kterém značí R alkylenovou skupinu. Tyto OH-funkční polykarbonáty se dají vyrobit reakcí polyolů, jako je například 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, 1,4-bis-hydroxymethylcyklohexan, 2,2-bis(4-hydroxycyklohexyl)propan, neopentylglykol, trimethylolpropan anebo pentaerythritol, s dikarbonáty, jako je například dimethylkarbonát, diethylkarbonát, difenylkarbonát, nebo fosgen. Rovněž se mohou použít směsi takovýchto polyolů.

Jako výhodné příklady hydroxykarboxylových kyselin je možno uvést kyselinu salicylovou, kyselinu sulfosalicylovou

a jejich soli.

Výroba polyesterpolyolů se provádí pomocí známých metod vícestupňovým postupem v závislosti na rychlosti esterifikace karboxylových kyselin. Pro výhodný případ výroby polyesterpolyolu ze směsi aromatických a alifatických dikarboxylových kyselin se nejprve esterifikují aromatické karboxylové kyseliny za přítomnosti katalysátoru hydroxyfunkčními komponentami a potom se zavádějí alifatické reaktanty, obsahující karboxylové skupiny, neboť jak je známo, rychlost esterifikace aromatických karboxylových kyselin, jako je například kyselina isoftalová, je podstatně nižší, než je u kyseliny dimethylolpropionové a tato je opět nižší, než například u kyseliny adipové.

Pro polyesterpolyoly se skupinami sulfonové kyseliny může být potřebné, pokud se má dosáhnout pokud možno kvantitativní kondensace sulfomonomerů, provádět syntesu rovněž ve vícestupňovém procesu. K tomu se nechají za přítomnosti katalysátoru nejprve zreagovat všechny hydroxyfunkční komponenty se sulfomonomery a popřípadě s aromatickými karboxylfunkčními komponentami, takže se při kondensaci získá 95 % množství destilátu, spočtené pro kvantitativní přeměnu. Potom reagují případně alifatické komponenty karboxylových kyselin, přičemž kondensace se provádí až do obsahu volných kyselinových skupin nižšího, než 18 meq (COOH)/100 g .

Polykondensační reakce probíhá při teplotě v rozmezí 150 až 230 °C , výhodně v rozmezí 160 až 230 °C . Jako katalysátory přicházejí v úvahu obzvláště organokovové sloučeniny, výhodně sloučeniny, obsahující zinek, cín nebo titan, jako je například octan zinečnatý, dibutylcínoxid

nebo tetrabutyltitanát. Množství katalysátoru činí výhodně 0,1 až 1,5 % hmotnostních celkové vsázky.

Takto získané polyesterpolyoly se potom nechají reagovat s částečně chráněným polyisokyanátem. Jako polyisokyanáty zde přicházejí v úvahu všechny známé sloučeniny tohoto typu, jako je například trimethylendiisokyanát, tetramethylendiisokyanát, pentamethylendiisokyanát, hexamethylendiisokyanát, propylendiisokyanát, ethylendiisokyanát, 2,3-dimethylendiisokyanát, 1-methyl-trimethylendiisokyanát, 1,3-cyklopentylendiisokyanát, 1,4-cyklohexylendiisokyanát, 1,2-cyklohexylendiisokyanát, 1,3-fenylendiisokyanát, 1,4-fenylendiisokyanát, 2,4-toluylendiisokyanát, 2,6-toluylendiisokyanát, 4,4'-bifenylendiisokyanát, 1,5-naftylendiisokyanát, 1,4-naftylendiisokyanát, 1-isokyanátomethyl-5-isokyanáto-1,3,3-trimethylcyklohexan, bis-(4-isokyanátocyklohexyl)methan, bis-(4-isokyanátocyklofenyl)-methan, 4,4'-diisokyanátodifenylether, 2,3-bis-(8-isokyanátooktyl)-4-oktyl-5-hexylcyklohexan, trimethylxylylendiisokyanát nebo tetramethylxylylendiisokyanát, nebo směsi těchto sloučenin.

Vedle těchto jednoduchých polyisokyanátů jsou vhodné také takové, které obsahují heteroatomy ve zbytku, spojeném s isokyanátovými skupinami. Jako příklady je možno uvést polyisokyanáty, které mají karbodiimid skupiny, allofonátové skupiny, isokyanurátové skupiny, uretanové skupiny, acylované močovinné skupiny nebo biuretové skupiny.

Vhodné polyisokyanáty jsou konečně také takové výšefunkční isokyanáty, které se připraví reakcí diisokyanátu s polyolem (například s trimethylolpropanem nebo pentaerythritolem), jakož i jejich ethoxylované a/nebo

propoxylované deriváty se stupněm alkoxylace 0,5 až 4,5 ethylenoxidu a/nebo propylenoxidu na hydroxylovou funkci.

Jako chránící činidlo jsou vhodné alifatické, cykloalifatické nebo aromatické (jednomocné) alkoholy, například nižší alifatické alkoholy, jako je methylalkohol, ethylalkohol, různé propylalkoholy, butylalkoholy a hexylalkoholy, heptylalkohol, oktylalkohol, nonylalkohol, decylalkohol a podobně, dále nenasycené alkoholy, jako je propargylalkohol nebo allylalkoholy, cykloalifatické alkoholy, jako je cyklopentanol nebo cyklohexanol, alkylaromatické alkoholy, jako je benzylalkohol, p-methylbenzylalkohol, p-methoxybenzylalkohol a p-nitrobenzylalkohol a monoethery glykolů, jako je ethylenglykolmonoethyl-ether, ethylenglykolmonobutylether a podobně. Jako další chránící činidla je možno uvést fenoly, ketoximy, výhodně se 3 až 20 uhlíkovými atomy, především se 3 až 10 uhlíkovými atomy, jako je například acetonoxim, methylethylketonoxim (butanonoxim), hexanonoxim (jako je methyl-butylketonoxim), heptanonoxim (jako je methyl-n-amylketonoxim), oktanonoxim a cyklohexanonoxim, CH-acidosloučeniny, jako je alkylester kyseliny malonové, estery kyseliny acetoctové a estery kyseliny kyanooctové se vždy 1 až 4 uhlíkovými atomy v esterové skupině, NH-acidosloučeniny, jako je kaprolaktam, a aminoalkoholy, jako je diethyl-ethanolamin.

Polyisokyanáty se nechají reagovat pomocí o sobě známých metod s takovým množstvím chránícího prostředku, aby poměr volných isokyanátových skupin ke chráněným isokyanátovým skupinám činil 1 : 4 až 1 : 0,5 .

Uvedené částečně chráněné polyisokyanáty se potom

pomocí známých metod nechají reagovat s výše uvedenými polyesterpolyoly a sice v takovém hmotnostním poměru, aby měl konečný produkt výše definované parametry. Eventuelně přítomné volné kyselinové skupiny se potom konečně zcela nebo částečně neutralisují. K tomu slouží vodné roztoky alkalických hydroxidů nebo aminů, jako je například trimethylamin, triethylamin, dimethylanilin, diethylanilin, trifenylamin, dimethylethanolamin, aminomethylpropanol, dimethylisopropanolamin nebo amoniak.

Pokud to připouštějí relativní reaktivity polyesterpolyolu a chránícího činidla vůči polyisokyanátu, jsou možné obě následující možnosti postupu :

- ke chránícímu činidlu, předloženému s polyesterpolyolem, se přidá, popřípadě za přítomnosti katalysátoru, polyisokyanát a tak se může při odpovídající selektivitě získat rovněž požadované pojivo ;
- polyesterpolyol se nechá reagovat, rovněž za přítomnosti katalysátoru, s polyisokyanátem, dokud jsou ještě k dispozici požadované volné OH-ekvivalenty. Aby se získalo požadované pojivo, přidá se k tomuto NCO-funkčnímu polymeru chránící činidlo, čímž se mohou isokyanátové skupiny blokovat .

Vodné disperse pojiv podle předloženého vynálezu se mohou použít pro výrobu povlakových systémů, jako pojiva pro vodou ředitelná lepidla nebo jako pryskyřice pro tiskové barvy.

Jsou popřípadě kombinovatelné, za odpovídající snášenlivosti, s jinými vodnými dispersemi a/nebo rozto-

ky umělých hmot, jako jsou například akrylové a/nebo metakrylové polymery, polyurethan, polymočovinové pryskyřice, polyesterové pryskyřice, epoxidové pryskyřice, termoplasty na bázi polyvinylacetátu, polyvinylchloridu, polyvinyletheru, polychloroprenu, polyakrylonitrilu nebo ethylen-butadien-styren-kopolymery.

Pojiva podle předloženého vynálezu se dají nanášet na nejrůznější substráty, jako je například keramika, dřevo, sklo, beton a výhodně na plasty, jako je například polykarbonát polystyren, polyvinylchlorid, polyester, polyakrylát, polymetakrylát, akrylonitril-butadien-styrenové polymery a podobně a rovněž výhodně na kovy a jejich slitiny, jako je například železo, měď, hliník, ocel, cín, zinek, titan, hořčík, mosaz, bronz a podobně.

Pojiva podle předloženého vynálezu jsou například vhodná pro výrobu lakových filmů, povlaků a/nebo mezivrstev pro nejrůznější oblasti použití. Po přidavku běžných lakařských aditiv, jako jsou například prostředky pro zlepšení rozlivu, smáčedla a dispergační pomocná činidla, jakož i pigmentových přípravků (oxid titaničitý, síran barnatý), jsou vhodná především jako vodné vypalovací plnicí laky, které se obzvláště v automobilovém průmyslu nanášejí jako mezivrstva mezi základní vrstvou a krycí lak, přičemž se za jinak běžných vypalovacích podmínek vypalují, popřípadě forsírovaně suší, při teplotě v rozmezí 70 °C až 200 °C, výhodně 100 °C až 180 °C. Ve srovnání s plnicími laky, dostupnými na trhu, vyznačují se uvedené laky velmi dobrou ochranou proti působení šetrku, dobrou odolností proti vlhkosti za horka a velmi dobrými optickými vlastnostmi (lesk, struktura povrchu).

Ačkoliv při sestavování vodou ředitelných laků s pojivy podle předloženého vynálezu není výslovně potřebný přídavek zesíťovací komponenty, mohou se při udávané snášenlivosti přidávat ještě další, v lakařské technice běžná zesíťovadla, jako jsou například ve vodě rozpustné nebo ve vodě emulgovatelné melaminové nebo benzoguanaminové pryskyřice, ve vodě emulgovatelné polyisokyanáty nebo ve vodě emulgovatelné prepolyмеры s koncovými isokyanátovými skupinami, ve vodě rozpustné nebo ve vodě dispergovatelné polyaziridiny a blokované polyisokyanáty.

Vzhledem k vysokému lesku se může pomocí pojiv podle předloženého vynálezu při volbě vhodných pigmentů dosáhnout také dobré kvality vrchní vrstvy. Předpokladem je potom ovšem použití nežloutnujících polyisokyanátů (například alifatické isokyanáty). Při krátkodobém povětrnostním testu byly dosaženy velmi dobré výsledky.

Obzvláštní výhoda pojiv podle předloženého vynálezu je v jejich skladovací stabilitě (tab. 3).

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Polyestery

Výroba polyesterpolyolů se provádí ve čtyřlitrové čtyřhrdlé baňce s kotvovým míchadlem, přívodem dusíku, čidlem pro měření teploty a s náplňovou kolonou (délka asi 20 cm, průměr 3 cm) s teploměrem v hlavě kolony a se

vzestupným chladičem, pod dusíkovou atmosférou.

Polyester 1

1241 g hexandiolu (HD) , 365 g neopentylglykolu (NPG) , 440 g trimethylolpropanu (TMP) , 312 g sodné soli dimethylesteru kyseliny sulfoisofthalové (5-STP-DME-Na) a 3 g bezvodého octanu zinečnatého se kondensuje při teplotě v rozmezí 170 °C až 220 °C a při maximální teplotě v hlavě kolony 65 °C , až se získá 50 g destilátu. Reakční směs se ochladí na teplotu 140 °C , přidá se 445 g kyseliny tereftalové (TPS) , 891 g kyseliny isofthalové (IPS) a 2,6 g dibutylcínoxidu (DBTO) a kondensuje se při teplotě 200 °C až se dosáhne obsahu karboxylových skupin 26 meq (COOH)/100 g . Potom se ochladí na teplotu 140 °C , přidá se 706 g kyseliny adipové (ADPS) a kondensuje se při teplotě v rozmezí 165 °C až 220 °C (maximální teplota v hlavě kolony 100 °C) až do dosažení obsahu karboxylových skupin 7 meq (COOH)/100 g .

Polyester 2

Roztaví se 665 g hexandiolu, 195 g neopentylglykolu a 235 g trimethylolpropanu, potom se při teplotě 100 °C přidá 210 g kyseliny tereftalové a 1,2 g dibutylcínoxidu a kondensuje se při teplotě 220 °C a maximální teplotě v hlavě kolony 100 °C , až se získá čirá tavenina. Tato se ochladí na teplotu 160 °C , přidá se 445 g kyseliny isofthalové a dalších 1,2 g dibutylcínoxidu a kondensuje se, dokud se nedosáhne obsahu karboxylových skupin 35 meq (COOH)/100 g . Potom se směs ochladí na teplotu 130 °C a přidá se 910 g kyseliny adipové, jakož i 505 g kyseliny dimethylolpropionové (DMPS) a kondensuje se při teplotě

v rozmezí 160 °C až 200 °C (maximální teplota v hlavě kolony 100 °C) až do dosažení hodnoty 90 meq (COOH)/100 g.

Polyester 3

Roztaví se 500 g hexandiolu, 520 g neopentylglykolu a 235 g trimethylolpropanu a potom se přidá při teplotě 100 °C 300 g kyseliny tereftalové, 450 g kyseliny iso-ftalové a 2,5 g dibutylcínoxidu. Reakční směs se kondensuje při teplotě v rozmezí 190 °C až 200 °C až do dosažení obsahu karboxylových skupin 14 meq (COOH)/100 g, ochladí se na teplotu 140 °C, přidá se 900 g kyseliny adipové a kondensuje se při teplotě v rozmezí 190 °C až 200 °C až do dosažení hodnoty 133 meq (COOH)/100 g. Potom se směs ochladí na teplotu 140 °C, přidá se 300 g kyseliny dimethylolpropionové a kondensuje se při teplotě v rozmezí 170 °C až 180 °C (maximální teplota v hlavě kolony 100 °C) až do dosažení obsahu karboxylových skupin 100 meq (COOH)/100 g.

Polyester 4

Roztaví se 500 g hexandiolu, 400 g neopentylglykolu a 350 g trimethylolpropanu. Při teplotě 100 °C se přidá 300 g kyseliny tereftalové, 450 g kyseliny iso-ftalové a 2,5 g dibutylcínoxidu a kondensuje se při teplotě v rozmezí 190 °C až 200 °C až do dosažení obsahu karboxylových skupin 7 meq (COOH)/100 g, Reakční směs se potom ochladí na teplotu 140 °C, přidá se 900 g kyseliny adipové a 300 g kyseliny dimethylolpropionové a kondensuje se při teplotě v rozmezí 160 °C až 170 °C, až do dosažení obsahu volných karboxylových skupin 128 meq (COOH)/100 g.

Potom se reakční směs ochladí na teplotu 140 °C a působí se na ni vakuem 100 mbar, dokud se nedosáhne hodnoty 110 meq (COOH)/100 g (asi 30 minut) .

P ř í k l a d 2

Samozesítující pojivo modifikované urethanem (SUP)

Syntesa pojiva podle předloženého vynálezu se provádí ve dvoulitrové čtyřhrdlé baňce se zpětným chladičem a čidlem pro měření teploty.

SUP 1

Ke 43,2 g diethylesteru kyseliny malonové, 0,8 g methylátu sodného a 74,0 g methylethylketonu se v průběhu 7 minut přidá 75,0 g difenylmethan-4,4'-diisokyanátu (MDI) a za chlazení se reakční směs míchá při teplotě 45 °C , dokud se nedosáhne obsahu NCO 5,5 % . Potom se přidá roztok 269,5 g polyesteru 1 v 92,5 g methylethylketonu v průběhu 2 minut, teplota se zvýší na 50 °C a míchá se až do dosažení obsahu NCO < 0,1 % . Po dalším zředění pomocí 54,4 g směsi butylglykolu a isopropylalkoholu (hmotnostní poměr 3 : 1) se disperguje se 675 g demineralisované vody, zahřáté na teplotu 50 °C . Při 250 mbar a teplotě 60 °C se z vodné fáze oddestiluje 170 g methyl-ethylketonu.

SUP 2

Ke 27,5 g methylethylketoximu (MEK-oxim) , 0,4 g dibutylcindilaurátu (DBTDL) a 55,6 g methylethylketonu se

v průběhu 2 minut přidá 66,6 g isophorondiisokyanátu (TPDI) a reakční směs se za chlazení míchá při teplotě 35 °C až do dosažení obsahu NCO 8,5 %. Potom se přidá v průběhu 3 minut roztok polyesteru 2 ve 110 g methylethylketonu, reakční teplota se zvýší na 50 °C a míchá se do dosažení obsahu NCO < 0,1 %. Po dalším zředění pomocí 54,4 g směsi butylglykolu a isopropylalkoholu (hmotnostní poměr 3 : 1) se neutralisuje pomocí 20,0 g triethylaminu (TEA) a potom se disperguje se 675 g demineralisované vody, zahřáté na teplotu 60 °C. Při 200 mbar a teplotě 60 °C se z vodné fáze oddestiluje 170 g methylethylketonu.

SUP 3

Ke 1110 g isophorondiisokyanátu a 75 g dibutylcín-dilaurátu se přidá za chlazení při teplotě v rozmezí 25 °C až 30 °C v časovém úseku 75 minut 435 g methylethylketoximum potom se teplota zvýší na 40 °C a reakční směs se míchá ještě po dobu jedné hodiny. Získá se takto methylethylketoximem zpoloviny chráněný isophorondiisokyanát.

Jak je výše popsáno, míchá se 55 g N-methylpyrrolidonu, 237,6 g polyesteru 3 a 186,9 g zpoloviny chráněného isophorondiisokyanátu, při teplotě 60 °C, dokud se nedosáhne obsahu NCO 0,4 %. Potom se přidá 21,1 g dimethylethanolaminu (DMEA), míchá se ještě jednu hodinu při teplotě 60 °C a disperguje se se 715 g demineralisované vody.

SUP 4

42,0 g N-methylpyrrolidonu, 220,0 g polyesteru 4 a 92,0 g isophorondiisokyanátu, zpoloviny chráněného methylethylketoximem, se míchá při teplotě 60 °C, dokud se

nedosáhne obsahu NCO 0,1 %. Potom se přidá 21,6 g dimethylethanolaminu, míchá se ještě po dobu jedné hodiny při teplotě 60 °C a potom se disperguje se 460 g demineralisované vody, zahřáté na teplotu 60 °C .

SUP 5

Ke 1220 g tetramethylxylylendiisokyanátu (TMXDI) a 0,75 g DBTL se za chlazení při teplotě v rozmezí 25 °C až 30 °C přidá v časovém úseku 75 minut 435 g methylethylketoximu, potom se teplota zvýší na 40 °C a reakční směs se míchá ještě po dobu jedné hodiny. Získá se takto TMXDI zpoloviny chráněný methylethylketoximem.

45,0 g N-methylpyrrolidonu, 219,6 g polyesteru 4 a 102,2 g tetramethylxylylendiisokyanátu, zpoloviny chráněného methylethylketoximem, se míchá při teplotě 60 °C , dokud se nedosáhne obsahu NCO 0,1 %. Potom se přidá 36,2 g triethanolaminu (TOLA) , míchá se ještě po dobu jedné hodiny při teplotě 60 °C a potom se disperguje se 400 g demineralisované vody, zahřáté na teplotu 60 °C .

SUP 6

Při teplotě v rozmezí 35 °C až 40 °C se homogenně smísí 230,0 g polyesteru 4 , 44,0 g N-methylpyrrolidonu, 27,4 g methylethylketoximu a s 0,05 g dibutylcindilaurátu a k této směsi se přidá 69,8 g isophorondiisokyanátu tak, aby reakční teplota nepřestoupila 65 °C . Reakční směs se míchá při teplotě 65 °C , dokud se nedosáhne obsahu NCO < 0,10 %. Potom se při teplotě 65 °C přidá 22,6 g dimethylethanolaminu, míchá se další hodinu a dále se disperguje se 490 g demineralisované vody, zahřáté na teplotu 65 °C .

P ř í k l a d 3

Srovnávací příklad

119,0 g isophorondiisokyanátu, chráněného methylethylketoximem (získáno reakcí jednoho molu isophorondiisokyanátu se 2 moly methylethylketoximu za přítomnosti 0,15 g dibutylcindilaurátu) , se homogenně smísí se 42,0 g N-methylpyrrolidonu a 220,0 g polyesteru 4, při teplotě 60 °C a tato směs se při této teplotě smísí se 21,6 g dimethylethanolaminu. Reakční směs se míchá ještě po dobu jedné hodiny při teplotě 60 °C a potom se disperguje s 515,0 g demineralisované vody, zahřáté na teplotu 60 °C .

P ř í k l a d 4

Příklad vypalovacího plnicího laku na basi SUP 4 (barva světle šedá)

	hmotnostní díly
SUP 4	65,7
smáčecí a dispergační pomocný prostředek (^R Additol XL 250)	0,3
prostředek pro zlepšení rozlivu	0,4
oxid titaničitý	12,0
Blanc fixe micro	10,0
Talkum Naintsch E 7	2,0
Flammruß 101	0,1
deionisovaná voda	9,5

Výsledky zkoušek jsou uvedeny dále v tabulce 4 .

P ř í k l a d 5

Příklad vodou ředitelného krycího laku na basi SUP 5

	hmotnostní díly
SUP 5	68,6
smáčecí a dispergační pomocný prostředek (^R Additol XL 250)	0,2
prostředek pro zlepšení rozlivu (^R Additol XW 390) , 25% ve vodě	0,5
ochranný prostředek proti světlu (^R Sanduvor 3212), 50% v butylglykolu	1,7
oxid titaničitý	23,5
deionisovaná voda	5,5

Výsledky SUB 5 v krycím laku

Zkouška	20' 130 °C	20' 150 °C
Tloušťka vrstvy (μm)	31	31
lesk < 20°	76 %	75 %
< 60°	88 %	89 %
tvrdost podle Herberta (s)	153	144
mřížkový zářez na ocelovém plechu	Gt 0	Gt 0

zkouška	20' 130°C	20' 150°C
---------	-----------	-----------

zkouška hloubením podle

Erichsena na ocelovém ple-

chu (mm)

9,9

9,9

odolnost vůči rozpouštědlům

acetone

< 20 s

< 20 s

xylene

1 min

2 min

ethanol/voda

9 min

min

Zkouška v celkové stavbě (KTL*/plnicí/krycí lak)

mřížkový zářez

Gt 0

zkouška hloubením podle

Erichsena (mm)

6

* KTL = katodické lakování máčením .

T a b u l k a 1

	IPS	TPS	K o m p o n e n t a					NPG	TMP
			ADPS	DMPS	5-SIP- DME-Na	HD			
Polyester 1	891	445	706	-	312	1241	365	440	
navážka (g)									
mol	5,361	2,680	4,831	-	1,053	10,501	3,505	3,279	
mol %	13,0	6,5	11,7	-	2,5	25,5	32,8	8,0	
polyester 2	455	210	910	505	-	665	195	235	
navážka (g)									
mol	2,739	1,264	6,227	3,765	-	5,627	1,872	1,751	
mol %	11,8	5,4	26,8	16,2	-	24,2	8,1	7,5	
polyester 3	450	300	900	300	-	500	520	235	
navážka (g)									
mol	2,709	1,806	6,158	2,237	-	4,231	4,993	1,751	
mol %	11,3	7,6	25,8	9,4	-	17,7	20,9	7,3	
polyester 4	450	300	900	300	-	500	400	350	
navážka (g)									
mol	2,709	1,806	6,158	2,237	-	4,231	3,841	2,608	
mol %	11,5	7,7	26,1	9,5	-	17,9	16,3	11,0	

T a b u l k a 1 (pokračování)

	poměr OH/COOH meq (COOH)/100 g meq (OH)/100 g			
polyester 1	1,359	7	223	a 27 meq ($\text{SO}_3^- \text{Na}^+$)/100 g
polyester 2	1,147	90	204	
polyester 3	1,195	100	252	
polyester 4	1,206	110	273	

Tabulka 2

Samozesítující uretanem modifikované pojivo

	použitý polyester	isokyanát. komponenta	chrán. čin. (neutr.st.%)	neutr. čin. (neutr.st.%)	meq SO ₃ / COOH/100g *	meq OH/100g *	% urethanu jako NH-C(O)-O *	% chrán. -NCO *
SUP 1	polyester 1	MDI	dietest. Na-sůl k.malonové (80 %)	-SO ₃ : 19 -COO : 5	77	4,56	3,24	
SUP 2	polyester 2	IPDI	MEKoxim TEA (100 %)	-COO : 53	60	4,56	3,24	
SUP 3	polyester 3	IPDI	MEKoxim DMEA (100 %)	-COO : 56	13	7,65	5,94	
SUP 4	polyester 4	IPDI	MEKoxim DMEA (100 %)	-COO : 78	96	5,68	4,04	
SUP 5	polyester 4	TMXDI	MEKoxim TOLA (100 %)	-COO : 75	93	5,50	3,92	
SUP 6	polyester 4	IPDI	MEKoxim DMEA (100 %)	-COO : 78	96	5,68	4,04	

T a b u l k a 2 (pokračování)

použitý polyester	isokyanát. komponenta	chrán. čin. (neutr.st.%)	neutr. čin. (neutr.st.%)	meq SO ₃ , * COOH/100g	meq OH/100g *	% urethanu jako NH-C(O)-O *	% chrán. -NCO *
SUP 6 polyester 4	IPDI	MEKoxim DMEA (100%)	-COO : 78	96	5,68	4,04	
srovn. polyester 4	IPDI zcela chrán.	MEKoxim DMEA (100%)	-COO : 72	177	-	7,44	ze zcela chr. IPDI

* vztaženo na pevnou pryskyřici (neutralizační amin a pomocný prostředek se do pevné pryskyřice nepočítá)

Tabulka 3

Stabilita při skladování

SUP 1 SUP 2 SUP 3 SUP 4 SUP 5 SUP 6 srovn.

Stabilita při skladování při 40 °C * ve dnech	30	16	35	25	26	35	7
--	----	----	----	----	----	----	---

* konec stability při skladování nastává začátkem sedimentace.

T a b u l k a 4

Výsledky zkoušek vybraných laků pro automobily

Zkoušené podmínky vypalování pojivo	pln.lak	kryc.lak	pln.lak	kryc.lak	tloušť.vrstvy / um	tvrd.dle Herberta (s)	st.lesku 20°	60°	přilnavost kryc.laku *	proražení **	stav kryc.laku ***
SUP 2	15'165°C	17'140°C	24	30	100	19%	62%	2 - 3	1	3	
	30'190°C	17'120°C	20	30	138	15%	57%	3	1	4	
SUP 4	15'165°C	17'140°C	35	27	130	67%	89%	2 - 3	0 - 1	2	
	30'190°C	17'120°C	38	25	144	61%	89%	2 - 3	2	-	
SUP 5	30'130°C	17'140°C	31	38	113	67%	89%	3	1	2	
	15'165°C	17'140°C	32	40	121	60%	87%	3	0 - 1	1	
	30'190°C	17'120°C	32	32	122	47%	82%	3	2	-	

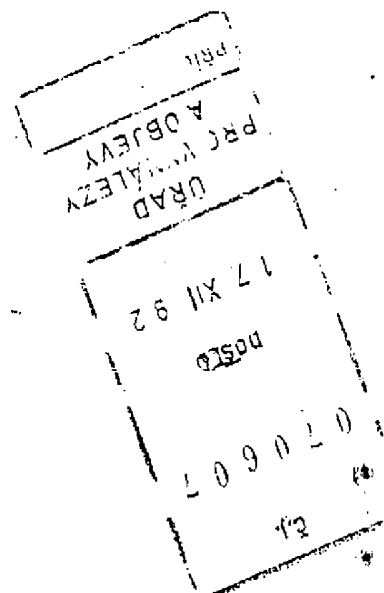
T a b u l k a 4 (pokračování)

zkoušené podmínky	vypalování tloušť. vrstvy / μ m	tvrd.dle st. lesku	přilnavost	proražení	stav					
pojivo	pln.lak kryc.lak	pln.lak kryc.lak Herberta (s)	20° 60° kryc.laku *	**	kryc.laku ***					
SUP 6	15' 165°	17' 140°	40	35	105	70%	89%	3	0 - 1	1 - 2
	30' 190°C	17' 120°C	40	35	138	62%	88%	2 - 3	0 - 1	-

* posouzení hodnoty : 9 = kompletní odloupenutí

** posouzení hodnoty : 5 = mnoho proražení

*** posouzení hodnoty : 1 = velmi dobrý
5 = špatný



PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodou ředitelné samozesítující pojivo modifikované urethanem a obsahující hydroxylové skupiny, připravitelné reakcí polyesterů, obsahujících hydroxylové skupiny a neutralisované a/nebo neutralisovatelné kyselinové skupiny, s podstechimetrickým množstvím, vztaženo na počet volných hydroxylových skupin, částečně blokových polyisokyanátů.
2. Pojivo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje hydroxylové skupiny v množství 3 až 350, výhodně 5 až 100 miligramekvivalentů (OH)/100 g pevné pryskyřice.
3. Pojivo podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsah chráněných isokyanátových skupin, počítáno jako -NCO, je v rozmezí 0,5 až 15 % hmotnostních, vztaženo na pevnou pryskyřici.
4. Pojivo podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsah urethanových skupin, počítáno jako NH-C(O)O-, je v rozmezí 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na pevnou pryskyřici.
5. Pojivo podle alespoň jednoho z předcházejících

nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje neutralisovatelné a/nebo neutralisované skupiny karboxylových kyselin a/nebo sulfonových kyselin a/nebo fosfonových kyselin.

6. Pojivo podle nároku 5 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství neutralisovaných skupin karboxylových kyselin a/nebo sulfonových kyselin a/nebo fosfonových kyselin je v rozmezí 5 až 200 , výhodně 10 až 90 miliekvivalentů sulfonátu, karboxylátu nebo fosfonátu, pro 100 g pevné pryskyřice.

7. Pojivo podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje další povlakové prostředky a/nebo další pojivové komponenty.

8. Použití pojiva podle alespoň jednoho z předcházejících nároků v povlakových systémech.

9. Použití pojiva podle alespoň jednoho z předcházejících nároků jako vypalovacího plnicího laku pro potahování automobilů.

10. Použití pojiva podle alespoň jednoho z předcházejících nároků 1 až 8 jako vypalovacího krycího laku.