

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.09.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.09.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10047289**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.06.2003**
(Věstník č. 6/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/EP01/10516**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/024779**

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 860

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. C1. ⁷:

C 08 G 18/08

C 08 G 18/66

C 09 D 175/04

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Petzoldt Joachim, Monheim, DE;

Müller Heino, Leverkusen, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Vodné povlaky zasychající za nízkých teplot

(57) Anotace:

Vodné, jednosložkové zpracovatelné kombinace pojiv k výrobě povlaků, které zasychají za teplot nižších než 100 °C, je možné brousit a zároveň jsou odolné proti poražení kamínkem a stále vůči povětrnostním vlivům, sestávající z pigmentů a plniv obvyklých pro automobilové plniče a pojiv sestávajících z polyurethanových disperzí A a B, přičemž polyurethanová disperze A má po fyzikálním zaschnutí kyvadlovou tvrdost podle DIN 53 157 více jak 90 a disperze B má po fyzikálním zaschnutí kyvadlovou tvrdost méně než 90, a s komerčně dodávané vysoce reaktivní melaminové pryskyřice.

JUDr. MILOS VETTER
advokát
120 00 PRAHA 2, HÁJKOVA 2

Vodné povlaky zasychající za nízkých teplot

Oblast techniky

Vynález se týká vodných, jednosložkově zpracovatelných kombinací pojiv k výrobě povlaků, které zasychají za teplot nižších než 100 °C, je možné je brousit a zároveň jsou odolné proti proražení kamínkem a stálé za povětrnostních vlivů, s výhodou pro seriové lakování automobilů, a jejich výroby a použití.

Dosavadní stav techniky

Při seriovém lakování automobilů se osvědčila vícevrstvá skladba krycích vrstev, která se stále více realizuje také za použití vodných prostředků pro vytváření povlaků. Přitom jsou u takových moderních povlaků kladeny také požadavky na hospodárnost. Cílem je aplikovat povlaky pokud možno malým počtem kroků a pokud možno nákladově příznivými jednotlivými kroky.

Při obvyklé skladbě laku při seriovém lakování automobilů se nejprve na povrch kovu opatřený základní vrstvou pomocí katodického lakování ponorem (KTL) aplikuje nejprve ochranná vrstva proti proražení kamínkem a vrstva plniče nebo kombinace obou (plnič chránící proti proražení kamínkem). Na tyto vrstvy se potom nanáší základní lak, následně čirý lak nebo alternativně pigmentovaný krycí lak.

Ochranná vrstva proti proražení kamínkem a/nebo vrstva

plniče zajišťují vyrovnaní nerovností povrchu a vysokou elasticitou a deformovatelností způsobují dobrou odolnost proti proražení kamínkem. Dosud se proto pro tyto vrstvy používaly měkké zesíťující polyestery nebo polyether-polyurethany a rovněž polyisokyanátové nebo melaminové zesíťující látky. Před aplikací základního laku a čirého laku případně krycího laku se ochranná vrstva proti proražení kamínkem vypaluje. To je nutné ke zlepšení kvality základního laku a pro broušení vrstvy plniče před aplikací vrchních vrstev laku. Po nanesení čirého laku případně krycího laku se potom znovu vypaluje. Nevýhodou tohoto způsobu je, že jsou nutné dva vypalovací procesy o teplotě vyšší než 120 °C. Laky zasychající při nižších teplotách, které se mohou formulovat příkladně z polyakrylátů nemají požadovanou odolnost proti proražení kamínkem, protože zesíťují na křehké filmy.

Předložený vynález si klade za cíl nalézt formulace laků, které jsou stabilní při skladování, jednosložkově zpracovatelné a které vedle dobré odolnosti proti proražení kamínkem zaručují dobrou brousitelnost a tvrdost povrchu. Vedle toho mají být povlaky stálé na světle, aby i v případě slabě kryjících krycích laků nebo základních laků nebo na místech, na kterých byl pigmentovaný krycí nebo základní lak zcela vypuštěn, bylo dosaženo povlaku stabilního proti povětrnostním vlivům. Vedle toho je podstatným požadavkem přilnavost povlaku na různých podkladech, jako jsou plastické hmoty často používané při stavbě automobilů (předem upravený polypropylen nebo polyethylen, předem upravené směsi polypropylen/EPDM, polyurethan-RIM, ABS, polybutylentereftalát, polykarbonát, polyamid, SMC, BMC a další, a rovněž směsi uvedených plastických hmot) a rovněž železné a neželezné kovy a vytvrzené vrstvy laků s rozdílnými pojivovými bázemi.

S ohledem na malou tvarovou stálost za tepla termoplastů často používaných při stavbě automobilů (viz výše) musí být možné vytvrzení/zesítnění povlaku při teplotách nižších než je 100 °C.

Návrh řešení pro povlaky a/nebo vrstvy plniče odolné proti proražení kamínkem na bázi vodných pojiv se popisuje příkladně v EP-A 0 330 139. Požaduje se, aby se k OH- a COOH-funkčnímu polyesteru přimísil polyakrylát. Odpovídající příklady provedení však nejsou uvedeny. Roubovací kopolymerace polyakrylátu na polyester jako roubovací základ rovněž není popsána. Požadované disperze polyesterů s kyselinovou funkcí jsou jak známo málo stabilní při skladování, protože podléhají rychlému chemickému odbourání štěpením esterových vazeb (příkladně Jones, T.E., McCarthy, J.M., J.Coatings.Technol. 76 (844), strana 57 (1995)).

Tak příkladně popisuje EP-A 0 024 727 vypalovací lak na bázi kombinace epoxidové pryskyřice-ester kyseliny fosforečné, vodou ředitelného polyesteru a vodou ředitelných melaminových pryskařic. DE-A 4 000 748 popisuje v příkladech provedení vodné automobilové plniče na bázi vodou ředitelných hydroxyfunkčních pryskyřicí polyester-polyurethan, případně dalších pojiv a ve vodě rozpustných aminopryskyřic.

Vysoké požadavky, které obzvláště automobilový průmysl klade na povlaky plniče tyto povlaky zcela nesplňují. Zlepšení bylo dosaženo dále vyvinutými vrstvami plniče ze zesítněného polyisokynátu (M.Bosk, H.Casselmann, H.Blum "Progress in Development of Waterborne PUR-Primers for the automotive Industry", Proc.Waterborne, Higher Solids and Powder Coating Symp. New Orleans 1994). Všechny jmenované systémy však mají nevýhodu, že použité vodou ředitelné polyesterové nebo

polyester-polyurethanové pryskyřice mají omezenou stabilitu při skladování, jestliže se k docílení nižších vypalovacích teplot zesítují reaktivními aminopryskyřicemi a/nebo polyisokyanátovými pryskyřicemi.

EP-A 0 980 880 popisuje fyzikálně zasychající povlaky odolné proti proražení kamínkem, vyrobené za použití polyakrylátových disperzí v kombinaci s polyurethanovými disperzemi. Tyto povlaky ovšem vykazují nedostatečnou brousitelnost.

WO/PCT/00/01205 popisuje fyzikálně zasychající povlaky vyrobené za použití polyakrylátových disperzí. Tyto kombinace ovšem vykazují slabiny v odolnosti proti proražení kamínkem při teplotách pod 0 °C.

Předložený vynález si proto klade za úkol dát k dispozici jednosložkové vodné lakové systémy stabilní při skladování, nenáchylné k rozpuštění a stále na světle, které mají zlepšenou brousitelnost a dobrou odolnost proti proražení kamínkem při vypalovacích teplotách nižších než 100 °C. Vedle toho by měl mít systém pro vytváření povlaků přilnavost k různým podkladům, používaným v automobilovém průmyslu.

Podstata vynálezu

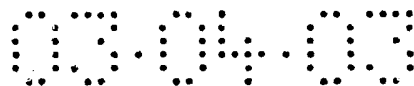
Překvapivě bylo objeveno, že tento úkol může být řešen použitím kombinace speciálních tvrdých a vysoce elastických vodných polyurethanových disperzí, které nemají téměř žádné volné OH-skupiny a vysoce reaktivní vodou ředitelné melaminové pryskyřice. Rozlišení mezi tvrdými a měkkými disperze-

mi se může provádět pomocí kyvadlové tvrdosti filmu získaného fyzikálním vysušením. Tvrdá disperze PUR A je charakterizována kyvadlovou tvrdostí podle Königa (DIN 53157) více jak 90 s, zatímco měkká disperze PUR B je charakterizována kyvadlovou tvrdostí méně jak 90 s.

Ve formulacích laků, které obsahují pro automobilové plniče obvyklé pigmentování a aditivaci se nyní podíly pojiv kombinují následovně :

Disperze A se použije 20 až 90 % hmotnostních, s výhodou však 40 až 70 % hmotnostních. Disperze B se použije 10 až 80 % hmotnostních, s výhodou 30 až 60 % hmotnostních. Navíc se pro zesílení přidá reaktivní melaminová pryskyřice v podílu 0 až 30 % hmotnostních, s výhodou mezi 5 až 20 % hmotnostních. Podíly 3 komponent pryskyřice se doplní na podíl pojiva 100 %.

Obzvláště vhodné pro takové kombinace jsou polyurethanové disperze podle WO PCT/00/01205 jako vysoce elastické komponenty a polyurethanové disperze podle EP-A 0 269 972 jako tvrdé komponenty. Citovaná patentová literatura popisuje výrobu polyurethanových disperzí tak zvaným acetonovým způsobem. Disperze o analogickém složení, které se vyrobí tak zvaným způsobem dispergace v tavenině, jsou pro použití rovněž vhodné. S výhodou se disperze neutralizují terciárními aminy, jako je příkladně triethylamin, di-isopropylethylamin, morfolin. S výhodou se tato pojiva s vodou ředitelnými aminopryskyřicemi kombinují s pryskyřicemi o reaktivitě přizpůsobené vypalovací teplotě (příkladně Cymel^R 327, 328 - Cytec Industries B.V., Rotterdam, Holandsko, Maprenal^R VMF 3921 W - Vianova Resins GmbH a Co.KG, Frankfurt, Německo).



Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Vodou ředitelné polyester-polyurethanové disperze, modifikované mastnými kyselinami a obsahující OH-skupiny v kombinaci s melaminovou pryskyřicí (Bayhydrol^R FT 145, Bayer AG, Leverkusen, Německo, Cymel^R 328, Cytec Industries B.V., Rotterdam, Holandsko)

35,8 g dále uvedené třené pigmentové pasty se zamíchá s 50,8 g 45 %-ní disperze polyester-polyurethan modifikované mastnými kyselinami (Bayhydrol^R FT 145) a 3,0 g 85 %-ní komerčně dodávané vodné melaminové pryskyřice (Cymel^R 328) a s pomocí 10,4 g destilované vody se zředí na výtokovou viskozitu ISO Cup 5 mm ve výši 17 s.

P ř í k l a d 2

Vodou ředitelné polyurethanové disperze s nízkým obsahem OH-skupin (Bayhydrol^R PR 135, Bayer AG, Leverkusen, Německo) v kombinaci s elastickou polyurethanovou disperzí podle EP-A 0 330 139

Tato elastická polyurethanová disperze sestává z 272 g alifatického polykarbonátdiolu (Desmophen 2020^R, Bayer AG, Leverkusen, Německo, molekulová hmotnost 2000), 272 g polyesterdiolu na bázi kyselina adipové, hexandiolu, neopentylglykolu (molekulová hmotnost 1700) a 26,8 g kyseliny dimethylolpropionové, která se naváží v atmosféře dusíku a zahřeje na teplotu 65 °C. Následně se přidá 11,3 g trimethylolpropanu, 250 g acetonu, 106,6 g isoforondiisokyanátu, 75,9 g hexamethylendiisokyanátu a 0,025 g dibutylcín-

03.04.03

dilaurátu a pod zpětným chladičem se refluxuje tak dlouho, dokud se nedosáhne teoretické hodnoty NCO- případně těsně pod tuto hodnotu. Po ochlazení na teplotu 45 °C se přidá 17,2 g triethylaminu (stupeň neutralizace 85 %) a 1150 g destilované vody a při teplotě 40 až 45 °C se míchá tak dlouho, dokud již nejsou prokazatelné žádné OH-skupiny. Destilací se potom odstraní aceton. Výsledná velmi jemnozrnná elastická polyurethanová disperze má obsah pevné látky asi 40 % s hodnotou pH asi 7,7 a s viskozitou asi 7800 mPa.s/23 °C.

34,5 g třené pigmentové pasty podle příkladu 1 se pomocí míchadla zamíchá s 34,9 g 35 %-ní polyurethanové disperze (Bayhydrol^R PR 135) a 30,6 g 40 %-ní výše popsané elastické polyurethanové disperze podle EP-A 0 330 139.

P ř í k l a d 3

Vodou ředitelné polyurethanové disperze s nízkým obsahem OH-skupin v kombinaci s reaktivní melaminovou pryskyřicí (Cymel^R 328)

34,4 g třené pigmentové pasty podle příkladu 1 se smíchá s 62,7 g 35 %-ní polyurethanové disperze (Bayhydrol^R PR 135) a 2,9 g 85 %-ní komerčně dodávané vodné melaminové pryskyřice (Cymel^R 328).

P ř í k l a d 4

Vodouředitelné elastické polyurethanové disperze s nízkým obsahem OH-skupin podle EP-A 0 330 139 v kombinaci s reaktivní melaminovou pryskyřicí (Cymel^R 328)

37,3 g třené pigmentové pasty se smíchá s 59,5 g

40 %-ní polyurethanové disperze podle EP-A 0 330 139 (viz předcházející příklad 2) a 3,1 g 85 %-ní komerčně dodávané vodné melaminové pryskyřice (Cymel^R 328).

P ř í k l a d 5

Vodou ředitelné tvrdé disperze s nízkým obsahem OH-skupin (Bayhydrol^R PR 135) a elastické polyurethanové disperze podle EP-A 0 330 139 v poměru 1 : 1 v kombinaci s reaktivní melaminovou pryskyřicí (Cymel^R 328)

35,8 g třené pigmentové pasty použité v příkladu 1 se pomocí míchadla intenzivně promíchá s 32,6 g 35 %-ní polyurethanové disperze (Bayhydrol^R PR 135), 28,6 g 40 %-ní elastické polyurethanové disperze podle EP-A 0 330 139 (viz předcházející příklad 2) a 3,0 g 85 %-ní komerčně dodávané vodné melaminové pryskyřice (Cymel^R 328).

T ř e n á p i g m e n t o v á p a s t a p r o p ř í k l a d y
laků 1 až 5

Předem dispergovaná břečka sestávající 10,8 g 70 %-ní vodou ředitelné polyesterové pryskyřice (Bayhydrol^R D 270), 21,1 g destilované vody, 1,5 g 10 %-ního dimethylethanolaminu ve vodě a 2,8 g komerčního smáčecího prostředku, 27,7 g oxidu titaničitého (Tronox^R R-FD-I, Kerr McGee Pigments GmbH a Co.KG, Krefeld, Německo), 0,3 g černi z oxidů železa (Bayferrox^R 303 T Bayer AG Leverkusen, Německo), 27,9 g síranu barnatého (Blanc fixe Micro, Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Německo), 6,8 g talku (Micro Talc IT Extra, Norwegian Talc, Frankfurt, Německo) a 1,0 g prostředku proti usazování (Aerosil^R R 972, Degussa-Hüls AG, Frankfurt, Německo) se semele na pastu za dobu 30 minut v komerčním per-

lovém mlýně za chlazení.

Z toho vzniknou lakové systémy s poměrem pojivo -
 - pigment/plnivo asi 1 : 1 a dále uvedené kombinace pojiv,
 obsah pevné látky ve hmotnostních dílech (hmotn. díly)
 a doby výtoku v kádince ISO-5 mm okamžité a po uložení 7 dní
 při teplotě 40 °C.

Příklad laku	1	2	3	4	5
--------------	---	---	---	---	---

Pojivo - pevná pryskyřice (hmotn. díly)

OH-polyester	90,0	-	-	-	-
PUD, tvrdá, nízký obsah OH	-	50,0	90,0	-	45,0
PUD, elastická, nízký obsah OH	-	50,0	-	90,0	45,0
Melamin	10,0	-	10,0	10,0	10,0
=====	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Obsah pevné látky	50,9%	49,1%	48,9%	53,1%	50,9%
Doba výtoku ISO 5 mm	17 s	12 s	15 s	13 s	12 s
Doba výtoku po 7 dnech 40 °C	24 s	12 s	13 s	13 s	12 s

Tyto laky se s pomocí stříkací pistole s průměrem
 trysky 1,5 mm za rozprašovacího tlaku 0,5 MPa nanášejí na
 následující substráty při výsledné síle suchého filmu 25 až
 35 µm. Vlhké filmy laku se odvětrají po dobu 5 minut při
 teplotě 23 °C a následně se vypálí v peci s cirkulací. Sub-
 stráty se v průběhu zkoušek zkoumají na kyvadlovou tvrdost
 a lesk na skleněných deskách, na přilnavost/mřížkový řez,

odolnost hloubením podle Erichsena a broušitelnost odmaštěných ocelových plechů a rovněž zkouškami na proražení kamínkem ocelových plechů potažených KTL, které se používají při výrobě automobilů.

Při zkouškách byly získány následující výsledky :

Příklad laku	1	2	3	4	5
--------------	---	---	---	---	---

Podmínky vypalování: 10 min. teplota místnosti a 30 min 90 °C

Kyvadlová tvrdost	21 s	54 s	108 s	30 s	65 s
Lesk 60 °	93 %	51 %	51 %	56 %	53 %
Hloubení dle Erichsena	10 mm	10 mm	10 mm	10 mm	10 mm
Mřížkový řez (0-5)	0	1	0	0	0
Broušitelnost, za vlhka (1 až 4)	3	2-3	1	2-3	1-2

Test na proražení kamínkem

Skladba : KTL-plech, plnič (10 minut při teplotě místnosti a 30 minut při teplotě 90 °C), základní vodný povlak "černá metalická" (15 µm, 10 minut při teplotě 80 °C), dvousložkový akrylový čirý lak (40 µm, 30 minut při teplotě 90 °C).

A) Postřel dle VDA, 2 krát 500 g, 0,15 MPa

Přilnavost mezi vrstvami KTL/plnič (1-3)	2	2-3	2	1	1
Přilnavost mezi vrstvami plnič/krycí lak(1-3)	1	1	1	1	1
Výsledek testu na proražení kamínkem (1-10)	1	2	2-3	1	1

B) Klín BMW při teplotě místnosti (TM) a při -30 °C

Odtržení od plechu TM/-30 °C	0/1 mm	0/0	0/2 mm	0/0	0/0
---------------------------------	--------	-----	--------	-----	-----

Kyvadlová tvrdost : test kyvem podle Königa DIN 53 157

Měření lesku 60 ° podle DIN EN ISO 2813

Hloubení podle Erichsena podle DIN EN ISO 1520

Mřížkový řez podle DIN EN ISO 2409

Brousitelnost podle specifikace VW, za mokra z ruky brusným papírem s normovanou velikostí zrna 320 - 400, index 1 až 4 (1 = vodním paprskem zcela odstraněn brusný prach z brusného papíru, 4 = nebrousitelný)

Test na proražení kamínkem VDA podle specifikace VW, postřel 2 krát 500 g ocelového šrotu při tlaku vzduchu 0,15 MPa. Index 1 až 10 (1 = žádné průrazy, 10 = velmi velké a časté odtržení od plechu)

Přilnavost mezi vrstvami, index 1 až 3 (1 = dobrá, 3 = nepřilne)

Test na proražení kamínkem podle specifikace BMW zkušebním přístrojem pro jednotlivý úder ESP 10 od firmy Byk při zkušebním tlaku 0,3 MPa. Stanovení dělicí roviny od ocelového plechu v mm.

Výsledky ukazují, že v příkladu 1 za přítomnosti polyesterové disperze obsahující OH-skupiny a vysoce reak-

tivní melaminové pryskyřice podle očekávání není zaručena dostatečná stabilita při skladování. Příznivěji se projevuje stabilita s melaminovou pryskyřicí v příkladech 3 až 5, jestliže se použije polyurethanová disperze s nízkým obsahem OH-skupin. Požadovaná tvrdost lakového filmu se může upravit podílem tvrdých a měkkých disperzí s nízkým obsahem OH-skupin ve formulaci. Dobrý výsledek z hlediska stability, brousitelnosti a odolnosti proti úderu ukazuje příklad 5 podle vynálezu. Bez melaminové pryskyřice jsou tyto směsi rovněž stabilní a použitelné.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vodný, jednosložkově zpracovatelný prostředek pro vytváření povlaků, který je stabilní při skladování, vytvrzuje za teploty nižší než 100 °C, je odolný proti proražení kamínkem, sestávající z pigmentů a plniv obvyklých pro automobilové seriové plniče a rovněž pojiv sestávajících z polyurethanových disperzí A a B,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyurethanová disperze A má po fyzikálním zaschnutí kyvadlovou tvrdost podle DIN 53 157 více jak 90 s a polyurethanová disperze B má po fyzikálním zaschnutí kyvadlovou tvrdost (DIN 53 157) méně jak 90 s

a rovněž z komerčně dodávané vysoce reaktivní melaminové pryskyřice.

2. Prostředek pro vytváření povlaků podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyurethanové disperze mají obsah hydroxylových skupin 0 až 1,0 % hmotnostních, s výhodou 0 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na pevnou pryskyřici.

3. Prostředek pro vytváření povlaků podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podíly pevné pryskyřice v pojivech prostředků pro vytváření povlaků jsou

PUR-disperze A

20 až 90 % hmotnostních, s výhodou 40 až 70 % hmotnostních obsahu pevné látky,

PUR-disperze B

10 až 80 % hmotnostních, s výhodou 30 až 60 % hmotnostních obsahu pevné látky,

a rovněž

reaktivní zesítující prostředek z aminopryskyřice

0 až 30 % hmotnostních, s výhodou 5 až 20 % hmotnostních,

přičemž se podíly tří komponent v receptuře laku sčítají do 100 %.

4. Použití prostředku pro vytváření povlaků podle nároků 1 až 3 jako brousitelného povlaku odolného proti proražení kamínkem pro díly motorových vozidel z kovů a plastických hmot.

5. Použití podle nároku 4 po předcházejícím zpracování podkladu obvyklém v automobilovém průmyslu.

6. Použití podle nároků 4 a 5, kdy se výsledné povlaky vytvrzují při teplotě ≤ 100 °C, s výhodou v průběhu 20 až 40 minut při teplotě 60 až 100 °C.