PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 531

(19) ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999 - 862**

(22) Přihlášeno: **11.03.1999**

(30) Právo přednosti:
12.03.1998 DE 1998/19810660

(40) Zveřejněno: **15.09.1999**
(Věstník č. 9/1999)

(47) Uděleno: **11.06.2002**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14.08.2002**
(Věstník č. 8/2002)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7]:
C 08 G 18/72
C 08 G 18/34
C 08 G 18/08
C 09 D 175/04
C 08 K 5/3445

(73) Majitel patentu:
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce vynálezu:
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 vynálezu:

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

(57) Anotace:

Vodné zesíťující polyizokyanátové prostředky blokované cyklickými sloučeninami pyrazolu, způsob jejich výroby a jejich použití jako čirého laku nebo plnicí složky při lakování automobilů.

CZ 290531 B6

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

Oblast techniky

Vynález se týká vodných zesíťujících polyizokyanátových 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 izokyanátů, které ve vodné fázi umožňují vytvářet na jedné straně stabilní, na druhé straně reaktivní zesíťující prostředky. Příkladně alifatický polyizokyanát blokovaný 3,5–dimethylpyrazolem zesíťuje již při podmínkách vypalování 30 minut/120 až 130 °C, přičemž polyizokyanát blokovaný butanoximem vyžaduje 30 minut/140 °C.

Vodné polyizokyanátové zesíťující prostředky blokované pyrazoly se popisují příkladně ve WO 97/12 924, přičemž hydrofilizace těchto zesíťujících prostředků je omezena na polyhydroxykarboxylové kyseliny. Hydrofilizace jednodušší vestavbou mohohydroxykarboxylových kyselin není uváděna.

Z EP-A 0 576 952 a EP-A 0 566 953 je známé použití kyseliny hydroxypivalové a polyizokyanátů blokovaných Σ–kaprolaktamem, diethylesterem kyseliny malonové, ethylesterem kyseliny octové, oximy k výrobě směsí polyizokyanátů dispergovatelných ve vodě.

V EP-A 0 802 210 se rovněž popisují vodné polyizokyanátové zesíťující prostředky s blokací 3,5–dimethylpyrazolem. K hydrofilizaci těchto zesíťujících prostředků ale dochází pomocí neionických polyethylenoxidových řetězců. Ukázalo se ale, že laky na bázi těchto zesíťujících 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 polyizokyanátové zesíťující prostředky s dobrou reaktivitou, jednoduchou přípravou a dobrou korozní odolností.

Tento úkol byl vyřešen polyizokyanátovými zesíťujícími prostředky podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou vodné případně vodou ředitelné blokované polyizokyanáty sestávající z

a) 100 % ekvivalentních polyizokyanátové 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 NH_2–,

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

Předmětem vynálezu je také způsob výroby polyizokyanátových zesíťujících prostředků.

Výroba polyizokyanátových zesíťujících prostředků podle vynálezu se provádí stupňovitě, přičemž se předloží polyizokyanátová 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 blokovaných polyizokyanátů 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 polyizokyanátů a) tvořících základ blokovaných polyizokyanátů podle vynálezu se jedná o známé lakařské polyizokyanáty a/nebo cykloalifaticky vázané izokyanátové skupiny s obsahem izokyanátu od 7 do 30, s výhodou od 12 do 25 % hmotnostních. V úvahu připadají obzvláště známé lakařské polyizokyanáty vykazující biuretové, izokyanurátové a/nebo uretdionové skupiny na bázi 1,6–diizokyanátohexanu (HDI), 1–izokyanáto–3,3,5–trimethyl–5–izokyanátomethyl–cyklohexanu (IPDI) a/nebo bis–(4–izokyanátocyklohexyl)–methanu (H_{12}MDI).

Dále se mohou použít také polyizokyanáty nebo NCO–prepolymery s krátkým řetězcem na bázi aromatických diizokyanátů, jako příkladně diizokyanátotoluen (TDI) nebo 4,4–diizokyanátodifenylmethan (MDI).

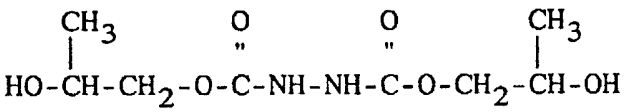
Obzvláště výhodné jako složky a) jsou však polyizokyanáty obsahující izokyanurátové skupiny na bázi HDI nebo H_{12}MDI.

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 reagencií, 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, izoforondiamin, bisketimin izoforondiaminu a methylizobutylketonu, 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 blokované a hydrofilizované složky a) smíchá s teplou destilovanou vodou a míchá se. Aby se vyrobil vodou ředitelný a při teplotě místnosti skladovatelný organicky rozpuštěný zesíťující prostředek, musí se výše uvedená násada zředit dalším rozpouštědlem, aby se snížila viskozita.

Polyizokyanátové zesíťující prostředky podle vynálezu mají následující výhody:

- možnost výroby i vysoce funkční polyizokyanátové složky a) (funkcionalita 3 až 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 polyizokynátových zesíťujících prostředků, které jsou blokovány butanonoximem.

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

Příklady provedení vynálezu

Příklad 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 polyizokyanátu obsahujícího izokyanurát na bázi 1,6–diizokyanátohexanu (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)	blokovaných NCO–skupin.

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

Provedení:

Polyizokyanát, 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 násada neutralizuje přídavkem dimethylethanolaminu, přikape se (demineralizovaná) voda o teplotě 70 °C a získá se modře třpytivá disperze (téměř roztok) blokovaného polyizokyanátového zesíťujícího prostředku. Obsah blokovaných NCO– činí 4,0 %, jeho blokovaný ekvivalent NCO– 1050 g.

Příklad 2 (srovnávací)

Tento příklad má ukázat, že je obtížné vyrobit z dihydroxykarboxylové kyseliny, jako je kyselina dimethylpropionová, a vysocefunkčního polyizokyanátu (F nejméně 3,5) podle příkladu 1 ve vodě dispergovatelný polyizokyanátový 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 vysoceviskózní tavenina tvořící při tažení vlákna, téměř rosolovitá, kterou již není možné dispergovat.

Příklad 3 (použití)

Tento příklad demonstruje vlastnosti zesíťujícího prostředku podle vynálezu podle příkladu 1 ve srovnání s běžně obchodně dodávaným polyizokyanátovým zesíťujícím prostředkem blokovaným 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 polyizokyanát blokovaný butanonoximem 1 val blok. NCO % 955 g	32,89	–
Zesiťující 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
Zesítění blokovaných 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 5 mm/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 mokrý 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 (Wd* = průnik)	WD*26 mm	WD*10 mm

Z výše uvedeného přehledu je zřejmé, že lak 2 se zesiťujícím prostředkem podle vynálezu je reaktivnější 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.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vhodné případně vodou ředitelné blokované polyizokyanáty sestávající z

a) 100 % ekvivalentních polyizokyanátové 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 NH_2–,

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

2. Způsob výroby polyizokyanátových zesíťujících prostředků podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se postupně předloží polyizokyanátová 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 80 °C se nechá zreagovat 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 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 blokovaných polyizokyanátů 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.

Konec dokumentu