

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 2033

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11.01.2002**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.01.2001**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/10103027**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.10.2003**
(Věstník č. 10/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/EP02/00205**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/059224**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 09 D 175/06

C 08 G 18/80

C 08 G 18/79

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Hofacker Steffen, Odenthal, DE;

Mechtel Markus, Bergisch Gladbach, DE;

Hovestadt Wieland, Leichlingen, DE;

Kobusch Claus, Shanghai, CN;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Dvousložková polyurethanová pojiva jako
prostředky ke zlepšení adheze**

(57) Anotace:

Řešení se týká použití rozpouštědlových dvousložkových polyurethanových poživ, která obsahují tužící komponentu, sestávající z adičního produktu polyisokyanátu s alkoxyilanem a lakovou pryskyřicí reaktivní s isokyanátovými skupinami jako prostředků ke zlepšení adheze.

Dvousložková polyurethanová pojiva jako prostředky ke zlepšení adheze

Oblast techniky

Vynález se týká použití rozpouštědlových dvousložkových polyurethanových pojiv jako prostředků ke zlepšení adheze, které se nanesou na substrát a následně se na ně aplikuje anorganický nebo organický povlak nebo anorganicko-organický hybridní povlak.

Dosavadní stav techniky

Plastické hmoty jsou mimořádně mnohostranné materiály s řadou žádaných vlastností. Nevýhodou těchto materiálů je však příkladně jejich citlivost vůči mechanickému poškození na povrchu nebo jejich citlivost vůči chemikáliím, jako jsou rozpouštědla.

Jedna metoda ochrany povrchu plastických hmot před takovým poškozením spočívá v nanesení vhodného povlaku na substrát plastické hmoty. Složení povlaku závisí v první řadě na tom, zd má být povlak ochráněn před mechanickým poškozením, zářením, působením chemikálií nebo dalšími vlivy prostředí (příkladně znečištění atd.). Transparentní plastické hmoty, jako je příkladně polykarbonát, jsou vůči mechanickému poškození povrchu obzvláště citlivé. Proto jsou známé početné materiály pro vytváření povlaků, které chrání obzvláště polykarbonáty před mechanickým poškozením. Jsou to v zásadě organicky modifikované anorganické povlaky,

které většinou vytvrzují kondenzací nebo UV-zářením. Příklady lze nalézt v J.Sol-Gel Sci. Techn. 1998, 11, 153-159, Abstr. 23rd, Annual Conference in Organic Coatings, 1997, 271-279, EP-A 0 263 428, DE-A 29 14 427 a DE-A 43 38 361.

Nanášení těchto anorganických povlaků je však často spojeno s problémem, kdy přilnavost mezi plastickou hmotou a povlakem je nedostatečná. Aby se přesto dosáhlo dostatečné adheze, je podle stavu techniky popsána celá řada metod. Jako fyzikální metody lze uvést příkladně ošetření plasmou nebo korunou, jako chemické metody přichází v úvahu použití prostředků pro zlepšení adheze (primerů).

Mnohé prostředky pro zlepšení adheze reagují jak s povrchem plastické hmoty tak i s povlakem a tvoří se (kovalentní) chemické vazby. V případě polykarbonátů jako substrátu se používají příkladně aminosilany, jako aminopropyltrialkoxysilany (příkladně v DE-A 19 858 998). Přitom reaguje aminoskupina s povrchem polykarbonátu u a alkoksysilylové zbytky s organicky modifikovaným anorganickým povlakem obsahujícím křemík. Tyto NH-funkční prostředky pro zlepšení adheze mají však tu nevýhodu, že polykarbonát je zásaditou dusíkatou funkcí značně poškozen, což se příkladně opticky projevuje výrazným zabarvením do žluta. Další nevýhodou je, že se přilnavost anorganicko-organického hybridního povlaku rychle snižuje při vystavení účinkům vody, obzvláště teplé vody. Film se příkladně zakaluje, dochází ke tvorbě bublin a konečně k úplnému uvolnění filmu.

Úkolem předloženého vynálezu je proto dát k dispozici prostředek pro zlepšení adheze (primer) pro povlaky obsahující křemík na polymerních substrátech, který umožní

dobrou přilnavost mezi organicky modifikovaným anorganickým povlakem obsahujícím křemík a mezi povrchem polymerního substrátu a nevede k optickému poškození a nevykazuje labilitu proti působení vody.

Podstata vynálezu

Nyní bylo objeveno, že se jako prostředky pro zlepšení adheze mohou použít dvousložková polyurethanová pojiva obsahující rozpouštědla, která obsahují tužicí komponentu, sestávající z adičního produktu polyisokyanátu s alkoxy-silanem a z lakové pryskyřice reaktivní s isokyanátovými skupinami. Tyto 2-K-systémy s obsahem rozpouštědel představují ideální kombinaci zprostředkování velmi vysoké adheze mezi příkladně polymerním podkladem a anorganickým povlakem s velmi dobrou stabilitu vůči povětrnostním vlivům.

Adiční produkty příkladně polyisokyanátů s aminosilany jsou již známy podle stavu techniky. Takové polyurethany s koncovými alkoxy-silanovými skupinami, které vytvrzují vlhkostí se používají pro měkké, elastické těsnicí hmoty a lepidla, která vytvrzují za teploty místnosti (příkladně US-A 5 700 868, US-A 4 625 012, US-A 4 474 933, US-A 3 979 344, DE-A 4 234 325, DE-A 2 155 259).

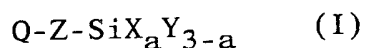
Dále popisuje H.Ni a spol v "Polymer 41 (2000), strany 57-71" použití reakčního produktu HDI-isokyanurátu s 3-aminopropyltriethoxysilanem jako zlepšeného systému pro vytváření povlaků pro letadla.

V US-A 5 854 338 je zveřejněna kombinace pojiv pro vo-

dou ředitelné dvousložkové polyurethanové povlaky, které sestávají z vodné hydroxy a/nebo aminofunkční akrylátové disperze a z tužicí komponenty, která obsahuje isokyanátové a alkokysilylové skupiny v určitém poměru. Alkokysilylové skupiny se vyrobí reakcí nemodifikovaného polyisokyanátu s odpovídajícími aminofunkčními alkokysilylovými sloučeninami. Vestavěním alkokysilylových sloučenin do tužicí komponenty se získají dvousložkové polyurethanové povlaky se zlepšeným profilem vlastností z hlediska tvrdosti, odolnosti proti kyselínám a adheze.

Předmětem předloženého vynálezu je použití dvousložkových polyurethanových pojiv s obsahem rozpouštědel, obsahujících

1. tužicí komponentu (A), obsahující adiční produkt z nejméně jednoho organického polyisokyanátu (B) se střední NCO-funkcionalitou 2,5 až 5,0 a s obsahem isokyanátu 8 až 27 % hmotnostních a alkokysilanu (C) s nejméně jednou skupinou reaktivní s isokyanátovými skupinami obecného vzorce (I)



kde znamená

- Q skupinu reaktivní s isokyanátem, s výhodou OH, SH, nebo NHR_1 , přičemž R_1 znamená alkylskupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy nebo arylovou skupinu s 6 až 20 uhlíkovými atomy nebo $-\text{Z-SiX}_a\text{Y}_{3-a}$,
- Z lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy, s výhodou lineární nebo rozvětve-

nou alkylenovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

X hydrolyzovatelnou skupinu, s výhodou alkoxy s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

Y stejné nebo rozdílné alkylové skupiny s 1 až 4 uhlíkovými atomy a

a znamená celé číslo od 1 do 3 a

2. lakovou pryskyřici (D) reaktivní s isokyanátovými skupinami

jako prostředku ke zlepšení adheze.

Poměr skupin reaktivních s isokyanátovými skupinami v lakové pryskyřici (D) k isokyanátovým skupinám tužidla (A) je mezi 0,5 : 1 až 2 : 1, s výhodou mezi 0,7 : 1 až 1,3 : 1.

Polyisokyanát (B) obsažený v tužicí komponentě (A) vykazuje s výhodou střední NCO-funkcionalitu 2,3 až 4,5 a s výhodou obsah isokyanátových skupin 11,0 až 24,0 % hmotnostních. Obsah monomerních diisokyanátů je nižší než 1 % hmotnostní, s výhodou nižší než 0,5 % hmotnostních.

Polyisokyanát (B) sestává z nejméně jednoho organického polyisokyanátu s alifaticky, cykloalifaticky, aralifaticky a/nebo aromaticky vázaných isokyanátových skupin.

V případě polyisokyanátů případně směsí polyisokyanátů (B) se jedná o libovolné polyisokyanáty z nejméně dvou diisokyanátů, vyrobené modifikací jednoduchých alifatických,

cykloalifatických, aralifatických a/nebo aromatických diisokyanátů, s uretdionovou, isokyanurátovou, allofanátovou, biuretovou, iminooxadiazindionovou a/nebo oxadiazintrionovou strukturou, jako se příkladně popisují v J.Prakt.Chem. 336, (1994) 185-200 a v DE-A 16 70 666, DE-A 19 54 093, DE-A 24 14 413, DE-A 24 52 532, DE-A 26 41 380, DE-A 37 00 209, DE-A 39 00 053 a DE-A 39 28 503 nebo v EP-A 336 205, EP-A 339 396 a v EP-A 798 299.

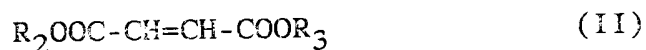
Vhodnými diisokyanáty k výrobě takových polyisokyanátů jsou libovolné diisokyanáty, dostupné fosgenizací nebo způsoby bez použití fosgenu, příkladně tepelným štěpením urethanů, které mají rozsah molekulové hmotnosti od 140 do 400 s alifaticky, cykloalifaticky, aralifaticky a/nebo aromaticky vázanými isokyanátovými skupinami, jako jsou příkladně 1,4-diisokyanátobutan, 1,6 diisokyanátohexan (HDI), 2-methyl-1,5-diisokyanátopentan, 1,5-diisokyanáto-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- případně 2,4,4-trimethyl-1,6-diisokyanátohexan, 1,10-diisokyanátodekan, 1,3- a 1,4-diisokyanátocyklohexan, 1,3- a 1,4-bis-(isokyanátomethyl)-cyklohexan, 1-isokyanáto-3,3,5-trimethyl-5-isokyanátomethyl-cyklohexan (isoforondiisokyanát, IPDI), 4,4 -diisokyanátodicyklohexylmethan, 1-isokyanáto-1-methyl-4(3)-isokyanátomethyl-cyklohexan, bis-(isokyanátomethyl)-norbornan, 1,3- a 1,4-bis-(1-isokyanáto-1-metylethyl)-benzen (TMXDI), 2,4- a 2,6-diisokyanátotoluen (TDI), 2,4 a 4,4 -diisokyanátodifenylmethan (MDI), 1,5-diisokyanáto-naftalen nebo libovolné směsi těchto diisokyanátů.

S výhodou se v případě výchozích komponent (B) jedná o polyisokyanáty nebo směsi polyisokyanátů uvedeného druhu s výhradně alifaticky a/nebo cykloalifaticky vázanými isokyanátovými skupinami.

Zcela obzvláště výhodné výchozí komponenty (B) jsou polyisokyanáty případně směsi polyisokyanátů s biuretovou nebo s isokyanurátovou strukturou na bázi HDI, IPDI a /nebo 4,4 -diisokyanátodicyklohexylmethan.

Vhodnými alkokoxysilany (C) obecného vzorce (I) s funkčními skupinami reaktivními s isokyanátovými skupinami jsou například hydroxymethyltri(m)ethoxysilan a alkokoxysilylové sloučeniny se sekundárními aminoskupinami nebo merkaptoskupinami. Příklady sekundárních aminoalkoxysilanů jsou N-methyl-3-amino-propyltri(m)ethoxysilan, N-fenyl-3-amino-propyltrimethoxysilan, bis-(gama-trimethoxysilylpropyl)-amin, N-butyl-3-aminopropyltri(m)ethoxysilan, N-ethyl-3-aminoisobutyltri(m)ethoxysilan nebo N-ethyl-3-aminoisobutylmethyldi(m)ethoxysilan a rovněž analogické alkokoxysilany se 2 až 4 uhlíkovými atomy.

Ve smyslu vynálezu rovněž vhodné alkokoxysilany (C) jsou aminofunkční alkokoxysilylové sloučeniny, které se podle poznatků US-A 5 364 955 získají reakcí aminosilanů výše uvedeného obecného vzorce (I), kde $R_1 = H$, s estery kyseliny maleinové nebo kyseliny fumarové obecného vzorce (II)



kde znamená

R_2 a R_3 stejné nebo rozdílné (cyklo)-alkylové zbytky s 1 až 8 uhlíkovými atomy.

Výhodnými sloučeninami obecného vzorce (II) jsou di-

methylester kyseliny maleinové a diethylester kyseliny maleinové.

Dalšími příklady alkokysilanů (C) s funkčními skupinami reaktivními s isokyanátovými skupinami obecného vzorce (I) jsou 3-merkaptopropyltrimethoxysilan a 3-merkaptopropyltriethoxysilan.

Výhodnými alkokysilany (C) jsou N-butyl-3-amino-propyl-tri(m)ethoxysilan a 3-merkaptopropyltri-(m)ethoxysilan.

K výrobě tužidla (A) použitého při způsobu podle vynálezu se mohou samozřejmě použít také směsi uvedených alkokysilanů (C) obecného vzorce (I). Příkladně jsou možné směsi alkokysilanů (C), které obsahují stejnou funkční skupinu Q reaktivní s isokyanátovými skupinami, ale rozdílné hydrolyzovatelné skupiny X. Vhodné jsou také směsi, které obsahují alkokysilany (C) obecného vzorce (I) s rozdílnými funkčními skupinami Q.

Modifikace polyisokyanátové komponenty (B)
alkokysilany (C) se provádí v molárním poměru NCO/Q 1 : 0,01 až 0,75, s výhodou v molárním poměru NCO/Q 1 : 0,05 až 0,4, přičemž Q má význam uvedený pro obecný vzorec (I).

V zásadě je přirozeně také možné nechat reagovat polyisokyanáty s vyšším molárním poměrem nebo dokonce úplně, to znamená jak odpovídá poměru NCO/Q 1 : 1 s aminofunkčními alkokysilylovými sloučeninami ($Q = NH$), použitými podle vynálezu.

Jako lakové pryskyřice (D) reagující s isokyanátovými

skupinami jsou vhodné polyhydroxylové sloučeniny, jako jsou například tri- a/nebo tetrafunkční alkoholy a/nebo obvyklé polyetherpolyoly, polyesterpolyoly, polykarbonátpolyoly a/nebo polyakrylátpolyoly.

V zásadě jsou jako reakční partneri (D) pro tužidla (A) použita podle vynálezu vhodná také laková pojiva nebo komponenty lakových pojiv s jinými skupinami reaktivními s isokyanáty než jsou hydroxylové skupiny. K nim patří například také polyurethany nebo polymočoviny, které jsou na základě aktivních vodíkových atomů vyskytujících se v urethanových případně močovinných skupinách zesíťovatelné s polyisokyanáty. Vhodnými reakčními partnery (D) jsou například také polyaminy, jejichž aminoskupiny jsou blokované, jako například polyketiminy, polyaldiminy nebo oxazolaniny, ze kterých vlivem vlhkosti vznikají volné aminoskupiny a v případě oxazolanů volné hydroxylové skupiny, které pak mohou zreagovat se směsí polyisokyanátů. Výhodnými lakovými pryskyřicemi (D) jsou polyakrylátpolyoly a polyesterpolyoly.

Ve 2-K-PUR-pojivech s obsahem rozpouštědel, použitých podle vynálezu se použijí polyisokyanátové komponenty a/nebo pojivové komponenty obecně ve zředěné formě pomocí rozpouštědel. V případě těchto rozpouštědel se jedná například o butylacetát, ethylacetát, 1-methoxy-2-propylacetát, toluen, 2-butanon, xylen, 1,4-dioxan, diacetonalkohol, N-methylpyrrolidon, dimethylacetamid, dimethylformamid, dimethylsulfoxid nebo libovolné směsi těchto rozpouštědel. Výhodnými rozpouštědly jsou butylacetát, ethylacetát a diacetoalkohol.

Ke 2-K-PUR-pojivům s obsahem rozpouštědel, použitým podle vynálezu se mohou případně přidat jako další komponenty

ty pomocné látky obvyklé při technologiích vytváření povlaků. Obvyklé pomocné látky jsou všechny přísady známé pro výrobu laků a barev, jako příkladně anorganické nebo organické pigmenty, prostředky na ochranu před účinky světla, lakové aditivy, jako jsou dispergační prostředky, prostředky pro zlepšení rozlivu, zahušťovadla, odpěňovací činidla a další pomocné prostředky, adheziva, fungicidy, baktericidy, stabilizátory nebo inhibitory a katalyzátory. Samozřejmě se může přidat i několik z uvedených pomocných látek.

Aplikace 2-K-PUR-pojiv použitých podle vynálezu na substrát se provádí obvyklými aplikačními postupy v technologiích pro vytváření povlaků jako příkladně stříkáním, zaplavením, ponořením, tryskáním nebo špachtlí.

Podle vynálezu jsou jako substráty vhodné příkladně polymerní substráty, jako je příkladně ABS, polyamid nebo polyurethan, kovy, které případně mohou být opatřeny organickým povrskem, nebo také sklo.

2-K-PUR pojiva použitá podle vynálezu jako prostředky ke zlepšení adheze jsou obzvláště vhodná pro transparentní polymerní substráty, jako jsou polykarbonáty, polymethylmetakryláty, polystyren, polyvinylcyklohexan a jeho kopolymery nebo polyvinylchlorid nebo jeho směsi.

Na podklad opatřený povrskem prostředku ke zlepšení adheze podle vynálezu se mohou aplikovat anorganické povlaky, jako příkladně čistě anorganické lakové systémy nebo také organicky modifikované anorganické lakové systémy nebo ale také vrstvy vyloučené s pomocí plasmatu (příkladně oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxidy křemíku, karbid titanu atd).

Jako čistě anorganické lakové systémy se příkladně rozumí systémy povlaků vyrobených procesem sol-gel, které jsou zbudovány z monomerních jednotek, které nenesou žádné organické skupiny, které by při případné přítomnosti a ideální výstavbě sítě mohly jako součásti v síti zůstat.

V případě těchto monomerních stavebních kamenů se příkladně jedná o tetraalkoxysilany jako je tetra(m)ethoxysilan nebo také o alkoxidy kovů jako je příkladně alkoxid hliníku, titanu nebo zirkonia.

Dále mohou takové anorganické lakové systémy obsahovat přirozeně také anorganické částice plniva, příkladně SiO_2 , Al_2O_3 nebo AlOOH .

Jako organicky modifikované anorganické lakové systémy se rozumí příkladně povlaky vyrobené procesem sol-gel, které jsou vybudovány z monomerních jednotek, které nesou organické skupiny, které mohou zůstat jako součást tvořící se sítě. Tyto organické skupiny mohou být funkční nebo nefunkční.

V případě monomerních jednotek s nefunkčními organickými skupinami se jedná příkladně o alkylalkoxysilany, jako je příkladně methyltri(m)ethoxysilan, arylalkoxysilany nebo fenyltri(m)ethoxysilan, a rovněž také o karbosilanové sloučeniny, které se popisují příkladně v US-A 5 679 755, US-A 5 677 410, US-A 6 005 131, US-A 5 880 305 nebo v EP-A 947 520.

V případě monomerních jednotek s funkčními organickými skupinami se jedná příkladně o alkoxysilany obsahující viny-

lové, akrylové nebo také metakrylové skupiny, jako je vinyltri(m)ethoxysilan, akryloxypropyltri(m)ethoxysilan nebo metaakryloxypropyltri(m)ethoxysilan, a rovněž epoxyfunkční alkokysilany, příkladně glycidyloxypropyltri(m)ethoxysilan, nebo také o NCO-funkční alkokysilany jako je 3-isokyanáto-propyltri(m)ethoxysilan.

S monomerními jednotkami tohoto druhu je kromě jiného také možné vybudovat příčně zesítený organický polymerní systém vedle existující nebo tvořící se anorganické sítě.

Jako organické funkční skupiny se ale rozumí také takové, které nemusí nutně sloužit k výstavbě organického příčného zesítení, jako jsou příkladně halogeny, kyselinové skupiny, alkoholové nebo thiolové skupiny. Jako organické povlaky jsou příkladně vhodné polyurethanové zesítující systémy nebo systémy z melaminových pryskyřic nebo také lakové systémy z alkydových pryskyřic.

Vedle anorganických povlaků jsou také výhodné anorganicko-organické hybridní povlaky. Tyto se vyznačují tím, že jsou jak organickým polymerním systémem tak i anorganickým polymerním systémem, které existují vedle sebe nebo propojeny.

Možné anorganicko-organické hybridní povlaky jsou příkladně takové, ve kterých je organická polymerní matrice modifikována přísádkou nebo vestavbou anorganických jednotek. Anorganickými jednotkami mohou být příkladně disperze křemičitanového solu ve vodě nebo v organických rozpouštědlech a/nebo hydrolyzáty (organofunkčních) alkokysilanů.

Obzvláště vysoké odolnosti proti otěru a pevnosti pro-

ti poškrábání a rovněž velmi dobré odolnosti proti rozpouštědlům se dosáhne, jestliže se na polymerní podklad povlečený prostředkem pro zlepšení adheze podle vynálezu aplikuje lakový systém na bázi organofunkčních alkoksysilanů a/nebo siloxanů. Obecně známý způsob výroby takových lakových pojiv je proces sol-gel, který se podrobně popisuje v C.J.Brinker a W.Scherer v "Sol-Gel Science: The Physics a Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, New York, (1990). Vhodné laky sol-gel s vysokou mechanickou odolností jsou stavem techniky a popisují se příkladně v US-A 4 624 870, US-A 3 986 997, US-A 4 027 073, EP-A 358 011, US-A 4 324 712, WO 98/52992, WO 94/06807, US-A 6 005 131 a EP-A 947 520. Hydrofobní a/nebo oleofobní anorganicko-organické hybridní povlaky s antiadhezivními vlastnostmi a odolné proti graffiti se popisují příkladně v DE-A 41 18 184, WO 99 03 841 a v EP-A 967 253.

Polymerní substráty se tak mohou účinně chránit před mechanickým poškozením a/nebo před vlivy prostředí jako je UV-světlo a/nebo znečištění.

Příkladně se může před mechanickým poškozením a před poškozením zářením účinně chránit polykarbonátová deska, na které je vytvořen podklad 2-K-PUR pojivem použitým podle vynálezu jako prostředek ke zlepšení adheze a podle popisu v EP-A 947 520 (příklad 4) organicky modifikovaný anorganický povlak. Ochranný účinek zůstává plně zachovaný i po intenzivním působení povětrnostních vlivů. Polykarbonátová deska opatřená povlakem s popsanou skladbou může být po několik dnů vystavena vroucí odsolené vodě, aniž by byla zjištěna ztráta adheze nebo optické změny. Po 1000 hodinách působení povětrnostních vlivů s UV-A testem o intenzitě $1,35 \text{ W/m}^2$ (ASTM G 154-97, cyklus 4) nejsou ani na substrátu

ani na primeru nebo na anorganickém povlaku pozorovatelné optické změny.

Vysušení a vytvrzení 2-K-PUR-pojiva použitého podle vynálezu se může provádět při teplotách mezi teplotou okolí a teplotou měknutí polymerního substrátu. Příkladně pro polykarbonát jako substrát činí rozmezí vytvrzovací teploty mezi 20 °C a 130 °C (Makrolon^R, Bayer AG, Leverkusen nebo Lexan^R, GE Plastics, USA), nebo 20 °C až 160 °C pro Apec HT^R (Bayer AG, Leverkusen) při době vytvrzování mezi 1 minuta a 60 minut. Obzvláště výhodně je rozmezí vytvrzovací teploty pro Makrolon^R mezi 100 °C a 130 °C a pro Apec HT^R mezi 100 °C a 160 °C při době vytvrzování mezi 30 a 60 minut.

Podmínky aplikace a vytvrzování anorganických povlaků jsou vždy závislé na daném pojivovém systému. 2-K-PUR-pojiva použitá podle vynálezu a organicky modifikované anorganické povlaky se mohou aplikovat a vytvrzovat postupně po sobě. Rovněž je možná aplikace "vlhký do vlhkého", následovaná jedním vytvrzením při výše uvedených teplotních a časových intervalech.

Pro speciální použití může být případně dostatečné také vytvrzení při teplotě okolí.

Příklady provedení vynálezu

V dále uvedených příkladech se vztahují všechny procentní údaje na hmotnost.

Jako laková aditiva se použily příkladně Baysilone^R OL

17 (Bayer AG, Leverkusen), Tinuvin^R 292 (Ciba Spezialitäten-chemie GmbH, Lampertheim) a/nebo Tinuvin^R 1130 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim).

P ř í k l a d 1

Podle údajů z US-A 5 364 955, příklad 5 se vyrobí reakcí ekvimolekulárních množství 3-aminopropyltrimethoxysilanu s diethylesterem kyseliny maleinové diethylester kyseliny N-(3-trimethoxysilylpropyl)asparagové.

P ř í k l a d 2

Do standardní aparatury s míchadlem se předloží 180 g (1 val NCO) 100 %-ního isokyanurátu HDI s viskozitou 1200 mPas (23 °C), středním obsahem NCO- 23 % a s NCO-funkcionalitou 3,2. Při teplotě místnosti se za intenzivního míchání přikape 17,55 g (0,05 mol) diethylesteru kyseliny N-(3-trimethoxysilylpropyl)asparagové z příkladu 1 a domíchá se 1 hodinu. Výsledný adiční produkt má obsah NCO- 20 %.

P ř í k l a d y 3 až 20

Stejný postup jako v příkladu 2. Tabulka 1 uvádí vždy použitý polyisokyanát a alkoxyasilan v použitém množství. Výsledný NCO-obsah adičního produktu je uveden v %.

Polyisokyanát A	HDI-isokyanurát, 90 %-ní v butylacetátu s viskozitou 600 mPas (23 °C), středním obsahem NCO- 19,6 %, funkcionalitou NCO- 3,2.
-----------------	---

Polyisokyanát B	HDI-biuret, 75 %-ní v butylacetátu s vis-
-----------------	---

kozitou 160 mPas (23 °C), středním obsahem NCO- 16,5 %, funkcionalitou NCO- 3,8.

Polyisokyanát C	IPDI-isokyanurát, 70 %-ní v butylacetátu s viskozitou 700 mPas (23 °C), středním obsahem NCO- 11,8 %, funkcionalitou NCO- 3,2.
Alkoxysilan 1	Diethylester kyseliny N-(3-trimethoxysilylpropyl)asparagové z příkladu 1
Alkoxysilan 2	N-butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (Dynasilan ^R 1189, firma Degussa-Hüls AG)
Alkoxysilan 3	Bis-(trimethoxysilylpropyl)amin (Silquest A-1170, firma Vite)
Alkoxysilan 4	N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (Dynasilan ^R 1110, firma Degussa-Hüls AG)
Alkoxysilan 5	3-merkaptopropyltrimethoxysilan (Dynasilan ^R NTNS, firma Degussa-Hüls AG)

Tabulka 1:

Příklady 3 až 20

Př.	Polyiso kyanát	Navážka (g)	Alkoxy- silan	Navážka (g)	Obsah NCO (%)	Pozn. *)
3	A	216	1	17,55	17,1	-
4	B	255	1	17,55	14,7	-
5	C	178	1	8,78	10,7	-
6	B	50	1	0,7	16,1	-
7	B	50	1	13,8	10,3	-
8	B	100	5	4,7	14,9	
9	B	100	5	9,4	13,5	
10	B	100	5	18,7	11,1	
11	B	100	5	46,7	5,9	60% v BA
12	C	100	2	3,29	10,8	
13	C	100	2	6,5	9,8	
14	C	100	2	13,1	8,3	
15	C	100	2	32,6	3,5	60% v BA
16	B	50	2	2,3	14,9	
17	B	50	4	1,89	15,0	
18	B	100	3	6,69	14,7	
19	C	100	5	3,34	10,8	
20	B	100	1	103,23	1,8	70% v BA

*) Obsah pevné látky v % hmotnostních v BA : butylacetát

Polyoly a pomocné látky vhodné pro 2-K-PUR-pojiva pou-

žitá podle vynálezu jsou shrnuty v Tabulce 2. Výroba komponent B1 až B5 se provádí libovolným smícháním jednotlivých složek uvedených v Tabulce 2 v libovolném pořadí a následným promícháním při teplotě místnosti.

Polyol 1	Trimethylolpropan
Polyol 2	Desmophen ^R 670 (Bayer AG, Leverkusen), který představuje obchodně dodávaný, slabě rozvětvený polyester, obsahující hydroxylové skupiny, jako 80 % v BA s obsahem hydroxylových skupin 3,5 %, číslem kyselosti 2 mg KOH/g a s viskozitou 2800 mPas (23 °C)
Polyol 3	Desmophen ^R 800 (Bayer AG, Leverkusen), který představuje obchodně dodávaný, silně rozvětvený polyester obsahující hydroxylové skupiny, bez rozpouštědel s obsahem hydroxylových skupin 8,6 %, číslem kyselosti 4 mg KOH/g a s viskozitou 850 mPas (23 °C, 70 % MPA)
Polyol 4	Desmophen ^R VPLS 2249/1 (Bayer AG, Leverkusen), který představuje obchodně dodávaný, rozvětvený polyester s krátkým řetězcem, bez rozpouštědel s obsahem hydroxylových skupin 16 %, číslem kyselosti 2 mg KOH/g a s viskozitou 1900 mPas (23 °C).
DAA	Diacetonalkohol

Tabulka 2

Polyoly a pomocné látky (podle vynálezu)

	B1	B2	B3	B4	B5
Polyol X X=1,2,3,4	12,3g(1)	15,4g(2)	11,6g(2) 3,1g(3)	3,9g(2) 9,2g(3)	12,3g(4)
Butylacetát	3,1 g	-	0,8 g	2,3 g	3,1 g
Baysilone ^R OL17 10 %ní v DAA	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g
Tinuvin ^R 292 10 %ní v DAA	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Tinuvin ^R 1130 10 %ní v DAA	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Oktoát zineč natý 10%ní v DAA	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,4 g
DAA	170,5 g	170,5 g	170,5 g	170,5 g	170,5 g
Hmotnostní ekvivalent	692,0 g	6012,0 g	4835,0 g	3521,0 g	1639,0 g

Výroba 2-K-PUR pojiva použitého podle vynálezu jako prostředek ke zlepšení adheze (primer) (příklady 21 až 27)

Při teplotě místnosti se přidá vždy v poměru NCO : OH 1,2 : 1 polyisokyanát modifikovaný křemíkem z tabulky 1 ke směsi polyolů B1 až B5 z tabulky 2 a promíchá se. 2-K-PUR pojivo použité podle vynálezu je tak připraveno k aplikaci. Odpovídající kombinace směsi polyolů B1 až B5 a polyisokyanátů modifikovaných křemíkem z tabulky 1 jsou možné. Tabulka 3 obsahuje příkladně výrobu 2-K-PUR pojiv použitých podle vynálezu pro všechny kombinační možnosti vyplývající z Ta-

bulky 1 a z tabulky 2.

Tabulka 3

2-K-PUR pojiva použitá podle vynálezu jako prostředku ke zlepšení adheze (primery)

Příklad	Polyisokyanát z př.	Navážka (g)	Polyolová komponenta	Navážka (g)
21	4	5,7	B2	100
22	8	48,9	B1	100
23	12	7,75	B2	100
24	14	37,3	B5	100
25	15	30,1	B3	100
26	18	21	B5	100
27	12	13,2	B4	100

P ř í k l a d 28

26,4 g 75 %-ního roztoku hydroxyfunkčního polyakrylátu v xylenu s obsahem hydroxylových skupin 2,8 %, číslem kyselosti 2 mg KOH/g a o viskozitě 3500 mPas (23 °C) a 0,94 g oleje Baysilone OL 17 (10 %-ní v xylenu), 0,35 g DBTL (dibutylcínlaurát, 10 %-ní v xylenu) a 25 g xylenu se homogeně promíchá. Do této směsi se vmíchá 12,5 g isokyanátové komponenty modifikované křemíkem z příkladu 4.

Příklady použití

Následujícími příklady se demonstruje účinnost 2-K-PUR pojiv použitých podle vynálezu jako prostředku ke zlepšení adheze (primery).

P ř í k l a d 29

Prostředek ke zlepšení adheze pro hydrofobní/olejofobní povlaky obsahující křemík

Na ocelový plech opatřený povlakem obchodně dodávaného prostředku ke zlepšení adheze (Sigma Universal Primer^R 7417, firma Sigmakalan, NL) a epoxidového ochranného laku proti korozi (Sigma Multiguard^R, firma Sigmakalan, NL) se nanese 2-K-PUR pojivo z příkladu 28 použité podle vynálezu jako prostředek ke zlepšení adheze v síle suché vrstvy asi 15 μm a 24 hodin se suší při teplotě místnosti.

Na prostředek ke zlepšení adheze se nanese organicky modifikovaný anorganický lak, který se skládá z 64,6 % hmotnostních ethoxyfunkčního siloxanu, vyrobeného podle příkladu 2 ve WO 98/52992, 12,9 % hmotnostních 50 % disperze polykondenzačního produktu tetraethoxysilanu v n-butanolu, 15,5 % hmotnostních *alfa,omega*-hydroxyfunkčního polydimethylsiloxanu s obsahem OH asi 6 %, 1,3 % hmotnostních 3-merkaptopropyltriethoxysilanu a 5,7 % hmotnostních asi 2 %-ního roztoku kyseliny para-toluensulfonové v n-butanolu při síle suché vrstvy asi 40 μm a suší se po dobu 24 hodin při teplotě místnosti.

Výsledný ochranný povlak vykazuje velmi dobrou přilnavost na polymerním podkladu. Je stabilní proti povětrnostním vlivům a účinně chrání před znečištěním. Permanentním značkovačem firmy Edding (Edding^R 850) se povlak nesmáčí. Značkovač se nechá 24 hodin po nanesení odstranit hadrem bez pomoci čisticích prostředků.

Adhezní vlastnosti 2-K-PUR pojiva použitého podle vynálezu jako prostředku ke zlepšení adheze (primer) na polykarbonátu

P ř í k l a d 30

Na desku z Makrolonu^R se nastříká 2-K-PUR pojivo podle příkladu 22 v tabulce 3 použité podle vynálezu jako prostředek ke zlepšení adheze v síle vrstvy asi 0,2 μm a vytvrzuje se po dobu 60 minut při teplotě 130 °C. Následně se nastříká povlak obsahující křemík, popsany v EP-A 0 947 520 v příkladu 14 v síle vrstvy asi 3 μm a vytvrzuje se po dobu 60 minut při teplotě 130 °C.

P ř í k l a d 31

Postup je stejný jako v příkladu 30. Nastříká se však 2-K-PUR pojivo podle příkladu 23 v tabulce 3 použité podle vynálezu jako prostředek ke zlepšení adheze v síle vrstvy asi 0,2 μm .

S r o v n á v a c í p ř í k l a d 1

Postup je stejný jako v příkladech 30 a 31. Nastříká se však místo 2-K-PUR pojiva použitého podle vynálezu jako prostředek ke zlepšení adheze 3-aminopropyltrimethoxysilan jako primer pro polykarbonáty známý podle stavu techniky v síle vrstvy asi 0,2 μm .

S r o v n á v a c í p ř í k l a d 2

Postup je stejný jako v příkladech 30 a 31. Jako zasilující prostředek se použije polyisokyanát nemodifikovaný křemíkem. K němu se přimíchá v poměru NCO : OH 1,2 : 1

100 g polyolové komponenty B2 z tabulky 2 se 7,2 g 70 %-ního roztoku IPDI-isokyanurátu se středním obsahem NCO- 11,8 % a s NCO-funkcionalitou 3,2 o viskozitě 700 mPas (23 °C) a nastříká se v síle vrstvy asi 0,2 µm.

S r o v n á v a c í p ř í k l a d 3

Postup je stejný jako v příkladech 30 a 31. Jako zasíťující prostředek se použije polyisokyanát nemodifikovaný křemíkem. K němu se přimíchá v poměru NCO : OH 1,2 : 1 100 g polyolové komponenty B2 z tabulky 2 s 5,1 g 75 %-ního roztoku HDI-biuretu se středním obsahem NCO- 16,5 % a s NCO-funkcionalitou 3,8 o viskozitě 160 mPas (23 °C) a nastříká se v síle vrstvy asi 0,2 µm.

Desky z Makrolonu^R opatřené povlakem podle příkladů 30 a 31 a podle srovnávacích příkladů 1 až 3 byly po vystavení vlivům povětrnosti testovány na přilnavost. K tomu se desky uloží po dobu 8 hodin při teplotě 100 °C do demineralizované vody. Další vzorek se uloží po dobu 14 dní při teplotě 65 °C v demineralizované vodě. Každá deska se vystaví po dobu 1000 hodin vlivům povětrnosti podle ASTM G 154 - 97, cyklus 4. Potom se testuje adheze mřížkovým řezem podle DIN EN ISO 2409. Výsledky testu mřížkovým řezem po vystavení vlivům povětrnosti shrnuje tabulka 4.

Tabulka 4

Mřížkový řez podle DIN EN ISO 2409 po vystavení vlivům povětrnosti

	Příklad 30	Příklad 31	Srovnáv. př. 1	Srovnáv. př. 2	Srovnáv. př. 3
Výchozí adheze (před vystavením povětrnosti)	0	0	0	5	0
Adheze po 8 hod. v demi-vodě 100 °C	0	0	5	-	5
Adheze po 14 dnech v demi-vodě 65 °C	0	0	5	-	5
Adheze po 1000 hod. působení povětrnosti dle ASTM G 154-97, cyklus 4	0	0	-	-	-

Hodnoty mřížkového řezu :

žádné uvolnění (0)
úplné uvolnění (5)
neprovedeno (-)

Z tabulky 4 vyplývá, že 2-K-PUR pojivo použité podle vynálezu jako prostředek ke zlepšení adheze vede k velmi dobré adhezi a vynikající stabilitě proti vlivům povětrnosti organicky modifikovaných, anorganických povlaků na polymerních substrátech jako je příkladně polykarbonát, polymethylmetakrylát nebo polyurethan. 3-aminopropyltrimethosysilan, který je podle stavu techniky známý jako pri-

mer pro polykarbonát způsobí při uložení v demineralizované vodě k úplnému odloučení. Prostředek ke zlepšení přilnavosti na bázi modifikovaných polyisokyanátů nikoliv podle vynálezu nemá buďto dostatečnou základní přilnavost nebo vykazuje výrazně nižší odolnost proti vlivům povětrnosti/uložení ve vodě než prostředky ke zlepšení adheze podle vynálezu.

24.07.03

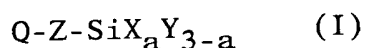
2003. 2013

Dr. Miloš Vlach
advokát
120 00 PRAHA 2, HÁŠKOVCE 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Použití dvousložkových polyurethanových pojiv s obsahem rozpouštědel, obsahujících

1. tužicí komponentu (A), obsahující adiční produkt z nejméně jednoho organického polyisokyanátu (B) se střední NCO-funkcionalitou 2,5 až 5,0 a s obsahem isokyanátu 8 až 27 % hmotnostních a alkoxyasilanu (C) s nejméně jednou skupinou reaktivní s isokyanátovými skupinami obecného vzorce (I)



kde znamená

- Q skupinu reaktivní s isokyanátem, s výhodou OH, SH, nebo NHR_1 , přičemž R_1 znamená alkylskupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy nebo arylovou skupinu s 6 až 20 uhlíkovými atomy nebo $-Z-SiX_aY_{3-a}$,
- Z lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy,
- X hydrolyzovatelnou skupinu, s výhodou alkoxy s 1 až 4 uhlíkovými atomy,
- Y stejné nebo rozdílné alkylové skupiny s 1 až 4 uhlíkovými atomy a
- a celé číslo od 1 do 3 a

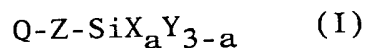
2. lakovou pryskyřici (D) reaktivní s isokyanátovými skupinami

jako prostředku ke zlepšení adheze.

2. Použití podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že poměr skupin reaktivních s isokyanátovými skupinami v lakové pryskyřici (D) k isokyanátovým skupinám tužidla (A) je mezi 0,5 : 1 až 2 : 1.
3. Použití podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyisokyanát (B) obsažený v tužicí komponentě (A) vykazuje střední NCO-funkcionalitu 2,3 až 4,5 a obsah isokyanátových skupin 11,0 až 24,0 % hmotnostních.
4. Použití podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že organický polyisokyanát (B) znamená polyisokyanát nebo směs polyisokyanátů s výhradně alifaticky a/nebo cykloalifaticky vázaných isokyanátových skupin.
5. Použití podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že organický polyisokyanát (B) znamená polyisokyanát nebo směs polyisokyanátů s biuretovou nebo isokyanurátovou strukturou na bázi HDI, IPDI a/nebo 4,4 -diisokyanátodicyklohexylmethan.
6. Použití podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že organický polyisokyanát (B) reaguje s alkoxyasilany (C) v molárním poměru NCO/Q 1 : 0,01 až 0,75, přičemž Q má význam uvedený pro

obecný vzorec (I).

7. Použití podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že alkoxyasilany (C)
jsou sloučeniny obecného vzorce (I)



kde znamená

- Q OH, SH nebo NHR_1 , přičemž R_1 znamená alkylskupinu s 1 až 12 uhlíkovými atomy nebo arylovou skupinu se 6 až 20 uhlíkovými atomy nebo $-Z-SiX_aY_{3-a}$,
- Z lineární nebo rozvětvenou alkylenovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,
- X alkoxy skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,
- Y stejné nebo rozdílné alkylové skupiny s 1 až 4 uhlíkovými atomy a
- a celé číslo od 1 do 3.

8. Použití podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se prostředek ke
zlepšení adheze nanese na substrát a následně se apli-
kuje povlak.

9. Použití podle nároku 8,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se substrát vybere
ze skupiny polymerních substrátů, kovových nebo skleněných
substrátů.

10. Použití podle nároku 9,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerní subst-
rát vybere ze skupiny polykarbonát, polymethylmetakrylát,
polystyren, polyvinylcyklohexan a jejich kopolymerů,
polyvinylchloridu nebo jeho směsí.

11. Použití podle nároku 8,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se povlak vybere ze
skupiny anorganických povlaků, organických povlaků nebo
anorganicko-organických hybridních povlaků.

12. Použití podle nároku 11,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že anorganický povlak
obsahuje křemík.