

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

296 201

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1998-2707**
(22) Přihlášeno: **25.08.1998**
(30) Právo přednosti: **25.08.1997 DE 1997/19736920**
(40) Zveřejněno: **17.03.1999**
(**Věstník č. 3/1999**)
(47) Uděleno: **08.12.2005**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **15.02.2006**
(**Věstník č. 2/2006**)

(73) Majitel patentu:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE

(72) Původce:

Wamprecht Christian Dr., Neuss, DE
Kahl Lothar Dr., Estado de Mexico, MX
Klinksiek Bernd Ing., Bergisch Gladbach, DE
Yuva Nusret Ing., Wermelskirchen, DE

(74) Zástupce:

JUDr. Miloš Všečeka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby vodného potahovacího
prostředku pro vypalované nátěry**

(57) Anotace:

Způsob výroby vodného potahovacího prostředku, kombinací
A) polyolové složky na bázi polyesterpolyolů,
polyakrylátpolyolů a/nebo polyesterpolyakrylátpolyolů s
obsahem hydroxylových skupin od 1,0 do 6,0 %
hmotnostních, s obsahem karboxylových skupin od 0 do 1,5 %
hmotnostních, s hmotnostním středem molekulové hmotnosti
od 2000 do 50 000 a s teplotou skelného přechodu ≥ 30 °C, a
B) polyizokyanátové složky s blokovanými izokyanátovými
skupinami na bázi (cyklo)alifatických polyizokyanátů s
obsahem blokových izokyanátových skupin od 10,0 do
25,0 % hmotnostních, a případně dalších složek, ve vodné
disperzi, buď postupem přímého dispergování nebo postupem
přeměny fázi pomocí dispergačního zařízení s dispergačním
výkonem, vztaženým k objemu, 1×10 až
 $9,8 \times 10\,000$ W/cm³.

CZ 296201 B6

Způsob výroby vodného potahovacího prostředku pro vypalované nátěryOblast techniky

- 5 Vynález se týká způsobu výroby vodného potahovacího prostředku, tvořeného polyoly s hydroxylovými skupinami a blokovanými polyizokyanátovými zesíťovacími činidly, který na potahovaném povrchu výhodně zasychá práškově a po vypálení vytváří laky s vysokou odolností vůči vodě, chemikáliím a rozpouštědlům, zejména na kovových substrátech.

10 Dosavadní stav techniky

- Vodné disperze polyurethanu jsou známy (viz například *houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E20, s. 1659*). Při vysokých nárocích, jaké jsou například při lakování automobilů, ale nereaktivní polyurethany vykazují různé nedostatky. Důvodem je
15 chybějící zesíťení mezi makromolekulami, vytvářejícími film, které se projevuje oslabenou odolností vůči vodě, chemikáliím a rozpouštědlům, jakož i horšími mechanickými vlastnostmi. Lepší vlastnosti dávají novější dodatečně zesíťované systémy potahování, které se například získávají kombinací izokyanátových reaktivních pryskyřic blokovanými polyizokyanátovými zesíťovacími prostředky (viz *J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Advances in Urethane Science and Technology, K. C. Fritsch and D. Klemperer, Editors, Vol. 10, s. 121-168 (1987)*).
20

- Jako pryskyřice se používají pryskyřice polyurethanové, pryskyřice polyepoxidové, pryskyřice polyesterové nebo pryskyřice polyakrylátové, případně jejich disperze, které jsou zesíťovatelné prostřednictvím hydroxylových skupin. Zesíťovacími činidly jsou blokované polyizokyanáty,
25 které jsou případně hydrofilně modifikovány. Takové systémy jsou známy například z DE-A 4 213 527, EP-A 581 211, EP-A 427 028, US 4 543 144, DE-A 3 345 448 a DE-A 2 829 648.

- Systémy, přicházející v úvahu pro lakové a potahovací použití, mají vlastnost vykazovat již při teplotě místnosti dobré filmotvorné vlastnosti. Pokud tato vlastnost není vznikají filmy s celkově
30 nízkou úrovní kvality. Zde je třeba uvést špatný rozliv laku a nižší lesk. Částečně se tvorba filmu podporuje přidávkem rozpouštědel a koalescenčních prostředků.

- Nanášení práškových laků z vodné fáze je například popsáno v DE-A 19 523 084, DE-A 19 540 977, EP-A 652 264, EP-A 714 958 a WO 96/375612. Je nevýhodné, že na extruzi pojiva
35 při výrobě navazuje pochod mletí, který je nákladný a spojený s vysokými cenami. Kromě toho je jemnost částic prášku při pochodu mletí omezena, což se často projevuje nedostatečnou stabilitou proti sedimentaci takto vyrobených suspenzí prášků.

- V EP-A 0 805 171 je popsán způsob výroby vodných dispersí, které obsahují kombinaci polyolů, majících hydroxylové skupiny s blokovanými polyizokyanátovými zesíťovacími činidly. Při tom se používá pracovní tlak paprskovitého dispergátoru 2 MPa (viz př. 3), což odpovídá výkonu, vztaženému na objem 136 000 w/cm³.
40

Podstata vynálezu

- 45 Jak bylo nyní překvapivě zjištěno, podařilo se vyrobit hodnotné bezrozpuštědlivé, práškově zasychající, teplem vytvrzovatelné lakové disperze na bázi vybraných polyhydroxylových složek a blokovaných polyizokyanátů hospodárným způsobem. Při tom vznikající produkty představují hodnotné jednosložkově zpracovávané potahovací prostředky a umožňují výrobu povlaků se
50 zvláště cennými vlastnostmi. Je nutné vyzdvihnout, že v systému potahování nejsou žádná organická rozpouštědla, nebo jsou jen ve velmi malém množství, a že se získávají velmi dobře rozlité, vysoce lesklé lakové filmy s velmi dobrou odolností proti vodě, rozpouštědlům a chemikáliím.

Dále je výhodné, že se mohou laky, vyrobené podle předloženého vynálezu, zpracovávat na stávajících lakovacích zařízeních pro lakování za mokra, přestože jde o práškově zasychající pojiva. Získávají se slabší vrstvy s dobrým rozlivem, než při dosavadním práškovém lakování, a čisticí pochody sou ve srovnání s práškovým lakováním zjednodušeny vystřikáváním přístrojů a kabin. Též ve srovnání s rozpouštědlovým lakováním je náklad na čištění menší, protože při teplotě místnosti nedochází k žádné tvorbě filmu, případně ve srovnání s dvousložkovými laky k žádnému zesílení.

Dosavadní známé systémy laků na bázi vody, které jsou již při teplotě místnosti filmotvorné, potřebují ke své výrobě buď značná množství neiontových emulgátorů, nebo vykazují vysoký obsah karboxylových skupin, které jsou neutralizovány čpavkem, nebo aminy (iontové emulgátory). To často vede k tvorbě mikrobublinek při výrobě a aplikaci laků a kromě toho je též důvodem pro často špatnou odolnost odpovídajících lakových filmů proti vodě. Kromě toho mají tyto lakové systémy často jen úzké rozmezí aplikace (oblast teplot a relativní vlhkosti vzduchu při používání) a vykazují zřetelný sklon k tvorbě bublinek (vaření). Toto je u výhodně práškově zasychávajících povrchů značně příznivější. Povrchové vlastnosti jsou méně závislé na klimatických podmínkách (teplota, relativní vlhkost vzduchu) při aplikaci. Dále se mohou docílit větší tloušťky vrstev bez vzniku vaření, vyvolaném odpařováním vody.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob výroby potahovacího prostředku, jehož podstata spočívá v tom, že se navzájem kombinují

- A) polyolové složky na bázi polyesterpolyolů, polyakrylátpolyolů a/nebo polyesterpolyakrylátpolyolů s obsahem hydroxylových skupin od 1,0 do 6,0 % hmotnostních, s obsahem karboxylových skupin od 0 do 1,5 % hmotnostních, se střední molekulovou hmotností od 2000 do 50 000 a s teplotou skelného přechodu $\geq 30^\circ\text{C}$,
- B) polyizokyanátové složky s blokovanými polyizokyanátovými skupinami na bázi (cykloalifatických) polyizokyanátů s obsahem blokových izokyanátových skupin od 10,0 do 25,0 % hmotnostních,
- C) případně další polyfunkční polyoly,
- D) případně další zesíťovací činidla,
- E) případně externí emulgátory a
- F) případně obvyklé přísady, jako jsou například neutralizační prostředky, katalyzátory, pomocné látky a/nebo přísady, jako jsou odplyňovací prostředky, prostředky pro rozliv, radikálové akceptory, antioxidanty a/nebo látky, absorbující UV záření, zahušťovadla, malé podíly rozpouštědel a biocidů,

ve vodné disperzi buď postupem přímého dispergování, nebo postupem přeměny fází pomocí dispergačního zařízení s dispergačním výkonem, vztaženým k objemu 1×10 až $9,8 \times 10\,000 \text{ W/cm}^3$.

Pojiva, vyrobená podle vynálezu, mají v disperzi střední velikost částecek od 0,05 do 10 μm , výhodně od 0,1 do 5 μm , výhodněji od 0,15 do 2,5 μm a nejvýhodněji od 0,2 do 1,5 μm .

Pro výrobu takovýchto disperzí, výhodně práškově zasychávající disperzí, dispergačními procesy, se používají obvykle dispergační zařízení s vysokým dispergačním výkonem, vztaženým k objemu, například homogenizační trysky s uvolněním tlaku.

Dispergační stroje jsou známy například z publikace *Formation of Emulsions* v P. Beche, *Encyclopedia of Emulsions Technology, Vol. 1, New York, Basel, Decker 1983*, dokud se však pro výrobu práškově zasychajících vodných disperzí nepoužily. Oblast výkonnosti dispergačních

strojů činí podle vynálezu 1×10 až $9,8 \times 10\,000 \text{ W/cm}^3$, výhodně 1×10 až $1 \times 10\,000 \text{ W/cm}^3$, obzvláště výhodně 1×10 až $1 \times 1000 \text{ W/cm}^3$.

5 Dispergační stroje se volí podle velikosti výkonu, vztaženého na objem. Pro výrobu jemnozrn-
ných disperzí (průměr částic asi $1 \mu\text{m}$) jsou potřebné dispergační stroje s vysokými výkony,
vztaženými na objem, například vysokotlaké homogenizátory. Pomocí strojů s rotorem a stato-
rem se již tak jemnozrné disperze nedají dobře vyrobit. U proudového dispergátoru, popsaného
v EP-A 0 101 007, se jedná o speciální trysku s uvolněním tlaku, která má podstatně vyšší stupeň
účinku než vysokotlaké homogenizátory. Již při homogenizačním tlaku $5,0 \text{ MPa}$ se pomocí
10 proudového dispergátoru docílí rozdělení velikosti částic, pro které by byl zapotřebí vysokotlaký
homogenizátor s tlakem $20,0 \text{ MPa}$.

Pomocí proudového dispergátoru jako dispergačního zařízení se mohou zvláště výhodně vyrábět
jemnozrné disperze, a to jak kontinuálně, tak i diskontinuálně.

15 Podle předloženého vynálezu se rovněž může vodná disperze převést přeměnou fází z emulze
voda-v-oleji na emulzi olej-ve-vodě.

20 Potahovací prostředky, vyrobené podle vynálezu a vynálezu odpovídající, se mohou použít
k vypalovacímu lakování na libovolných substrátech, odolných proti horku, například jako čirý
lak nebo jako pigmentovaný lak k výrobě jednovrstvých a vícevrstvých nátěrů, například
v oblasti motorových vozidel.

Polyolová složka A) potahovacího prostředku podle vynálezu je tvořena

- 25 a) 0 až 100 hmotnostními díly polyesterové složky, sestávající z nejméně jednoho polyester-
polyolu s hydroxylovým číslem od 20 až 240 mg KOH/g při čísle kyselosti $< 12 \text{ mg KOH/g}$
a s teplotou skelného přechodu do -40 do $+100 \text{ }^\circ\text{C}$,
- b) 0 až 15 hmotnostními díly olefinicky nenasycené esterové složky, sestávající z alespoň
30 jednoho (cyklo) alkylesteru kyseliny maleinové s 1 až 12 atomy uhlíku v (cyklo)alkylovém
zbytku,
- c) 0 až 70 hmotnostními díly (cyklo)alkylesteru kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s 1 až
18 atomy uhlíku v (cyklo)alkylovém zbytku,
- d) 0 až 50 hmotnostními díly aromatického, olefinicky nenasyceného monomeru,
- e) 0 až 50 hmotnostními díly hydroxyalkylesteru kyseliny akrylové a/nebo methakrylové se 2
35 až 6 atomy uhlíku v hydroxyalkylovém zbytku a/nebo produktů jejich reakce s epsilon-
kaprolaktonem o maximální molekulové hmotnosti 500, jakož i adičními produkty kyseliny
akrylové a/nebo methakrylové a monoepoxidovými sloučeninami, které mohou také vznikat
in situ během radikálové polymerace,
- f) 0 až 5 hmotnostními díly olefinicky nenasycených karboxylových kyselin a
- 40 g) 0 až 30 hmotnostními díly dalších kopolymerizovatelných, olefinicky nenasycených slouče-
nin,

přičemž součet všech hmotnostních dílů složek a) až g) dává 10.

45 Polyolová složka A) má obsah hydroxylových skupin od 1 do 6 % hmotnostních, výhodně od 1,5
do 5,5 % hmotnostních a obzvláště výhodně od 2 do 5 % hmotnostních. Obsah karboxylových
skupin činí 0 až 1,5 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 1,4 % hmotnostních a obzvláště výhodně
0,2 až 1,3 % hmotnostních. Střední molekulová hmotnost stavitelná pomocí gelové permeační
chromatografie (hmotnostní střed, standard polystyren) činí 2000 až 50 000, výhodně 2500 až
40 000 a obzvláště výhodně 3000 až 35 000. Teplota skelného přechodu dle diferenciální
50 termoanalýzy (DTA) činí $\geq 30 \text{ }^\circ\text{C}$, výhodně od 30 do $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a obzvláště výhodně od 30 do
 $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Polyolová složka A) je výhodně tvořena

- a) 0 až 60 díly hmotnostními polyesterové složky, sestávající z nejméně jednoho polyester-polyolu s hydroxylovým číslem od 30 do 200 mg KOH/g při čísle kyselosti < 10 mg KOH/g a s teplotou skelného přechodu od -30 do +70 °C,
 - b) 0 až 12,5 hmotnostními díly olefinicky nenasycené esterové složky, tvořené alespoň jedním (cyklo)alkylesterem kyseliny maleinové s 1 až 6 atomy uhlíku v (cyklo)alkylovém zbytku,
 - c) 5 až 65 hmotnostními díly (cyklo)alkylesteru kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s 1 až 12 atomy uhlíku v (cyklo)alkylovém zbytku,
 - d) 0 až 45 hmotnostními díly styrenu, alfa-methylstyrenu a/nebo vinyltoluenu,
 - e) 5 až 45 hmotnostními díly hydroxyalkylesteru kyseliny akrylové a/nebo methakrylové se 2 až 4 atomy uhlíku v hydroxyalkylovém zbytku a/nebo produkty jejich reakce s epsilon-kaprolaktonem o maximální molekulové hmotnosti 500, jakož i adičními produkty kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s monoepoxidovými sloučeninami, které mohou vznikat také in situ během radikálové polymerace,
 - f) 0 až 4 hmotnostními díly kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, kyseliny maleinové, kyseliny fumarové a/nebo polyesteru kyseliny maleinové, případně kyseliny fumarové s 1 až 8 atomy uhlíku v alkoholovém zbytku a
 - g) 0 až 25 hmotnostními díly dalších kopolymerizovatelných olefinicky nenasycených sloučenin,
- přičemž součet všech hmotnostních dílů složek a) až g) dává 100.

Obzvláště výhodně je složka A) tvořena

- a) 0 až 40 hmotnostními díly polyesterové složky, sestávající z nejméně jednoho polyester-polyolu s hydroxylovým číslem od 40 až 160 mg KOH/g při čísle kyselosti < 8 mg KOH/g a s teplotou skelného přechodu od -30 do +60 °C,
 - b) 1 až 10 hmotnostními díly dimethylesteru kyseliny maleinové, diethylesteru kyseliny maleinové, dibutylesteru kyseliny maleinové nebo směsí těchto monomerů,
 - c) 10 až 60 hmotnostními díly (cyklo)alkylesteru kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s 1 až 9 atomy uhlíku v (cyklo)alkylovém zbytku,
 - d) 5 až 46 hmotnostními díly styrenu,
 - e) 10 až 42,5 hmotnostními díly hydroxyethylakrylátu, hydroxyethylmethakrylátu, hydroxypropylakrylátu, hydroxypropylmethakrylátu, hydroxybutylakrylátu a/nebo hydroxybutylmethakrylátu a
 - f) 0,5 až 4 hmotnostními díly kyseliny akrylové a/nebo methakrylové,
- přičemž součet všech hmotnostních dílů složek a) až f) dává 100.

U polyesterové složky a) se jedná o nejméně jeden hydroxyfunkční polyester s hydroxylovým číslem od 20 do 240 mg KOH/g, výhodně od 30 do 200 mg KOH/g a obzvláště výhodně od 40 do 160 mg KOH/g. Číslo kyselosti je pod 12 mg KOH/g, výhodně pod 100 mg KOH/g a obzvláště výhodně pod 8 mg KOH/g. Teplota skelného přechodu polyesterové složky a) činí od -40 do +100 °C, výhodně od -30 do +80 °C a obzvláště výhodně od -30 do +60 °C. Za stechiometrie použitých výchozích látek vypočitatelná molekulová hmotnost polyesterpolyolů činí od asi 460 do 11 300 g/mol, výhodně od asi 570 do 7500 g/mol a obzvláště výhodně od asi 700 do 5700 g/mol. Při výrobě hydroxyfunkčního polyesteru se může použít celkem 6 skupin monomerních složek:

- 1) Cykloalkandioly (to znamená dvojmocné alkoholy s (cyklo)alifaticky vázanými hydroxylovými skupinami) s oblastí molekulových hmotností 62 až 286, jako je například ethandiol,

1,2-propandiol a 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, neopentylglykol, cyklohexan-1,4-dimethanol, 1,2-cyklohexandiol, 1,4-cyklohexandiol, 2-ethyl-2-butylpropandiol, dioly, obsahující etherový kyslík, jako jsou například ethylenglykol, triethylenglykol, tetraethylenglykol, dipropylenglykol, tripropylenglykol, polyethylenglykol, polypropylenglykol nebo polybutylenglykol s maximální molekulovou hmotností asi 2000, výhodně asi 1000 a obzvláště výhodně asi 500. Produkty reakce výše uvedených diolů s epsilon-kaprolaktonem se rovněž mohou použít jako dioly.

- 2) trojmocné a výšemocné alkoholy s oblastí molekulových hmotností 92 až 254, jako jsou například glycerol, trimethylolpropan, pentaerythritol, dipentaerythritol a sorbit, produkty reakce těchto alkoholů s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, případně s epsilon-kaprolaktonem až do molekulové hmotnosti asi 2000, výhodně do asi 1000.
- 3) monoalkoholy, jako je například ethanol, 1-propanol a 2-propanol, 1-butanol a 2-butanol, 1-hexanol, cyklohexanol a benzylalkohol, produkty reakce těchto alkoholů s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, případně s epsilon-kaprolaktonem až do molekulové hmotnosti asi 2000, výhodně do asi 1000, obzvláště výhodně do asi 500.
- 4) dikarboxylové kyseliny o molekulové hmotnosti 116 až do asi 600 a/nebo jejich anhydridy, jako je například kyselina ftalová, anhydrid kyseliny ftalové, kyselina izoftalová, kyselina tetrahydroftalová, anhydrid kyseliny tetrahydroftalové, kyselina hexahydroftalová, anhydrid kyseliny hexahydroftalové, anhydrid kyseliny maleinové, kyselina fumarová, kyselina jantarová, anhydrid kyseliny jantarové, kyselina adipová, dikyselina dodekanová a hydrogenované dimerní mastné kyseliny.
- 5) výšefunkční karboxylové kyseliny, případně jejich anhydridy, jako je například kyselina trimellitová a anhydrid kyseliny trimellitové a
- 6) monokarboxylové kyseliny, jako je například kyselina benzoová, kyselina cyklohexankarboxylová, kyselina 2-ethylhexanová, kyselina kapronová, kyselina kaprylová, kyselina kaprinová, kyselina laurová a přírodní a syntetické mastné kyseliny.

Při výrobě polyesterů a) se mohou použít vždy libovolné směsi monomerních složek 1) až 6) s tím, že volba probíhá tak, aby výsledné polyestery měly jak hydroxylová čísla v oblasti od 20 do 240 mg KOH/g při číslech kyselosti <12 mg KOH/g, tak i teploty skelného přechodu od -40 do +100 °C.

Tato podmínka je splněna tehdy, když se při výrobě polyesteru použije vhodný poměr „změkčujících“ monomerních složek, které vedou ke snížení teploty skelného přechodu polyesteru, k „tvrdícím“ monomerům které vedou ke zvýšení teploty skelného přechodu.

„Změkčující“ monomerní složky jsou například alifatické dioly, jako je například 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol nebo alifatické dikarboxylové kyseliny, jako je například kyselina adipová nebo dikyselina dodekanová.

„Tvrdící“ monomerní složky jsou například cyklické aromatické dikarboxylové kyseliny, jako je například kyselina ftalová, kyselina izoftalová a kyselina tereftalová, nebo dioly, jako je například 1,4-cyklohexandiol, cyklohexan-1,4-dimethanol nebo neopentylglykol.

Výroba polyesteru a) probíhá o sobě známým způsobem podle method, které jsou podrobně popsány například v „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie“, Verlag Chemie Weinheim, 4. Auflage (1980), Band 19, s.61 a další, nebo v H. Wagner a H.F. Sarx v „Lackkunstherze“, Carl Hansen Verlag, München (1971), s. 86 až 152. Esterifikace probíhá případně v přítomnosti katalytického množství obvyklých esterifikačních katalyzátorů, jako jsou například kyseliny, jako kyselina p-toluensulfonová, zásady jako je hydroxid lithný, nebo slou-

čeniny přechodových kovů, jako je tetrabutylát titanu, při asi 80 až 260 °C, výhodně od 100 do 240 °C.

5 Esterifikační reakce se provádí tak dlouho, až se dosáhne požadované hodnoty hydroxylového čísla a čísla kyselosti. Molekulová hmotnost polyesterpolyolů se může vypočítat ze stechiometrie výchozích látek (s přihlédnutím k výsledným hydroxylovým číslům a číslům kyselosti).

10 Složka b) je tvořena nejméně jedním (cyklo)alkylesterem kyseliny maleinové s 1 až 12, výhodně s 1 až 8, obzvláště výhodně s 1 až 4 atomy uhlíku v (cyklo)akrylovém zbytku. Vhodné jsou například dimethylester kyseliny maleinové, diethylester kyseliny maleinové, di-*n*-butylester kyseliny maleinové, 2-ethylhexylester kyseliny maleinové, di-*n*-decylester kyseliny maleinové, di-*n*-dodecylester kyseliny maleinové a dicyklohexylester kyseliny maleinové.

15 Složka c) je tvořena nejméně jedním (cyklo)alkylesterem kyseliny akrylové a/nebo kyseliny methakrylové s 1 až 18, výhodně s 1 až 12 a obzvláště výhodně s 1 až 9 atomy uhlíku v (cyklo)alkylovém zbytku, jako je například methyl(meth)akrylát, ethyl(meth)akrylát, propyl(meth)akrylát, izopropyl(meth)akrylát, *n*-butyl(meth)akrylát, izobutyl(meth)akrylát, *tert*-butyl(meth)akrylát, cyklohexyl(meth)akrylát, 2-ethylhexyl(meth)akrylát, cyklohexyl(meth)akrylát, 2-ethylhexyl(meth)akrylát, izobornyl(meth)akrylát, 3,3,5-trimethylcyklohexyl(meth)akrylát, stearyl(meth)akrylát a benzyl(meth)akrylát.

Složka d) je tvořen nejméně jedním aromatickým, olefinicky nenasyceným monomerem, jako je například styren, alfamethylstyren a vinyltoluen. Výhodný je styren.

25 Složka e) je tvořen nejméně jedním hydroxyalkylesterem kyseliny akrylové a/nebo methakrylové se 2 až 6 atomy uhlíku v hydroxyalkylovém zbytku a/nebo jejich produkty reakce s epsilon-kaprolaktonem s maximální molekulovou hmotností 500, jakož i produkty adice kyseliny akrylové a/nebo kyseliny methakrylové s monoepoxidovými sloučeninami, které se mohou vytvořit též *in situ* během radikálové polymerace. Mohou se použít například hydroxyethyl(meth)akrylát, hydroxypropyl(meth)akrylát (směs izomerů vznikající vazbou propylenoxidu na kyselinu (meth)akrylovou), hydroxybutyl(meth)akrylát, produkty adice těchto monomerů s epsilon-kaprolaktonem až do maximální molekulové hmotnosti 500. Pojem „hydroxyalkylester“ při tom má zahrnovat též zbytky, vykazující esterové skupiny, které vznikají adicí epsilon-kaprolaktonu na jednoduché hydroxyalkylestery. Dále je třeba pohlížet jako na „hydroxyalkylestery kyseliny (meth)akrylové“ též na produkty reakce kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s monoepoxidovými sloučeninami, které mohou navíc nést ještě skupiny OH, a které jsou proto vhodné jako monomery e). Příkladem vhodných monoepoxidů jsou ^RCardura E10 (Shell), 2-ethylhexylglycidylether a glycidol-(1,2-epoxy-3-propanol). Tyto reakční produkty se mohou vyrobit též *in situ* za reakčních podmínek radikálové polymerace.

40 Složka f) je tvořena nejméně jednou olefinicky nenasycenou karboxylovou kyselinou, jako je například kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina maleinová, kyselina fumarová, polyester kyseliny maleinové a/nebo kyseliny fumarové s 1 až 18 atomy uhlíku v alkoholovém zbytku, výhodná je kyselina akrylová a kyselina methakrylová.

45 Složka g) je tvořena kopolymerizovatelnými olefinicky nenasycenými sloučeninami, které se liší od třídy sloučenin a) až f), jako jsou například alfa-olefiny, jako je 1-okten nebo 1-decen; vinylestery, jako je například vinylacetát, vinylpropionát, vinylbutyrát, ^RVeoVa9 a ^RVeoVa10 od fy. Shell; jiné vinylové sloučeniny, jako je například *N*-vinyl-pyrrolidon, *N*-vinylkaprolaktam a *N*-vinylkarbazol.

50 Výroba polyolové složky A) probíhá radikálovou polymerací složek b) až g) buď v inertním organickém rozpouštědle, nebo bez rozpouštědel v substanci. Složka a) se podle potřeby účelně předkládá, ale může se též použít jako směs s monomerními složkami b) až g) při radikálové polymeraci. Je však též možné složku a) přimísit k vzniklému hotovému polymeru po polymeraci

složek b) až g). Při výrobě polyolové složky A) se mohou jako výchozí látky a) až g) použít v mezích množstevních podílů libovolné směsi s tím, že se tento výběr provede tak, aby výsledná polyolová pojiva vykazovala hydroxylové číslo a teploty skelného přechodu ve výše uvedených mezích.

5

Tyto podstatné podmínky pro použitelnost polyolů podle vynálezu jsou splněny tehdy, když se při výrobě kopolymerů použije vhodný poměr „změkčujících“ monomerů, které vedou ke snížení teploty skelného přechodu, k „tvrdícím“ monomerům, které vedou ke zvýšení teploty skelného přechodu.

10

„Změkčujícími“ monomery jsou například alkylestery kyseliny akrylové, například ethylakrylát, n-butylakrylát, izobutylakrylát a 2-ethylhexylakrylát.

15

„Tvrdícími“ monomery jsou například (cyklo)alkylestery kyseliny methakrylové s krátkým řetězcem, jako například methylmethakrylát, ethylmethakrylát, izopropylmethakrylát, izobutylmethakrylát, *tert*-butylmethakrylát, cyklohexylmethakrylát, neopentylmethakrylát, izobornylmethakrylát a 3,3,5-trimethylcyklohexylmethakrylát; vinylaromáty, jako je například styren, vinyltoluen a alfa-methylstyren.

20

Vhodnými iniciátory k provádění radikálové polymerace jsou obvyklé radikálové iniciátory, jako jsou například alifatické azosloučeniny, jako nitril kyseliny azodiizomáselné, azo-bis-2-methylvaleronitril, 1,1-azo-bis-1-cyklohexanitril, a alkylester kyseliny 2,2-azo-bis-izomáselné; symetrické diacylperoxyd, jako například acetylperoxid, propionylperoxid nebo butyrylperoxid, benzoylperoxyd, substituované bromem, nitroskupinou, methylovou skupinou nebo methoxy-

25

skupinou; laurylperoxyd; symetrické peroxydikarbonáty, například diethylperoxydikarbonát, diizopropylperoxydikarbonát, dicyklohexylperoxydikarbonát, jakož i dibenzoylperoxydikarbonát; *tert*-butylperoxy-2-ethylhexanoát, *tert*-butylperbenzoát; hydroperoxyd, jako například *tert*-butylhydroperoxid, kumylhydroperoxid; dialkylperoxyd, jako je dikumylperoxid, *tert*-butylkumylperoxid, di-*tert*-butylperoxid nebo di-*tert*-amylperoxid.

30

Vhodnými rozpouštědly pro výrobu polyolové složky A) jsou například taková rozpouštědla, která se po kroku emulgování mohou z vodné fáze disperze odstranit vakuovou destilací a výhodně jsou inertní vůči izokyanátové skupině. Jako příklad se uvádějí ketony, jako je aceton, methylethylketon a estery, jako je ethylacetát a butylacetát.

35

Při výrobě polyolového pojiva A) se do polymeračního reaktoru předloží reakční prostředí pro radikálovou polymeraci a zahřeje se na požadovanou teplotu polymerace. Za polymerační prostředí může sloužit rozpouštědlo, případně směs výše uvedených rozpouštědel, pokud se má použít, je to polyesterová složka nebo též složka b). Rovněž je možné jako reakční prostředí použít libovolnou kombinaci z rozpouštědel a složek a) a/nebo b). Po dosažení požadované polymerační teploty se do reakčního prostředí začne, výhodně se současným začátkem, přidávat směs monomerů, tvořená složkami c) až g) a případně a) a/nebo b), jakož o radikálový iniciátor. Při tom se olefinicky nenasycené součásti směsi monomerů radikálově kopolymerují, přičemž se případně použitý polyester a) může s kopolymerem chemicky vázat roubovacími reakcemi, ke kterým

45

může za reakčních podmínek více nebo méně docházet. Polyesterová složka a) výhodně nevykazuje žádné nenasycené dvojné vazby. Aby se však docílily speciální vlastnosti produktu, může se ale též ukázat potřebné použití polyesterů, které mají polymerovatelné dvojné vazby a mohou tedy podstoupit polymerační reakce, nebo reakce roubovací.

50

Polymerační teplota se pohybuje od 80 až do 220 °C, výhodně od 90 do 200 °C a obzvláště výhodně od 120 d 180 °C.

55

Pro regulaci molekulové hmotnosti polyolového pojiva se mohou při provádění polymerace použít obvyklé modifikátory. Například se jako modifikátory mohou uvést *tert*-dodecylmerkaptan, n-dodecylmerkaptan a merkaptoethan.

Polymerace se obecně provádí, zejména při použití rozpouštědel výše uvedeného druhu, v uzavřeném tlakovém polymeračním reaktoru, s automatickou regulací teploty za tlaku až do 2,0 mPa. U bezrozpouštědlového postupu se za použití výševroucích monomerních součástí, které za zvolených polymeračních teplot nevyvolávají reflux, se může polymerace provádět též za atmosférického tlaku.

Polyolové složky A), získané popsáním polymeračním postupem, představují cenné pojivové složky pro výrobu vodných suspenzí prášků podle vynálezu a tvoří podstatnou polyolovou součást, případně vedle dalších složek, obsahujících hydroxylové skupiny, jako jsou například další polyestery, polyethery, polyakryláty, polykarbonáty a/nebo polyurethany, které se podle potřeby mohou vedle polyolové složky A) použít v podřadných podílech.

U složky B) jde hlavně o polyizokyanáty, obsahující blokové (cyklo)alifatické izokyanátové skupiny a případně skupiny iminoxadiazidionové a/nebo skupiny biuretové, jakož i případně skupiny urethanové a/nebo skupiny allofanátové. K výrobě polyizokyanátu se mohou použít známé (cyklo)alifatické diizokyanáty. Výhodně se používají 1,6-diizokyanatohexan (HDI), 1-izokyanato-3,3,5-trimethyl-5-izokyanatomethylcyklohexan (izoforondiizokyanát, IPDI), 2,4-diizokyanato-1-methylcyklohexan a/nebo 2,6-diizokyanato-1-methylcyklohexan a 4,4-diizokyanatodicyklohexylmethan (^RDesmodur Q, Bayer AG). Obzvláště výhodně se k výrobě složky B) používají polyizokyanáty, mající izokyanurátové skupiny, případně skupiny izokanurátové a iminoxadiazindionové, na bázi 1,6-hexamethylemdiizokyanátu, izoforondiizokyanátu a ^RDesmodur W.

Jako další výšefunkční polyizokyanát, který vedle izokyanátových skupin nevykazuje žádné funkční skupiny, se pro výrobu složky B) může použít 4-izokyanatomethylotkan-1,8-diikyanát.

Pro výrobu polyizokyanátové složky B) se výše uvedené polyizokyanáty o sobě známou blokovací reakcí blokují obvyklými prostředky a případně se hydrofilně modifikují.

Jako blokovací prostředky se používají známé monofunkční blokovací prostředky, jako je například diethylester kyseliny malonové, ester kyseliny octové, epsilon-kaprolaktam, butanonoxim, cyklohexanonoxim, 1,2,4-triazol, dimethyl-1,2,4-triazol, 3,5-dimethylpyrazol nebo imidazol. Výhodně se používají blokovací prostředky, které se štěpí v rozmezí teplot do 160 °C, obzvláště výhodně do 150 °C. Výhodné jsou butanonoxim, cyklohexanonoxim a 3,5-dimethylpyrazol, obzvláště výhodně 3,5-dimethylpyrazol.

Pokud se polyizokyanátová složka hydrofilně modifikuje, provádí se to o sobě známými metodami tak, že část izokyanátových skupin reaguje s hydroxykarbonovými kyselinami, například s kyselinou 2,2-dimethylpropionovou nebo 3-hydroxy-2,2-dimethylpropanovou (kyselina hydroxypivalinová) a/nebo s monofunkčními polyethery s obsahem ethylenoxidu nejméně 70 % hmotnostních.

Pro výrobu zesíťovací složky B) reaguje polyizokyanát postupně v libovolném pořadí nebo současně s blokovacím prostředkem a/nebo s kyselinou hydroxykarboxylovou a/nebo s polyetherem. Výhodně se polyizokyanáty nehydrofilizují, ale jen blokují. Při tom se může použít jako mírný přebytek, tak i mírný nedostatek blokovacího činidla. Je však též možné pokračovat dále, když jsou v reakční směsi ještě malé podíly nezreagovaných izokyanátových skupin. Reakce probíhají při 0 až 120 °C, výhodně při 20 až 120 °C, přičemž se zejména reakce s hydroxykarboxylovými kyselinami provádějí za mírných podmínek, aby se zabránilo tomu, že s izokyanátovými skupinami bude reagovat též karboxylová skupina.

Reakce se mohou provádět bez rozpouštědel nebo v inertním rozpouštědle. Výhodná je reakce v inertním rozpouštědle, přičemž se výhodně používají výše uvedená rozpouštědla, zejména ethylacetát, aceton a methylethylketon.

Po ukončení reakcí v případě, že došlo k hydrofilizaci karboxylovou kyselinou, následuje alespoň částečná neutralizace vestavěných karboxylových skupin neutralizačním prostředkem. Vhodnými neutralizačními prostředky jsou hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, výhodně však amoniak a aminy, jako je například triethylamin, triethanolamin, n-methylmorfolin, triethanolamin a obzvláště výhodně N,N-dimethylethanolamin. Obecně se případně přítomné karboxylové skupiny neutralizují nejméně na 50 %, přičemž se případně může použít též přebytek neutralizačního prostředku.

U případně používaných dalších polyolů C) jde o sloučeniny s nejméně jednou hydroxylovou skupinou, jako například o nízkomolekulární alkoholy, již dříve popsané u výroby polyesterpolyolů, dále o polyetheralkoholy s 1 až 6 hydroxylovými koncovými skupinami, polyurethanpolyoly s nejméně jednou hydroxylovou koncovou skupinou, epsilon-kaprolaktonpolyester s nejméně jednou koncovou hydroxylovou skupinou a/nebo polyoly s karbonátovými skupinami a s nejméně jednou koncovou hydroxylovou skupinou.

U případně použitých dodatkových zesíťovacích prostředků D) jde o látky, které, podobně jako zesíťovací látky B), vedou díky chemické reakci s hydroxylovými skupinami složky A) k vytvrzení povlaků podle vynálezu. Například lze uvést, aminoplastové pryskyřice, například odpovídající deriváty melaminu, jako jsou alkyoxylované melaminové pryskyřice nebo kondenzační produkty melaminu s formaldehydem (například FR-A 943 411, *The Chemistry of Organic Filmformers*, s. 235–240, John Wiley & Sons Inc., New York 1974) a obvyklá zesíťovací činidla, například epoxidy, schopné reakce s alkoholickými hydroxylovými skupinami, fenoplastové pryskyřice, resolové pryskyřice, močovinové pryskyřice nebo guanidinové pryskyřice, případně jejich směsi.

Pro výrobu potahových prostředků podle vynálezu se popsané složky A), B) a případně C) až F) vzájemně smísí, výhodně v rozpouštědlech, která se mohou odstranit z vodné fáze disperze vakuovou destilací. Například lze uvést ketony, jako je aceton a methylethylketon, a estery, jako je ethylacetát a butylacetát, obzvláště výhodný je methylethylketon. Samozřejmě se mohou též složky A) a B) přímo vyrobit v roztoku a pak se tyto roztoky mohou smísit. Obzvláště výhodně se složky A) a B) připraví v methylethylketonu a pak se smísí.

Do tohoto roztoku A) a B) se mohou, pokud je to potřebné a pokud k tomu dříve nedošlo, přidat další polyfunkční zesíťovací prostředky, neutralizační činidla, malá množství externích emulgátorů, jakož i dalších pomocných a přídavných látek, jako jsou například zahušťovadla, činidla pro rozlív, ochranné prostředky proti světlu a/nebo katalyzátory. Pak následuje smíchání organického roztoku s vodou k výrobě vodných suspenzí. K tomu dochází buď postupem přímého dispergování, kde se organická fáze disperguje ve fázi vodné, nebo způsobem přeměny fází, kde se dřívější emulze voda–v–oleji převede na emulzi olej–ve–vodě pomocí dispergačního zařízení s vysokým dispergačním výkonem, vztaženým na objem. Při tom může jít například o klecové míchačky, disolvery, rotorově–statorové míchačky, trysky s uvolněním tlaku, výhodně tryskové dispergátory, u nichž dispergační výkon, vztažený na objem činí 1×10 až $9,8 \times 10\,000 \text{ W/cm}^2$, výhodně 1×10 až $1 \times 10\,000 \text{ W/cm}^2$ a obzvláště výhodně 1×10 až $1 \times 1000 \text{ W/cm}^2$. Střední velikost částic vodných disperzí, případně suspenzí, činí 0,05 až $10 \mu\text{m}$, výhodně 0,1 až $5 \mu\text{m}$, obzvláště 0,15 až $2,5 \mu\text{m}$ a obzvláště výhodně 0,2 až $1,5 \mu\text{m}$.

Aby se dosáhlo speciálního rozdělení velikostí částic může být vhodné, případně výhodné, dispergovat ve více stupních za definovaných podmínek výkonu, vztaženého na objem.

Jako výhodné se může ukázat před procesem dispergování proudovým dispergátorem připravit předběžnou emulzi pomocí míchačky nebo disolveru a tuto předběžnou emulsi pak zavést do proudového dispergátoru. Při výrobě disperzí, případně emulzí, se použije takové množství vody, aby vznikly disperze, případně emulze, s 20 až 60 % hmotnostními, výhodně 30 až 60 % hmotnostními, obzvláště výhodně 35 až 60 % hmotnostními. Po ukončeném přidávání vody se rozpouštědlo odstraní destilací, výhodně ve vakuu.

Dispergování může probíhat v širokém rozmezí teplot, jak při nízkých teplotách, například od 0 do 20 °C, ale též při vyšších teplotách, až zřetelně nad teplotou tavení směsi polymerů, například při 100 až 150 °C.

5

V zásadě by však byl možný i takový způsob výroby vodných disperzí, případně emulzí, který spočívá v tom, že se směs A) a B), obsahují volné hydroxylové a karboxylové skupiny a blokováné izokyanátové skupiny, případně ve formě organického roztoku v jednom z výše uvedených rozpouštědel, smíchá s vodným roztokem neutralizačního činidla uvedeného druhu, takže pochod neutralizace a rozpouštění, případně dispergování proběhne jedním stupněm.

10

Směšovací poměr polyhydroxylové složky A) k blokováné polyizokyanátové složce B) se volí tak, aby poměr ekvivalentů blokováných izokyanátových skupin složky B) k alkoholickým hydroxylovým skupinám složky A) činil 0,5 : 1 až 2 : 1, výhodně 0,7 : 1 až 1,5 : 1 a obzvláště výhodně 0,8 : 1 až 1,2 : 1.

15

Další polyfunkční hydroxylové sloučeniny C), polyfunkční zesíťovací činidla D), externí emulgátory E) a obvyklé přísady F) se mohou přidávat do vodné směsi pojiva, ale též k jednotlivým složkám A) a B) před jejich spojením případně již při jejich výrobě, nebo do směsi A) a B) před dispergováním, nebo po něm.

20

Takovým způsobem vyrobené potahové prostředky podle vynálezu se mohou aplikovat v jedné vrstvě, nebo ve více vrstvách o sobě známými způsoby, například stříkáním, natíráním, ponořováním, poléváním, litím nebo pomocí válečků nebo stěrek, na libovolné substráty, odolné proti horku.

25

Vytvrzením povlaku při 80 až 220 °C, výhodně při 90 až 180 °C a obzvláště výhodně při 100 až 160 °C se získají povlaky, například na kovech, plastech, dřevu nebo skle.

30

Pojiva podle vynálezu jsou vhodná výhodně pro výrobu povlaků a nátěrů na ocelové plechy nebo jiné kovové plechy případně předem základované a případně předem opatřené tmelem a základním nátěrem, jak se například používají pro výrobu dílů vozidel nebo letadel, strojů, sudů, krytů nebo kontejnerů. Lakové filmy mají obecně tloušťku po zaschnutí od 0,01 až 0,3 mm.

35

Ve srovnání s rozpouštědlovými systémy je nutno uvést, výhodný výrazně nižší obsah rozpouštědel. Ve srovnání s běžnými vodou ředitelnými laky je výhodou výrazně nižší obsah organických spолurozpouštědel a vyšší bezpečnost při aplikaci díky větším aplikačním možnostem. Navíc je podstatně nižší tvorba bublinek a lepší stabilita rozlivu.

40

Ve srovnání s běžnými práškovými laky je třeba uvést dobrý rozliv při výrazně nižší tloušťce vrstvy, a je možná aplikace ve stávajících zařízeních na mokré lakování IK, čištění zařízení je jednodušší a na lakovací lince nedochází k poruchám, vyvolaným poletujícím jemným práškem.

45

Příklady provedení vynálezu

Obecný pracovní předpis pro výrobu polyester-polyakrylátpolyolu, případně polyakrylátpolyolu

Polyolová složka A)

50

Do tlakového reaktoru o obsahu 10 l z ušlechtilé oceli s míchacím, topným a chladicím zařízením, jakož i s elektronickou regulací teploty, se předloží část I a zahřeje se na reakční teplotu. Pak se do uzavřeného reaktoru k obsahu reaktoru přidává se současným začátkem část II (přidání v časovém rozmezí celkem 3 hodin) a část III (přidání v časovém rozmezí celkem 3,5 hodiny) při

přibližně konstantní teplotě ($\pm 2^\circ\text{C}$). Po přidání části III se dodatečně míchá po dobu jedné hodiny při polymerační teplotě. Pak se vzniklý roztok pryskyřice ochladí na 30°C a filtruje.

- 5 Reakční teploty a složení částí I až III jsou uvedeny v tabulce 1 spolu s údaji o získaných produktech.

Výchozí materiál

- 10 Polyester: Polyesterpolyol s hydroxylovým číslem 98 mg KOH/g a s číslem kyselosti 1,5 mg KOH/g, vyrobený reakcí 22,07 hmotnostních dílů kyseliny 2-ethylhexanové, 30,29 hmotnostních dílů trimethylolpropanu, 12,57 hmotnostních dílů neopentylglykolu, 32,24 hmotnostních dílů anhydridu kyseliny hexahydroftalové a 12,19 hmotnostních dílů kyseliny adipové.

Tabulka 1: Polyoly A) potahového prostředku podle vynálezu (množství údaje v g)

Kopolymer	A1	A2
Část I		
Methylethylketon	2 000	2 000
Polyester	568	-
Dimethylester kys. maleinové	284	-
Část II		
Methylmethakrylát	1 136	1 136
Styren	2 037	1 673
Hydroxyethylmethakrylát	922	1 735
Butylmethakrylát	568	-
Butylakrylát	-	852
Kyselina akrylová	51	57
Část III		
Diterc.butylperoxid	114	227
Methylethylketon	320	320
Polymerační teplota	160 $^\circ\text{C}$	160 $^\circ\text{C}$
Údaje o produktu		
Obsah sušiny (%)	70	69,6
Viskozita při 23 $^\circ\text{C}$, mPas	1 920	998
Číslo kyselosti, mg KOH/g	5,8	7,6
OH číslo, mg KOH/g	57	92
Barva (číslo) APHA	40	31

Výroba zesíťovací složky B)

Polyizokyanát 1

V baňce se čtyřmi hrdly o objemu 2 l s míchadlem, vstupní trubicí pro plyn, vnitřním teploměrem, kapací nálevkou a zpětným chladičem se pod dusíkem předloží 1332 g izoforondiizokyanátu (IPDI) a zahřeje se na 70 °C. Z kapací nálevky se během 45 minut pomalu a stejnoměrně přikapává 15 ml roztoku o koncentraci 5 % hmotnostních 2-hydroxypropyltrimethylammoniumhydroxidu v 2-ethyl-1,3-hexandiol/methanol (6:1 hmotnostních dílů). Přitom teplota stoupne na 88 °C (nesmí se překročit 90 °C, protože trimerizace při příliš vysoké teplotě probíhá nespecificky a vede k příliš vysokým viskozitám konečného produktu). Po ukončení přikapávání se míchá při 80 °C tak dlouho, až obsah NCO v reakční směsi dosáhne 30,6 %. Pak se reakce zastaví přidáním 0,36 g (70 ppm molárně) 25% roztoku dibutylfosfátu v IPDI. Přebytný monomerní IPDI se odstraní destilací na tenké vrstvě. Získá se téměř bezbarvá čirá pryskyřice s výtěžkem 44 %, která se rozpustí v methylethylketonu na 70% roztok. Viskozita roztoku při 23 °C činí 300 mPas, obsah izokyanátu činí 11,8 % a obsah volného monomerního IPDI je 0,18 %.

Polyizokyanát 2

^RDesmodur N 3300 (Bayer AG), obsah pevné látky 100 %, viskozita při 23 °C 3 500 mPas, obsah izokyanátu 21,8 %.

20

Výroba blokovaného polyizokyanátu B1

500 g polyizokyanátu 1 se předloží do tříhrdlé baňky o obsahu 1 l s míchadlem, vnitřním teploměrem a zpětným chladičem a zahřeje se na 60 °C. 134,8 g 3,5-dimethylpyrazolu se po dávkách přidává za míchání a pak se míchá při 60 °C tak dlouho, až v IR-spektru nejsou patrné žádné pásy izokyanátu.

25

Výroba blokovaného polyizokyanátu B2

350 g Desmoduru N 3300 se vloží do tříhrdlé baňky s obsahem 1 l s míchadlem, vnitřním teploměrem a zpětným chladičem spolu se 150 g methylethylketonu a za míchání se zahřeje na 50 °C. Pak se po dávkách přidává 174,4 g 3,5-dimethylpyrazolu a při 50 °C se míchá tak dlouho, až v IR-spektru nejsou patrné žádné pásy izokyanátu.

30

Výroba vodných disperzí, zasýchajících výhodně jako prášek.

35 Disperze 1

701,6 g polyesterakrylátpolyolu A1 a 453,4 blokovaného polyizokyanátu B1 se rozpustí v 1464 g methylethylketonu (MEK) a přidá se 7,1 g neutralizačního činidla dimethylethanolaminu. Pak se přidají následující množství přísad: 6,5 g Byk 348 (prostředek pro rozliv, fa. Byk-Chemie) a 10,5 g emulgátoru Wn (emulgační pomocný prostředek, fa. Bayer AG).

40

Z 2654 g roztoku pojiva, neutralizačního činidla a přísad v MEK se připraví intenzivním mícháním s 1613,2 g vody v disolveru emulze voda-v-oleji, která se pak průchodem tryskovým dispergátorem při zvýšeném tlaku (0,05 MPa) podle EP 0 101 007 převede přeměnou fází na emulzi olej-ve-vodě. MEK se oddestiluje ve vakuu a získaný zbytek se dodatečně stabilizuje pomocí 10,5 g emulgátoru WN. Vznikne disperze polymeru s těmito hodnotami:

45

Doba výtoku (pohárek ISO 4, 23 °C):	15 s.
Obsah pevných látek:	50 %
Střední velikost částic (laserová korelační spektroskopie)	0,90 µm
50 Teplota skelného přechodu:	62 °C

Disperze 2

1337,6 g polyakrylátpolyolu A2 a 1051,9 g blokovaneho polyizokyanátu B1 se rozpustí ve 2033 g methylethylketonu (MEK) a přidá se 11,7 g neutralizačního prostředku dimethylethanol-aminu. Pak se přidají tyto přísady: 17,4 g Byk 348 (prostředek pro rozliv, fa. Byk-chemie) a 52,3 g emulgátoru NP 30 (fa. Bayer AG).

Ze 4000 g roztoku pojiva, neutralizačního prostředku a přísad v MEK se intenzivním mícháním v disolveru s 2154 g vody připraví emulze voda-v-oleji, která se pak průchodem proudovým dispergátorem při zvýšeném tlaku (0,1 MPa) podle EP 0 101 007 převede přeměnou fází na emulzi olej-ve-vodě. MEK se potom oddestiluje ve vakuu. Pak se filtruje přes filtr s velikostí ok 10 µm a vzniká disperze polymeru s těmito hodnotami:

Doba výtoku (pohárek ISO 4, 23 °C):	15 s.
Obsah pevných látek:	49,7 %
Střední velikost část (laserová korelační spektroskopie)	0,51 µm
Teplota skelného přechodu:	56 °C

Disperze 3

1812 g polyakrylátpolyolu A2, 911,4 g blokovaneho polyizokyanátu B1 a 372,1 g blokovaneho polyizokyanátu B2 se rozpustí v 2620 g methylethylketonu (MEK) a přidá se 16,0 g neutralizačního činidla dimethylthanolaminu. Pak se přidají tyto přísady: 22,4 g Byk 348 (prostředek pro rozliv, fa. Byk-Chemie) a 67,4 g emulgátoru WN (pomocný emulgační prostředek, fa. Bayer AG).

Z 5000 g, roztoku pojiva, neutralizačního prostředku a přísad v MEK se intenzivním mícháním v disolveru se 2618 g vody připraví emulze voda-v-oleji, která se pak průchodem proudovým dispergátorem při zvýšeném tlaku (0,1 g MPa) podle EP 0 101 007 převede přeměnou fází na emulzi olej-ve-vodě. MEK se potom oddestiluje ve vakuu. Pak se filtruje přes filtr s velikostí ok 10 µm a vzniká disperze polymeru s těmito hodnotami:

Doba výtoku (pohárek ISO 4, 23 °C):	15 s.
Obsah pevných látek:	50,6 %
Střední velikost částic (laserová korelační spektroskopie)	0,33 µm
Teplota skelného přechodu:	45 °C

Aplikace a vlastnosti

Jako příklad se popisují aplikace a vlastnosti filmů čirých laků.

K disperzím laků 1 až 3 se přidaly následující přísady a upravily se na aplikační viskozitu:

Přísada	Hmotnostní % (pevné látky na pevné)
Byk 348 (prostředek pro rozliv BYK-Chemie)	1,5
Tinuvin 292 (ochranný prostředek proti světlu, Ciba-Geigy, Basel, 50% v butyldiglykolacetátu)	1,0
Tinuvin 384 (absorpční činidlo pro UV, Ciba-Geigy, Basel, 50% v butyldiglykolacetátu)	1,5
Borchigel LW 44 (zahušťovadlo, fa. Borchers GmbH, 10% ve vodě)	0,25

Když se takto složené lakové disperze 1 až 3 aplikovaly na plocha a usušily při teplotě místnosti, vytvořil se práškovitý povrch, který se snadno odstraní vodou.

- 5 Když se vodné disperze bezprostředně po aplikaci vypálily, vznikl vysoce lesklý lakový film s dobrým rozlivem laku a s dobrou odolností proti vodě, organickým rozpouštědlům a chemikáliím.

- 10 Aplikace hotových čirých laků se prováděla běžnými vzduchovými stříkacími pistolemi na plech, který byl předem upraven katodickým ponořovacím lakováním ve vodě, vodnou vrstvou plnidla a vodnou černou základovou vrstvou, jak se to obvykle při prvním lakování aut provádí.

Po aplikaci se nástřik 2 minuty při teplotě místnosti odvětrával, pak se plechy ihned při 150 °C 30 minut vytvrdily. Lakové vlastnosti filmu čirého laku na bázi disperzí 1 až 3 jsou uvedeny v následující tabulce 2.

- 15 Tabulka 2

Čirý lak na bázi disperze	1	2	3
Tloušťka vrstvy, μm	40	35	30
Tlumení kyvadla dle Königa, s	223	216	204
Lesk, <20 °	91	84	86
Odolnost vůči vodě, 24 h při 23°	1) n	n	n
Rozpouštění ²⁾ xylen	0	0	0
působení 1 min. MPa	0	0	0
ethylacetát	2	0	1
aceton	2	2	1
Odolnost vůči chemikáliím ³⁾			
Bobtnání/naleptání °C			
louh sodný 1%	50/50	60/60	51/60
kyselina sírová 1%	44/48	51/60	48/51

1) n = bez nálezu

2) 0 = nejlepší hodnota (bez nálezu) 5 = nejhorší hodnota (film rozpuštěn)

3) Metoda gradientové pece:

- 20 Povrch laku s uvedenou látkou se 30 minut zatěžoval v gradientové peci. Povrch laku se pak očistil a potom vizuálně hodnotil. Poškození se udává ve °C.

Prvá hodnota: první viditelná změna nabobtnáním

Druhá hodnota: první viditelná změna naleptáním.

- 25

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby vodného potahovacího prostředku kombinací
- A) polyolové složky na bázi polyesterpolyolů, polyakrylátpolyolů a/nebo polyesterpolyakrylátpolyolů s obsahem hydroxylových skupin od 1,0 do 6,0 % hmotnostních, s obsahem karboxylových skupin od 0 do 1,5 % hmotnostních, s hmotnostním středem molekulové hmotnosti od 2000 do 50 000 a s teplotou skelného přechodu $\geq 30^\circ\text{C}$,
- 10 B) polyizokyanátové složky s blokovanými izokyanátovými skupinami na bázi (cyklo)alifatických polyizokyanátů s obsahem blokovaných izokyanátových skupin od 10,0 do 25,0 % hmotnostních,
- C) případně dalších polyfunkčních polyolů,
- D) případně dalších zesíťovacích činidel,
- 15 E) případně externích emulgátorů a
- F) případně obvyklých přísad, jako jsou například neutralizační činidla, katalyzátory, pomocné látky a/nebo aditiva, jako jsou odplyňovací činidla, prostředky pro rozliv, akceptory radikálů, antioxidanty a/nebo látky, absorbující UV záření, zahušťovadla a malé podíly rozpouštědel a biocidů,
- 20 ve vodné disperzi buď postupem přímého dispergování, nebo postupem přeměny fází pomocí dispergačního zařízení s dispergačním výkonem, vztaženým k objemu 1×10 až $9,8 \times 10\,000 \text{ W/cm}^3$.
- 25 2. Způsob výroby potahovacího prostředku podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že složka A) má obsah hydroxylových skupin od 1,0 do 6,0 % hmotnostních, obsah karboxylových skupin od 0 do 1,5 % hmotnostních, hmotnostní střed molekulové hmotnosti při polystyrenovém standardu od 2000 do 50 000 a s teplotou skelného přechodu $\geq 30^\circ\text{C}$ a sestává z
- a) 0 až 100 hmotnostních dílů polyesterové složky, sestávající z nejméně jednoho polyesterpolyolu s hydroxylovým číslem od 20 až 240 mg KOH/g při čísle kyselosti $< 12 \text{ mg KOH/g}$ a s teplotou skelného přechodu do -40 do $+80^\circ\text{C}$,
- 30 b) 0 až 15 hmotnostních dílů olefinicky nenasycené esterové složky, sestávající z alespoň jednoho (cyklo)alkylesteru kyseliny maleinové s 1 až 12 atomy uhlíku v (cyklo)alkylovém zbytku,
- c) 0 až 70 hmotnostních dílů (cyklo)alkylesteru kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s 1 až 18 atomy uhlíku v (cyklo)alkylovém zbytku,
- 35 d) 0 až 50 hmotnostních dílů aromatických, olefinicky nenasycených monomerů,
- e) 0 až 50 hmotnostních dílů hydroxyalkylesteru kyseliny akrylové a/nebo kyseliny methakrylové se 2 až 6 atomy uhlíku v hydroxyalkylovém zbytku a/nebo produktů jejich reakce s epsilon-kaprolaktonem o maximální molekulové hmotnosti 500, jakož i adičních produktů kyseliny akrylové a/nebo kyseliny methakrylové a monoepoxidových sloučenin, které
- 40 mohou také vznikat *in situ* během radikálové polymerace,
- f) 0 až 5 hmotnostních dílů olefinicky nenasycených karboxylových kyselin,
- g) 0 až 30 hmotnostních dílů dalších kopolymerizovatelných, olefinicky nenasycených sloučenin,
- přičemž součet všech hmotnostních dílů složek a) až g) dává 100.
- 45 3. Způsob výroby potahovacího prostředku podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že komponenta B) sestává z polyizokyanátů, obsahujících blokované (cyklo)alifatické izokyanurá-

tové skupiny a případně skupiny iminooxadiazindionové a/nebo skupiny biuretové, jakož i případně mající skupiny urethanové a/nebo skupiny allofanátové.

5 4. Způsob výroby potahovacího prostředku podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že krok dispergování probíhá postupem přímého dispergování, přičemž se organická fáze disperguje do vodné fáze.

10 5. Způsob výroby potahovacího prostředku podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se krok dispergování provádí postupem přeměny fází, přičemž se převede emulze voda–v–oleji na emulzi olej–ve–vodě.

15 6. Způsob výroby potahovacího prostředku podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že krok dispergování probíhá v homogenizační trysce s uvolněním tlaku.

Konec dokumentu
