

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 272

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1997 - 1156

(22) Přihlášeno: 16.04.1997

(30) Právo přednosti:
17.04.1996 DE 1996/19615116

(40) Zveřejněno: 12.11.1997
(Věstník č. 11/1997)

(47) Uděleno: 29.04.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12.06.2002
(Věstník č. 6/2002)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 G 18/72

C 08 G 18/80

C 09 D 175/04

(73) Majitel patentu:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen,
DE;

(72) Původce vynálezu:

Baumbach Beate Dr., Leverkusen, DE;
König Eberhard Dr., Leverkusen, DE;
Kahl Lothar Dr., Bergisch Gladbach, DE;
Yuva Nusret dipl. Ing., Wermelskirchen, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

**Vodné, případně vodou ředitelné blokované
polyisokyanáty pro výrobu vodných 1K-PUR-
bezbarvých laků s podstatně sníženým
žloutnutím teplem**

(57) Anotace:

Vodné, případně vodou ředitelné blokované polyisokyanáty
umožňují výrobu jednosložkových vypalovacích
polyurethanových laků s podstatně sníženým žloutnutím
teplem. Dále se popisuje způsob jejich výroby a jejich použití.

CZ 290272 B6

Vodné, případně vodou ředitelné blokované polyisokyanáty pro výrobu vodných 1K-PUR-bezbarvých laků s podstatně sníženým žloutnutím teplem

5 Oblast techniky

Vynález se týká nových vodných, případně vodou ředitelných blokovanych polyisokyanátů, které umožňují výrobu jednosložkových polyurethabových laků, vypalovaných při poměrně nízkých vypalovacích teplotách od 130 do 150 °C, s podstatně sníženým žloutnutím teplem, dále způsobu jejich výroby a jejich použití.

Dosavadní stav techniky

15 Vícevrstvé nánosy laků, kde se jako krycí lak používá lesklý bezbarvý lak na bázi polyurethanu nabývají pro své vynikající vlastnosti z hlediska techniky lakování, zejména v automobilovém průmyslu, stále větší význam.

20 Bezbarvý lak, jako nejvyšší vrstva celkové skladby, musí splňovat mimořádně vysoké požadavky. Vedle vlastností laků, jako je například tvrdost, odolnost proti poškrábání, odolnost vůči ředidlům a chemikáliím, se požaduje zejména nízká vypalovací teplota a dostatečná odolnost proti přepálení.

25 Jednosložkové vypalovací polyurethanové laky, kde zesíťovací složkou jsou v podstatě blokované polyisokyanáty (činitel pro zesíťování BNCO), však mají výslovnou tendenci ke žloutnutí při vysokých vypalovacích teplotách, případně při delší době vypalování. To platí jak pro rozpouštědlo obsahující, tak i pro vodné nátěrové systémy, které stále více získávají na významu v důsledku stále přísnějších předpisů o emisích, týkajících se uvolňovaných rozpouštědel při nanášení laků.

30 V patentech DE-A 2 456 469, EP-A 12 348 a DE-A 3 234 590 jsou popisována činitel BNCO pro zesíťování na základě biuretizovaného 1,6-diisokyanatohexanu. Není uvedeno nic o stálosti proti žloutnutí teplem z nich vyrobených laků. Jak však ukázaly pokusy, chovají se taková činitel BNCO pro zesíťování v bezbarvých lacích OEM co do žloutnutí teplem velmi neuspokojivě (viz srovnávací příklad 6). Pokud se použije E-kaprolaktam jako blokovací činitel, jsou navíc nutné velmi vysoké vypalovací teploty přes 160 °C.

40 V EP-A 576 952, příp. EP-A 566 953, se popisují vodné polyisokyanáty na bázi 4,4-diisokyanatodicyklohexylmethanu blokované butanoximem, (®Desmodur W, Bayer AG), případně kombinace s trimerizovaným 1,6-diisokyanátohexanem, které umožňují relativně nižší teploty vypalování, ale které vedou k bezbarvým lakům 1K s nepřijatelně vysokým žloutnutím teplem (viz srovnávací příklady 4 a 5).

45 Stabilizační opatření proti žloutnutí teplem u rozpouštědla obsahujících systémů jsou též známa. V EP-A 581 040, příp. EP-A 615 991 je například navržena přísada, příp. vestavba, určitých hydrazidových sloučenin. Neuvádí se, zdali tyto sloučeniny hydrazidu jsou účinné též ve vodné fázi.

50 Úkolem předkládaného vynálezu tedy je, připravit vodná, případně vodou ředitelná zesíťovací BNCO, která umožňují v kombinaci s vodnými polyolovými složkami výrobu vypalovacích jednosložkových polyurethanových laků s podstatně sníženým žloutnutím teplem při srovnatelně nižších vypalovacích teplotách.

Podstata vynálezu

5 Tento úkol může být vyřešen podle předloženého vynálezu pomocí vodných, případně vodou ředitelných blokovanych polyisokyanátů, které se vyznačují vynikající odolností proti přepálení a relativně nízkými teplotami pro vypalování od 130 do 150 °C.

Předmětem tohoto vynálezu tedy jsou vodné, nebo vodou ředitelné blokové polyisokyanáty, které jsou tvořeny z

- 10 a) 40 až 80 % hmotnostních polyisokyanátové složky na bázi diisokyanátů s rozmezím molekulové hmotnosti od 140 do 350 s obsahem isokyanurátových skupin (počítáno jako $C_3N_3O_3$; molekulová hmotnost = 126) od 2 do 30 % hmotnostních a
- 15 b) 5 až 30 % hmotnostních jednoho nebo více monofunkčních blokačních činidel pro isokyanátové skupiny ve smyslu adiční reakce isokyanátu a
- c) 0,5 až 15 % hmotnostních jedné nebo více mono- nebo difunkčních stabilizačních složek ve smyslu adiční reakce isokyanátu s 1 nebo 2 hydrazidovými skupinami s rozmezím molekulových hmotností od 70 do 300, a
- 20 d) 5 až 30 % hmotnostních neionogenní hydrofilní strukturní složky, tvořené alespoň jednou mono- nebo difunkční sloučeninou ve smyslu adiční reakce isokyanátu, která má alespoň jeden hydrofilní polyetherový řetězec a
- 25 e) 0 až 15 % hmotnostních (potenciálně) aniontové strukturní složky tvořené alespoň jednou složkou s nejméně jednou reaktivní skupinou vůči skupině NCO a nejméně jednou, popřípadě alespoň částečně neutralizovanou skupinou, schopnou tvorby soli a
- 30 f) 0 až 15 % hmotnostních jednoho nebo více (cyklo)alifatických polyaminů se 2 až 3 aminogrupami s rozmezím molekulové hmotnosti od 60 do 300 a
- g) 0 až 15 % hmotnostních jednoho nebo více vícemocných alkoholů se 2 až 4 hydroxylovými skupinami s rozmezím molekulové hmotnosti od 62 do 250,
- 35 přičemž se uvedené procentní údaje od a) do g) doplňují na 100, vyznačující se tím, že
- h) obsah isokyanurátových skupin (počítáno jako $C_3N_3O_3$; molekulová hmotnost = 126) je nejméně 2 % hmotnostní a
- 40 i) obsah blokovanych isokyanátových skupin (počítáno jako NCO; molekulová hmotnost = 42) je od 5 do 11 % hmotnostních a
- k) obsah chemicky vázaných hydrazidových (počítáno jako HN-NH; molekulová hmotnost = 30) je od 0,1 do 3,0 % hmotnostních.
- 45

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby vodných, nebo vodou ředitelných blokovanych polyisokyanátů, spočívající v tom, že se nechá reagovat

- 50 A) 100 % ekvivalentních (cyklo)alifatické polyisokyanátové složky, obsahující isokyanurátové skupiny se
- B) 60 až 85 % ekvivalentními jednoho nebo více monofunkčních blokovacích činidel. pro isokyanátové skupiny a s

55

- C) 1 až 20 % ekvivalentními jedné nebo více stabilizačních složek, obsahující hydrazidové skupiny a s
- 5 D) 1 až 25 % ekvivalentními neionogenně hydrofilní strukturní složky, obsahující ethylen-oxidové jednotky a s
- E) 0 až 25 % ekvivalentními (potenciálně) aniontové strukturní složky, obsahující karboxylové skupiny a s
- 10 F) 0 až 15 % ekvivalentními jednoho nebo více (cyklo)alifatických polyaminů a s
- G) 0 až 15 % ekvivalentními jednoho nebo více vícemocných alkoholů.

Při tom se poměry množství složek reakce volí tak, aby poměr ekvivalentů isokyanátových skupin složky A) ke skupinám, reaktivním vůči isokyanátu, složek B), C), D), E), F) a G) činil 1:0,8 až 1:1,2.

Předmětem vynálezu je konečně též použití vodných, nebo vodou ředitelných blokovaných polyisokyanátů v kombinaci s polyhydroxylovými sloučeninami, které jsou ve vodě rozpustné, nebo ve vodě dispergovatelné, k výrobě vodných vypalovacích laků, které případně obsahují obvyklé pomocné a doplňkové prostředky pro technologii nanášení.

Výchozí složka A) je organický polyisokyanát na základě diisokyanátů o molekulové hmotnosti od 140 do 350 s obsahem isokyanátových skupin (počítáno jako $C_3N_3O_3$; molekulová hmotnost = 126) od 2 do 30 % hmotnostních, výhodně nejméně 5 % hmotnostních. Jako diisokyanáty se mohou použít 4,4-diisokyanátodicyklohexylmethan (Desmodur W, Bayer AG), 1-isokyanátodicyklohexyl-3,3,5-trimethyl-5-isokyanátomethylcyklohexan (IPDI) a/nebo 1,6-diisokyanátohexan (HDI) nebo směsi těchto polyisokyanátů. Výroba polyisokyanátové složky A) ze zmíněných diisokyanátů probíhá obvyklými metodami, jak jsou například popsány v J.prakt.Chem 336 (1994) a ve spisech EP-A 3 765 a EP-A 649 866.

Jako monofunkční blokovací prostředky B) se používají oximy a/nebo pyrazoly. Výhodným blokovacím prostředkem je butanonoxim a/nebo 3,5-dimethylpyrazol.

U složky C) se jedná o mono- a/nebo difunkční hydrazidy karboxylových kyselin s rozmezím molekulové hmotnosti od 70 do 300, jako je například dihydrazid kyseliny adipové, hydrazid kyseliny benzoové, hydrazid kyseliny p-hydroxybenzoové, izomerní hydrazidy kyseliny tereftalové, N-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyln-aminooxamid (Luchem HA-R 100, Elf Atochem), hydrazid kyseliny 3-(4-hydroxy-3,5-di-terc.-butylfenyl)propionové, hydrazid kyseliny 2-hydroxy-3-terc.-butylmethylfenyloctové, nebo směsi těchto sloučenin. Jinými účinnými hydrazidy jsou adukty z cyklických uhličitánů a hydrazinu, například z 1 mol hydrazinu a 1 mol propylenkarbonátu, nebo z 1 mol hydrazinu a 2 mol propylenkarbonátu, jak jsou popsány ve spisech EP-A 654 490 a EP-A 682 051. Výhodnými stabilizátory jsou hydrazid kyseliny adipové a N-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyln-aminooxamid.

Složka D) je tvořena nejméně jednou neionogenně hydrofilní sloučeninou, která v molekule nese jednu nebo dvě skupiny, které jsou reaktivní vůči isokyanátovým skupinám, zejména skupiny hydroxylové. Polyetherové řetězce těchto sloučenin jsou tvořeny nejméně z 80 % hmotnostních jednotkami ethylenoxidu, výhodně ze 100 % hmotnostních a při tom vedle nich podle uvedeného provedení, mohou být též jednotky propylenoxidu. Takovými vhodnými neionogenně hydrofilními strukturními složkami jsou například monofunkční polyethylenglykolmonoalkylethery s molekulovými hmotnostmi od 350 do 3000 (například Breox 350, 550, 750, BP Chemicals). Molekulová hmotnost je výhodně mezi 600 a 900.

Složka E) je tvořena nejméně jednou (potenciálně) aniontovou sloučeninou s nejméně jednou skupinou, reaktivní vůči isokyanátovým skupinám.

U těchto sloučenin jde výhodně o kyseliny karboxylové, které mají výhodně jednu nebo dvě hydroxylové skupiny, nebo o soli takových hydroxykarboxylových kyselin. Takovými vhodnými kyselinami jsou například kyseliny 2,2-bis-(hydroxymethyl)alkankarboxylové, jako jsou například kyselina dimethylolactová, 2,2-dimethylolpropionová, 2,2-dimethylolmásečná nebo 2,2-dimethylolpentanová, kyselina dihydroxyjantarová, kyselina hydroxypivalová, nebo směsi takových kyselin. Jako složka E) se zvláště výhodně používá kyselina dimethylolpropionová a/nebo kyselina hydroxypivalová. Volné skupiny kyselin, zvláště skupiny karboxylové, představují výše zmíněné „potenciálně aniontové“ skupiny, zatímco u solných skupin získaných neutralizací alkáliemi zejména karboxylátových skupin, se jedná o výše zmíněné „aniontové“ skupiny.

Jako složka F) přicházejí v úvahu di-, tri-, a/nebo tetrafunkční látky s aminovými skupinami s rozmezím molekulové hmotnosti od 60 do 300, jako jsou například ethylendiamin, 1,2- a 1,3-diaminopropan, 1,3-, 1,4- a 1,6-diaminohexan, 1,3-diamino-2,2-dimethylpropan, 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyklohexan (IPDA), 4,4-diaminodicyklohexylmethan, 2,4- a 2,6-diamino-1-methylcyklohexan, 4,4-diamino-3,3-dimethyldicyklohexan, 1,4-bis-(2-aminoprop-2-yl)-cyklohexan, nebo směsi těchto sloučenin.

U složky G) se jedná o di-, tri- a/nebo tetrafunkční látky s hydroxylovými skupinami o molekulové hmotnosti 62 až 250, jako jsou například ethylenglykol, propylenglykol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, glycerol, trimethylolethan, trimethylolpropan, izomerní hexantrioly, pentaerythritol, nebo směsi těchto sloučenin.

Výroba blokováných polyisokyanátů podle vynálezu z výchozích složek A) až G) probíhá vícestupňově a při tom se poměry množství reakčních složek volí tak, aby poměr ekvivalentů isokyanátových skupin složky A) proti skupinám, reaktivním vůči isokyanátům, složek B), C), D), E), F) a G) činil 1:0,8 až 1:1,2, výhodně 1:0,9 až 1:1.

Při výpočtu těchto poměrů ekvivalentů se nezapočítávají ani karboxylové skupiny složky E), ani voda, nebo rozpouštědla, použité k přípravě roztoků nebo disperzí polyurethanů, ani neutralizační činidla k neutralizaci karboxylových skupin.

Složka C) se používá v takovém množství, aby v nakonec získaných blokováných polyisokyanátech činil obsah chemicky vázaných hydrazidových skupin (počítáno jako HN-NH; molekulová hmotnost = 30) 0,1 až 3,0 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 1,0 % hmotnostních.

Složka D) se používá v takovém množství, aby v získaných blokováných polyisokyanátech podle vynálezu bylo 0,1 až 5,0 % hmotnostních, výhodně 0,5 až 3,0 % hmotnostních ethylenoxidových jednotek (počítáno jako C₂H₄O; molekulová hmotnost = 44), začleněných do koncově, a/nebo bočně uspořádaných řetězců polyetheru.

Množství složky E) se určí tak, aby v získaném blokováném polyisokyanátu podle vynálezu bylo 0,1 až 1,5 % hmotnostních, výhodně 0,5 až 0,7 % hmotnostních, chemicky vázaných karboxylových skupin (počítáno jako COOH; molekulová hmotnost = 45) a při tom celkové množství prve uvedených jednotek ethylenoxidu a těchto karboxylových skupin v uvedených oblastech bylo takové, aby byla zajištěna rozpustnost, popřípadě dispergovatelnost blokováných polyisokyanátů ve vodě.

U blokováných polyisokyanátů podle vynálezu se dává přednost dvěma formám:

– variantě high-solid (vysoký obsah pevných látek), v níž je 65 až 85 % hmotnostních blokováného polyisokyanátu rozpuštěno v organickém rozpouštědle a teprve při výrobě laku se ve vodě disperguje a

- vodné variantě, v níž je 20 až 50 % hmotnostních blokovaného polyisokyanátu rozpuštěno, nebo dispergováno ve vodě.
- 5 U obou forem provedení se v prvním kroku výroby použijí hydrofilizační složky D) a E) a reagují při teplotě 80 až 100 °C, výhodně při 90 °C, s polyisokyanátovou složkou A) tak, aby se hydrofilizační prostředky navázaly na polyisokyanát.
- Potom se reakční směs ochladí na 70 °C a přidává se blokační prostředek B) tak, až se dosáhne teoreticky vypočtené hodnoty NCO. Při reakci nemá teplota přestoupit 80 °C.
- 10 Ke včlenění stabilizační složky C) a prostředků prodlužujících řetězec F) a G) může dojít před rozpouštěním, nebo dispergováním, nebo během nich.
- 15 Tak se v případě varianty high solid výhodně složky C), F) a G) rozpustí v organickém rozpouštědle a přidají se do reakční směsi, jejíž množství je stanoveno tak, aby vznikly roztoky s 65 až 85 % hmotnostními. Vhodnými rozpouštědly jsou například N-methypyrrolidon, methoxypropylacetát a butyldiglykolacetát.
- 20 V případě vodné varianty se složky C), F) a G) rozpustí výhodně ve vodě a reakční směs se za dobrého míchání v tomto roztoku disperguje. Množství vody, která se použije jako prostředí pro disperzi, se odměří tak, aby vznikly disperze s 20 až 50 % hmotnostními, výhodně s 30 až 40 % hmotnostními.
- 25 Přidávání alkálií, potřebných pro alespoň částečnou neutralizaci karboxylových skupin, může proběhnout před, během nebo po dispergování. Vhodnými alkáliemi jsou například čpavek, N-methylmorfolin, dimethylisopropanolamin, triethylamin, dimethylethanolamin, methyldiethanolamin, triethanolamin, morfolin, tripropylamin, ethanol, triisopropanolamin, 2-diethylamino-2-methyl-1-propanol, případně směsi těchto sloučenin a jiných neutralizačních činidel. Rovněž
- 30 vhodné neutralizační prostředky, avšak méně výhodné, jsou hydroxid sodný, hydroxid lithný a hydroxid draselný. Výhodným neutralizačním činidlem je dimethylethanolamin.
- Vodné nebo vodou ředitelné, blokované polyisokyanáty podle vynálezu jsou cennými činidly pro zesílení organických polyhydroxylových sloučenin při výrobě vypalovacích laků. Při tom se
- 35 mohou použít namísto dosud pro tento účel používaných blokovaných polyisokyanátů a proti těmto se vyznačují zejména tím, že umožňují výrobu jednosložkových polyurethanových laků, vypalovaných při poměrně nízkých teplotách od 130 do 150 °C s podstatně sníženým žloutnutím teplem.
- 40 Pro toto použití vhodné polyhydroxylové sloučeniny, jakož i další podrobnosti, týkající se výroby a použití takových vypalovacích laků, je možné vyhledat v příslušné literatuře. Zvláště výhodnou oblastí využití produktů podle vynálezu je jejich použití jako činidel pro zesílení ve vypalovacích bezbarvých polyurethanových lacích, které slouží zvláště při vícevrstevném lakování v automobi-
- 45 lovém průmyslu jako krycí laky a při tom se jako reakční látky pro blokované polyisokyanáty podle vynálezu mohou použít o sobě známá vodná, příp. vodou ředitelná pojiva na bázi polyesterpolyolů, polyakrylátpolyolů, polyurethanpolyolů nebo jejich směsi.

Příklady provedení vynálezu

- 50 V dále uvedených příkladech jsou všechny procentické údaje vztaženy na hmotnost, pokud není výslovně uvedeno jinak.
- V následujících příkladech se použila polyester-polyakrylátová disperze, vyrobená postupem, popsaným v DE-A 4 427 227 s těmito vlastnostmi:
- 55

Pevné látky	40,0 %
Viskozita	2400 mPas (vztaženo k disperzi, měřeno při 23°C)
Obsah OH	1,9 % (vztaženo na disperzi)
Ekvivalentní hmotnost	894,70 g

Při výrobě polyester–polyakrylátové disperze se postupuje podle DE–A 4 427 227.

- 5 Do aparatury s míchadlem, teploměrem, ohřevem a destilačním nástavcem se navází 1710 g trimethylolpropanu, 5310 g neopentylglykolu, 5524 g anhydridu kyseliny ftalové, 332 g anhydridu kyseliny maleinové a 2121 g kyseliny isoftalové a zahřeje se během 1 hodiny na teplotu 140 °C. Potom se zahřívá po 6 hodin při 200 °C a při této teplotě se za odštěpování vody kondenzuje tak dlouho, až výtoková viskozita (kalíšek DIN 4) 55 % roztoku v MPA při 23 °C stoupne na 52 až 55 s. Takto získaný produkt (polyester II podle DE–A 4 427 227) má výtokovou
10 viskozitu 52,5 s (kalíšek DIN 4), číslo kyselosti 6,7 mg KOH/g látky a hydroxylové číslo 140 mg KOH/g látky.

- 500 g výše popsaného polyesteru II a 108 g butylglykolu se navází do aparatury s míchadlem, teploměrem, ohřevem, a chlazením a zahřeje se na 120 °C. Během 2 hodin se přidá směs 430 g
15 butylakrylátu, 240 g methylmethakrylátu, 300 g hydroxyethylmethakrylátu a 10 g n–dodecylmerkaptanu, potom se během 1 hodiny přidá směs 215 g butylakrylátu, 120 g methylmethakrylátu, 150 g hydroxyethylmethakrylátu, 45 g kyseliny akrylové a 5 g n–dodecylmerkaptanu. Souběžně se směsmi monomerů se přidá během 4 hodin 53,6 g terc.–butylper–2–ethylhexanoátu (70% roztok ve směsi uhlovodíků). Po ukončení přidávání peroxidu se reakční směs ještě
20 2 hodiny míchá při 120 °C, načež se ochladí na 100 °C. Přidá se 48,9 g dimethylethanolaminu a vše se homogenizuje. Potom se reakční směs disperguje ve 2 829,9 g vody a získá se produkt s těmito vlastnostmi:

Obsah pevných látek	40,6 %
Viskozita	2400 mPas (23 °C)
Obsah OH	153,2 mg KOH/g polymeru
Číslo kyselosti	21,2 mg KOH/g polymeru
Obsah OH	1,9 % (vztaženo k disperzi)
Ekvivalentní hmotnost	894,7 g

25

Příklad 1 (podle vynálezu)

Výroba vodného blokového polyisokyanátu podle vynálezu.

- 30 Při výrobě Desmoduru W–Alofanátu/trimerisátu se postupovalo podle EP–A 649 866. Jako katalyzátor se použil 4,4% roztok N,N,N–trimethyl–N–benzylamoniumhydroxidu v n–butanolu (roztok katalyzátoru z příkladu 1 EP–A 649 866). K 1167 g Desmoduru se přidalo 33 g n–butanolu a směs se míchala 1 hodinu při 90 °C. Po ukončení urethanizace se při 90 °C přidaly asi 4 g roztoku katalyzátoru. Když reakční směs dosáhla obsahu NCO ve výši 25,6 %, reakce se
35 zastavila přidávkem 0,3 g 25 % roztoku dibutylftalátu v Desmoduru W. Nadbytečný monomer Desmoduru W se odstranil destilací z tenké vrstvy. Isolovaná pevná pryskyřice se pak rozpustila na 70 roztok v MPA/xylolu (1:1) a získal se produkt s těmito vlastnostmi:

Pevné látky	70 %
Obsah NCO	8,63 %
Viskozita	300 mPas (23°C)
Monomerní desmodur	W : 0,20

Vsázka:

- 5 486,67 g (1,00 val) lakový polyisokyanát, obsahující allofanátové a isokyanurátové skupiny, na bázi 4,4-diisokyanatodicyklohexylmethanu (Desmodur W, Bayer AG), vyrobený podle postupu, popsaného v EP-A 649 866, ve formě 70% roztoku v methylpropylacetátu/xylenu (1:1) s obsahem NCO (vztaženo na roztok) 8,63 % a o viskozitě (vztaženo na roztok, měřeno při 23 °C) 300 mPas.
- 10 75,0 g (0,10 val) monofunkční polyethyleglykolmonomethylether o střední molekulové hmotnosti 750 (Carbowax 750, Union Carbide)
- 69,7 g (0,80 val) butanoxim
- 15 2,55 g (0,03 val) 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyklohexan (IPDA)
- 2,61 g (0,03 val) hydrazid kyseliny adipové (ASDH)
- 764,8 g deionizovaná voda.

20 Provedení

Do běžné aparatury s míchadlem se vložilo 75,00 g Carbowaxu 750 a zahřálo se na 90 °C. Za míchání se plynule přidalo 486,67 g výše uvedeného polyisokyanátu. Během asi 30 minut se dosáhla hodnota NCO 6,28 % (teoretická hodnota NCO je 6,73 %). Pak se reakční směs ochladila
 25 na 70 °C a během asi 30 minut se přidalo 69,70 g butanoximu tak, aby teplota nepřestoupila 80 °C (exotermní reakce). Při dosažení hodnoty NCO 0,25 % (teoretická hodnota NCO 0,66 %) se reakční směs, ochlazená na 70 °C, po rozpuštění 2,55 g IPDA a 2,51 g ASDH během asi 30 minut dispergovala v 764,80 g deionizované vody (asi 23 °C). Získala se mléčná disperze s obsahem pevných látek 35 % a s dobou výtoku 14 sec. (DIN 4/23 °C). Ekvivalentní hmotnost
 30 disperze (vztaženo na blokovanou skupinu isokyanátu) činí 1750,00 g. Blokovaný polyisokyanát měl tyto vlastnosti:

- Obsah isokyanurátových skupin: 4,86 %
 (počítáno jako $C_3N_3O_3$; molekulová hmotnost = 126)
- 35 – Obsah blokovaných isokyanátových skupin: 6,85 %
 (počítáno jako $N_3C_3O_3$; molekulová hmotnost = 42)
- Obsah hydrazidových skupin: 0,18 %
 40 (počítáno jako HN-NH; molekulová hmotnost = 30)

Příklad 2 (podle vynálezu)

45 Výroba vodného blokovaného polyisokyanátu podle vynálezu.

Vsázka:

- 50 355,93 g (1 val) lakový polyisokyanát na bázi IPDI, obsahujícího isokyanurátové skupiny, který byl vyroben postupem popsaným v EP-A 3 765, jako 70% roztok v solvent-naftě 100 s obsahem NCO (vztaženo na roztok) 11,80 a s viskozitou (vztaženo na roztok, měřeno při 23 °C) 2200 mPas.
- 75,00 g (0,10 val) Carbowax 750
- 55

69,70 g (0,80 val) butanoxim

2,55 g (0,03 val) IPDA

5 2,61 g (0,03 val) ASDH

622,38 g deionizovaná voda

10 Při výrobě trimerisátu IPDI se postupovalo podle EP-A 3 765. Jako katalyzátor se použil roztok s obsahem 6 % hmotnostních 2-hydroxyethyltrimethylammoniumhydroxidu v 2-ethylhexanolu/-methanolu (roztok katalyzátoru I-a z EP-A 3 765).

15 4000 g IPDI se při 60 až 80 °C nechalo reagovat za trimerisace s asi 25 g roztoku katalyzátoru, až obsah NCO dosáhl 30 %. Pak se ještě míchalo po 30 minut při asi 100 °C a oddestilovalo se v tenké vrstvě při 170 °C/10 Pa. Isolovaná pevná pryskyřice se rozpustila na 70% roztok v SN 100 a získal se produkt s těmito vlastnostmi:

Obsah pevných látek	70 %
Obsah NCO	11,8 %
20 Viskozita	2200 mPas
Monomerní IPDI	0,15 %

Provedení

25 Do obvyklé aparatury s míchadlem se vložilo 75,00 g Carbowaxu 750 a zahřálo se na 90 °C. Za míchání se plynule přidalo 355,93 g výše uvedeného polyisokyanátu. Během asi 30 minut se dosáhla hodnota NCO 8,61 % (teoretická hodnota NCO 8,77 %). Reakční směs se pak ochladila na 70 °C a během asi 30 minut se přidalo 69,70 g butanoximu tak, aby teplota nepřestoupila 80 °C (exothermní reakce). Po dosažení hodnoty NCO 0,54 % (teoretická hodnota NCO 0,84 %)

30 se reakční směs, ochlazená na 70 °C, po rozpuštění 2,55 g IPDA a 2,61 g ASDH během asi 30 minut za dobrého míchání dispergovala v 622,38 g deionizované vody. Získala se mléčná disperze s obsahem pevných látek 35 % a s dobou výtoku 17 sec. (DIN 4/23 °C). Ekvivalentní hmotnost disperze (vztaženo na blokové skupiny isokyanátu) činila 1409,40 g. Blokový polyisokyanát měl tyto vlastnosti:

- 35
- Obsah isokyanurátových skupin: 13,36 %
(počítáno jako $C_3N_3O_3$; molekulová hmotnost = 126)
 - Obsah blokových isokyanátových skupin: 8,42
40 (počítáno jako NCO; molekulová hmotnost = 42)
 - Obsah hydrazidových skupin: 0,23 %
(počítáno jako $NH-HN$; molekulová hmotnost = 30)

45 Příklad 3 (podle vynálezu)

Výroba vodou ředitelného blokového polyisokyanátu podle vynálezu.

50 Vsázka:

355,93 g (1,00 val) lakový polyisokyanát na bázi IPDI, obsahující isokyanurátové skupiny, vyrobený postupem podle EP-A 3 765, jako 70% roztok v methoxypropylacetátu/-

xytolu (1:1) s obsahem NCO (vztaženo na roztok) a s viskozitou (vztaženo na roztok, měřeno při 23 °C) 2200 mPas

- 75,00 g (0,10 val) Carbowax 750
- 5 76,90 g (0,80 val) 3,5-dimethylpyrazol
- 5,11 g (0,06 val) IPDA
- 10 4,84 g (0,04 val) N- 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyln-aminooxamid ([®]Luchem HA-R 100; Elf Atochem)
- 69,36 g N-methylpyrrolidon (NMP).

15 Provedení:

Do obvyklé aparatury s míchadlem se vneslo 75 g Carbowaxu 750 a zahřálo se na 90 °C. Za míchání se plynule přidalo 355,93 g výše uvedeného polyisokyanátu. Během asi 30 minut se dosáhla hodnota NCO 8,61 % a (teoretická hodnota NCO 8,77 %). Pak se reakční směs ochladila

20 na 70 °C a během asi 30 minut se přidávalo 76,90 g dimethylpyrazolu tak, aby se nepřekročila teplota 80 °C (exothermní reakce). Při dosažení hodnoty NCO 0,54 % (teoretická hodnota NCO 0,83 %) se přidal náraz roztok 5,11 g IPDI a 4,84 g Luchemu HA-R 100 v 69,36 g NMP a reakční směs se ještě asi 30 minut míchala. Potom se již nedal v roztoku infračervenou spektroskopii stanovit žádný obsah NCO a směs se ochladila na teplotu místnosti. Získal se téměř

25 bezbarvý roztok s obsahem pevných látek 70 % a s viskozitou 31 000 mPas (23 °C). Ekvivalentový poměr NCO roztoku (vztaženo na blokovanou skupinu isokyanátu) činil 734,27 g. Blokovaný polyisokyanát měl tyto vlastnosti:

- Obsah isokyanurátových skupin: 12,97 %
- 30 (počítáno jako $N_3C_3O_3$; molekulová hmotnost = 126)
- Obsah blokovaných isokyanátových skupin: 8,18 %
- (počítáno jako NCO; molekulová hmotnost = 42)
- 35 – Obsah hydrazidových skupin: 0,29 %
- (počítáno jako HN-NH; molekulová hmotnost = 30)

Příklad 4 (srovnávací)

40 Pro porovnání sloužil vodný blokovaný polyisokyanát (Desmodur W-prepolymer) vyrobený podle příkladu 2 spisu EP a 576 952, s obsahem pevných látek 35 % a s viskozitou 5000 mPas (23 °C). Ekvivalentní hmotnost NCO (vztaženo na blokované skupiny isokyanátu) činila 2625,00 g. Blokovaný polyisokyanát měl tyto vlastnosti:

- 45 – Obsah isokyanurátových skupin: 0 %
- (počítáno jako $C_3N_3O_3$; Molekulová hmotnost = 126)
- Obsah blokovaných isokyanátových skupin: 4,57 %
- 50 (počítáno jako CNO; molekulová hmotnost = 42)
- Obsah hydrazidových skupin: 0 %
- (počítáno jako HN-NH; molekulová hmotnost = 30)

55

Příklad 5 (srovnávací)

Pro porovnání sloužil vodný blokovaný polyisokyanát (směs trimerisovaného HDI a Desmoduru W), vyrobený podle příkladu 2 spisu EP-A 566 953 s obsahem pevných látek 40 % a s viskozitou 25 000 mPas (23 °C). Ekvivalentní hmotnost NCO (vztaženo na blokované skupiny isokyanátu) činila 954,55 g. Blokovaný polyisokyanát měl tyto vlastnosti:

- Obsah isokyanurátových skupin: 11,25 %
(počítáno jako $C_3N_3O_3$; molekulová hmotnost = 126)
- Obsah blokovaných isokyanátových skupin: 11,00 %
(počítáno jak NCO; molekulová hmotnost = 42)
- Obsah hydrazidových skupin: 0 %
(počítáno jako HN–NH; molekulová hmotnost = 30)

Příklad 6 (srovnávací)

Pro porovnání sloužil vodný blokovaný polyisokyanát (biuretisovaný HDI), vyrobený podle příkladu 1, který byl stabilizován hydrazidovými skupinami, neobsahoval však žádné isokyanurátové skupiny.

Vsázka:

183,00 g (1,00 val) lakový polyisokyanát, vyrobený postupem, popsaným ve spisu EP-A 150 769, s obsahem NCO 22,95 % a s viskozitou 2750 mPas (23 °C).

75,00 g (0,10 val) Carbowax 750

69,70 g (0,80 val) Butanoxim

2,55 g (0,03 val) IPDA

2,61 g (0,03 val) ASDH

618,00 g deionizovaná voda

Provedení

Do obvyklé aparatury s míchadlem se vneslo 75,00 g Carbowaxu 750 a zahřálo se na 90 °C. Za míchání se plynule přidalo 183,00 g výše uvedeného polyisokyanátu. Po asi 30 minutách se dosáhla hodnota NCO 14,48 % (teoretická hodnota NCO 14,65 %). Potom se reakční směs ochladila na 70 °C a během asi 30 minut se přidalo 69,70 g butanoximu tak, aby teplota nepřekročila 80 °C (exothermní reakce). Po dosažení hodnoty NCO 0,93 % (teoretická hodnota NCO 1,28 %) se reakční směs za dobrého míchání dispergovala přenesením do roztoku 2,55 g IPDA a 2,61 g ASDH v 618,00 g deionizované vody během asi 30 minut. Získala se mléčná disperze s obsahem pevných látek 35 % a dobou výtoku 14 sec (DIN 4/23 °C). Ekvivalentní hmotnost NCO disperze (vztaženo na blokované isokyanátové skupiny) činila 1189,80 g. Blokovaný polyisokyanát měl tyto vlastnosti:

- Obsah isokyanurátových skupin: 0 %
(počítáno jako $N_3C_3O_3$; molekulová hmotnost = 126)

- Obsah blokováných isokyanátových skupin: 10,09 %
(počítáno jak NCO; molekulová hmotnost = 42)
- 5 – Obsah hydrazidových skupin: 0,27 %
(počítáno jak HN–NH; molekulová hmotnost = 30)

Příklad 7

10 Popisují se kombinace bezbarvého laku z výše uvedených polyolových složek s blokovánými činidly pro zesílení z příkladů 1 až 6, dále podmínky pro aplikaci a vypalování.

1. Sestava bezbarvého laku

15 Bezbarvé laky se vyrobily smísením blokováných polyisokyanátů z příkladů 1 až 6 s výše popsanými složkami polyolů v poměru jejich ekvivalentních hmotností (BNCO:OH = 1:1) za přidání některého katalyzátoru, který je uveden dále.

Receptura bezbarvého laku	Polyisokyanát		Polyolová složka g	Katalýza 0,1 % dibutylcindilaurát
	Příklad	g		
A	1	1750,00	894,70	2,65 g
B	2	1409,40	894,79	2,30 g
C	3	734,27	894,70	1,63 g
D	4	2625,00	894,70	3,52 g
E	5	954,55	894,70	1,85 g
F	6	1189,80	894,70	2,08 g

2. Aplikace a žloutnutí teplem

25 Výše uvedené bezbarvé laky byly nanášeny na zkušební plechy, opatřené vrstvou obchodního bílého základního laku, například od fy. Spies & Hecker/Köln, v tloušťce za mokra od asi 120 do 150 pm. Zkušební plechy se vypalovaly v sušárně po 30 minut při teplotě 140 °C. Pak se poprvé měřila barva tzv. metodou CIE–LAB. Při tom čím je větší zjištěná pozitivní hodnota b, tím silněji se bezbarvý lak zbarvil do žluta. Pak se změnil přírůstek žlutého zabarvení, tzv. hodnota Δ b, barevným systémem CIE–LAB (DIN 6174). U nežloutnoucích bezbarvých laků má tato hodnota být co nejbližší 0.

30 Výsledky pro bezbarvé laky A až F jsou shrnuty v tabulce.

Receptura bezbarvého laku	Žloutnutí po vypálení (b)	Žloutnutí po přepálení (Δ b)	Tloušťka vrstvy (μm)
A	1,2	0,3	40
B	1,0	0,0	40
C	0,8	0,0	45
D	4,3	8,0	40
E	3,8	5,3	45
F	1,9	1,2	40

Výše uvedená měření poskytují tyto výsledky:

- Největší žloutnutí vykazuje vrstva bezbarvého laku D s blokováným polyisokyanátem podle současného stavu techniky, který neobsahuje ani skupinu isokyanurátu, ani skupinu hydrazidu. Hodnoty žluté b + Δ b se sčítají na 12,3.

- Mírné zmírnění žloutnutí vykazuje vrstva bezbarvého laku E podle současného stavu techniky s blokovaným polyisokyanátem, který sice obsahuje skupinu isokyanurátu, avšak žádné skupiny hydrazidu. Součet hodnot žluté $b + \Delta b$ činí 9,1.

- Vrstva bezbarvého laku F s blokovaným polyisokyanátem, který neobsahuje žádnou skupinu isokyanurátu, avšak má skupinu hydrazidu, sice vykazuje menší žloutnutí než bezbarvé laky D a E, zdaleka však nedosahuje úrovně bezbarvých laků A až C. Součet hodnot žluté činí 3,1.

- Číré laky A, B a C s blokovaným polyisokyanátem podle vynálezu, které obsahují jak skupiny isokyanurátu, tak i skupiny hydrazidu, se naproti tomu vyznačují výrazným zlepšením žloutnutí. Součet hodnot žluté $b + \Delta b$ u bezbarvého laku A činí 1,5, u laku B 1,0 a u laku C, který obsahuje polyisokyanát s největším podílem skupin isokyanurátu a hydrazidu, činí 0,8.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodné, nebo vodou ředitelné blokované polyisokyanáty, které jsou tvořeny z

- a) 40 až 80 % hmotnostních polyisokyanátové složky na bázi diisokyanátů s rozmezím molekulové hmotnosti od 140 do 350 s obsahem isokyanurátových skupin (počítáno jako $C_3N_3O_3$; molekulová hmotnost = 126) od 2 do 30 % hmotnostních a

- b) 5 až 30 % hmotnostních jednoho nebo více monofunkčních blokačních činidel pro isokyanátové skupiny ve smyslu adiční reakce isokyanátu a

- c) 0,5 až 15 % hmotnostních jedné nebo více mono- nebo difunkčních stabilizačních složek ve smyslu adiční reakce isokyanátu s 1 nebo 2 hydrazidovými skupinami s rozmezím molekulových hmotností od 70 do 300, a

- d) 5 až 30 % hmotnostních neionogenní hydrofilní strukturní složky, tvořené alespoň jednou mono- nebo difunkční sloučeninou ve smyslu adiční reakce isokyanátu, která má alespoň jeden hydrofilní polyetherový řetězec a

- e) 0 až 15 % hmotnostních (potenciálně) aniontové strukturní složky tvořené alespoň jednou složkou s nejméně jednou reaktivní skupinou vůči skupině NCO a nejméně jednou, popřípadě alespoň částečně neutralizovanou skupinou, schopnou tvorby soli a

- f) 0 až 15 % hmotnostních jednoho nebo více (cyklo)alifatických polyaminů se 2 až 3 aminoskupinami s rozmezím molekulové hmotnosti od 60 do 300 a

- g) 0 až 15 % hmotnostních jednoho nebo více vícemocných alkoholů se 2 až 4 hydroxylovými skupinami s rozmezím molekulové hmotnosti od 62 do 250,

přičemž se uvedené procentní údaje od a) do g) doplňují na 100 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e

- h) obsah isokyanurátových skupin (počítáno jako $C_3N_3O_3$; molekulová hmotnost = 126) je nejméně 2 % hmotnostní a

- i) obsah blokových isokyanátových skupin (počítáno jako NCO; molekulová hmotnost = 42) je od 5 do 11 % hmotnostních a
- 5 k) obsah chemicky vázaných hydrazidových (počítáno jako HN-NH; molekulová hmotnost = 30) je od 0,1 do 3,0 % hmotnostních.
2. Způsob výroby vodných, nebo vodou ředitelných blokových polyisokyanátů podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se nechá reagovat
- 10 A) 100 % ekvivalentních (cyklo)alifatické polyisokyanátové složky, obsahující isokyanurátové skupiny se
- B) 60 až 85 % ekvivalentními jednoho nebo více monofunkčních blokových činidel pro isokyanátové skupiny a s
- 15 C) 1 až 20 % ekvivalentními jedné nebo více stabilizačních složek, obsahující hydrazidové skupiny a s
- 20 D) 1 až 25 % ekvivalentními neionogenně hydrofilní strukturní složky, obsahující ethylenoxidové jednotky a s
- E) 0 až 25 % ekvivalentními (potenciálně) aniontové strukturní složky, obsahující karboxylové skupiny a s
- 25 F) 0 až 15 % ekvivalentními jednoho nebo více (cyklo)alifatických polyaminů a s
- G) 0 až 15 % ekvivalentními jednoho nebo více vícemocných alkoholů,
- příčemž se poměry množství složek reakce volí tak, aby poměr ekvivalentů isokyanátových skupin složky A) ke skupinám, reaktivním vůči isokyanátu, složek B), C), D), E), F) a G) činil
- 30 1:0,8 až 1:1,2.
3. Použití vodných nebo vodou ředitelných blokových polyisokyanátů podle nároků 1 a 2 v kombinaci s polyhydroxylovými sloučeninami, které jsou ve vodě rozpustné nebo dispergovatelné, pro výrobu vypalovacích laků obsahujících případně obvyklé pomocné látky a přísady.
- 35

40

 Konec dokumentu
