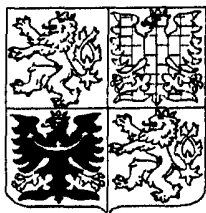


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 02.05.96
(32) 02.05.95, 08.06.95
(31) 95/19515916, 95/19520855
(33) DE, DE
(40) 11.12.96

(21) 1285-96

(13) A3

6(51)

C 08 G 59/14
C 08 G 59/40
C 09 D 163/00
C 09 K 3/10
C 09 J 163/00

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt, DE;

(72) Epple Ulrich, Wiesbaden, DE;
Marten Manfred, Mainz, DE;
Kubillus Uwe, Wiesbaden, DE;
Oswald Harald, Hofheim, DE;

(54) Alifatické epoxid-aminové addukty s vysokým
rozvětvením postranních řetězců, způsob jejich
výroby a jejich použití

(57) Řešení se týká epoxid-aminových adduktů s hmotnostním
podílem alespoň 20 % alifatických epoxidových nebo ami-
nových stavebních jednotek, obsahujících alespoň jeden
terciární nebo kvarterní uhlíkový atom, které se vyrobí re-
akcí monoepoxidů a monoaminy nebo diaminy, nebo diepo-
xidů s monoaminy. Používají se jako pojiva pro životní
prostředí přijatelné povlaky, popřípadě ve směsi s jinými
hydroxy-funkčními pojivy a jako reaktivní komponenty v
odpovídajících lepidlech a těsnících hmotách.

Alifatické epoxid-aminové addukty s vysokým rozvětvením postranních řetězců, způsob jejich výroby a jejich použití

Oblast techniky

Vynález se týká epoxid-aminových adduktů s vysokým rozvětvením postranních řetězců, způsobu jejich výroby a jejich použití v pojivových systémech.

Dosavadní stav techniky

Pro šetření životního prostředí je vyžadováno snížení emisí organických sloučenin, obzvláště množství rozpouštědel. Obsah rozpouštědel v lepidlech, těsnících hmotách a lacích se musí v budoucnosti na základě zákonných předpisů (například "VOC regulations" /"volatile organics compounds"/ v USA a Velké Británii a "TA Luft" v Německu) snižovat ve srovnání s dosud ještě obvyklými hodnotami.

Tento územě specifický zákonný tlak se projevuje zčásti silněji a zčásti slaběji. Zákonodárci při tom připouštějí různá hodnocení (jednotlivá pozorování, kombinační pozorování), která nutí dodavatele takovýchto potahových prostředků, lepidel, popřípadě těsnících prostředků, k novým, různým technickým řešením. Toto jde tak daleko, že se úroveň takovýchto produktů musí vzhledem k ochraně životního prostředí snížit na minimum.

Bezbarvé laky jako nepigmentované systémy se používají například v autoopravárenství jako vrchní vrstvy. Mají za

funkci chránit pigmentovanou spodní vrstvu ("base coat") proti mechanickým vlivům, proti vlivům počasí a proti špíně a mají dávat celkovému laku potřebný lesk. Tento bezbarvý lak se formuluje především s polymerními pojivy, které většinou připadají současně v úvahu také jako pigmentované vrchní laky. Ostrou VOC regulací jsou výrobci surovin však nuceni formulovat tyto bezbarvé laky separátně zčásti přimísením polyolů jako "Blend-Systeme" (EP-A-0 588 314 , EP-A-0 129 124 , US-A-5 098 956).

Pro redukci obsahu rozpouštědel jsou popsány různé cesty. Tak se používají extrémně nízkomolekulární polymerní pojiva, samotná nebo ve směsi svýšemolekulárními pojivovými komponentami. Známé jsou například velmi komplexní pojivové systémy, které obsahují směsi oligomerních kaprolaktonpolyolů, tedy polyesterpolyolů s akrylátpolyoly a/nebo akrylátové hvězdové polyoly (VO 92/22618) .

Také jsou popsány definované organické sloučeniny, jako jsou například deriváty kyseliny asparagové, aldiminy, ketiminy nebo oxazolidiny (EP-A-0 470 461 , EP-A-0 403 921, US-A 5 214 086, "High performance polyurethane coatings systems utilizing oxazolidine based reactive diluents" G. N. Robinson, T. L. Johnson, M. D. Hoffman, 21st Higher Solids and Waterborne Coatings Symposium (únor 1994) New Orleans, LA, USA) jako systémy reaktivních zředovadel, popřípadě jako samotná pojiva.

Pro bezbarvé laky v opravárenském lakování motorových vozidel je v kalifornii povoleno například $0,42 \text{ kg/dm}^2$ těkavých organických součástí, což znamená asi 59 % podílu pevné látky v laku (DIN 4-nádobka, 2l s doba vytékání při teplotě 23°C) . Toto se zůstřeje při aplikaci konven-

čních "base coat" tak, že nad ním položený bezbarvý lak nesmí přestoupit VOC-hranici $0,25 \text{ kg/dm}^2$, což znamená podíl pevné látky v laku asi 75 %. Důležité provozné technické vlastnosti se při použití extrémně nízkomolekulárních polyolů ztrácejí, například rychlé sušení. Při použití výše uvažovaných definovaných organických sloučenin není zaručena dlouhá doba zpracovatelnosti. Také se pozoruje většinou u rychlých systémů reaktivních zředovadel narušení "base-coat", popřípadě tvorba kůry, zčásti zákal a bublinky plynů. Původní cíl, totiž možnost použití pojiv vedle nepigmentovaných také u pigmentovaných systémů, je při tom také potlačen.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu tedy je nalezení pro životní prostředí přijatelného pojivového systému s nízkým obsahem rozpouštědel, který by poskytoval rychlé sušení, dlouhou dobu zpracovatelnosti, žádné nebo pouze nepatrné narušení "base coat" a žádnou tvorbu kůry, zákalu nebo bublinek a který by dovoľoval universální použití v nepigmentovaných a pigmentovaných systémech. K tomu by měla přistupovat možnost použití v lepidlech a těsnících hmotách, šetrných k životnímu prostředí.

Překvapivě bylo zjištěno, že přidavkem alifatických epoxid-aminových adduktů se speciální strukturou ve stavebních jednotkách je možno vyrobit takovéto pojivové systémy s výše uvedenými vlastnostmi.

Vynález se tedy týká epoxid-aminových adduktů s hmotnostním podílem alespoň 20 % alifatických epoxidových a/nebo aminových stavebních jednotek, které obsahují alespoň

jeden terciární nebo kvarterní uhlikový atom.

Výhodně činí hmotnostní podíl alespoň 25 % , obzvláště výhodně alespoň 30 % takovýchto stavebních jednotek.

Jako řetězec rozvětřující stavební prvky jsou v následujícím označovány takové, které mají alespoň jeden terciární nebo kvarterní alifatický uhlikový atom.

Předmětem předloženého vynálezu je dále způsob výroby epoxid-aminových adduktů s vysokým rozvětvením postranních řetězců, pojivové systémy tyto obsahující a z nich formulované pro životní prostředí přijatelné potahové systémy, jakož i jejich možnost použití v pro životní prostředí přijatelných povlacích, lepidlech a těsnících hmotách.

Za použití na pevnou látku bohatých (takzvaných "high-solid") pojivových systémů na polymerní bázi se dá dosáhnout hmotnostního podílu pevné látky v bezbarvých lacích až asi 67 % . K vyšším hmotnostním podílům pevné látky se dospěje pouze pomocí nízkomolekulárních ("monomerních") organických sloučenin s definovanou funkcionalitou. Sloučeniny, které obsahují podobné strukturní jednotky, jako jsou nízkomolekulární polyakrylátové pryskyřice, použité v obvyklých "high-solid" systémech, by měly být s těmito homogenně mísitelné (systém reaktivního zředovadla) a při aplikaci by měly zlepšovat vlastnosti při sušení. Tímto způsobem by se mělo dát dosáhnout hmotnostního podílu pevné látky až asi 75 % .

Pro předložený vynález vhodné rozvětvené epoxid-aminové addukty se dají vyrobit reakcí

- a) alifatických a/nebo cykloalifatických monoepoxidů se 7 až 33 uhlíkovými atomy a
- b) aminů s alespoň dvěma primárními nebo sekundárními aminoskupinami a 2 až 30 uhlíkovými atomy, jejichž primární nebo sekundární aminoskupiny nejsou přímo vázané na aromát,

jejíž podstata spočívá v tom, že je zvolen hmotnostní podíl alespoň 20 % monoepoxidů z alifatických a cykloalifatických monoepoxidů s alespoň jedním terciárním nebo kvarterním uhlíkovým atomem. Výhodné jsou takové epoxid-aminové addukty, pro jejichž výrobu jsou zvolené monoepoxydy z glycidylesterů α -alkylalkanmonokarboxylových kyselin a glycidylesterů α, α -dialkylalkanmonokarboxylových kyselin se vždy 8 až 21 uhlíkovými atomy v esterech.

Další vhodné epoxid-aminové addukty se dají vyrobit reakcí

- a) alifatických a/nebo cykloalifatických diepoxidů s 8 až 50 uhlíkovými atomy a
- b) primárních nebo sekundárních monoaminů se 4 až 30 uhlíkovými atomy, jejichž aminoskupiny nejsou přímo vázané na aromát,

jejíž podstata spočívá v tom, že je zvolen hmotnostní podíl alespoň 20 % monoaminů z monoaminů s alespoň jedním terciárním nebo kvarterním uhlíkovým atomem. Výhodné jsou takové epoxid-aminové addukty, pro jejichž výrobu jsou zvolené diepoxidy z diglycidyletherů dvojmocných alifatických

alkoholů a diglycidylesterů dvoubasických alifatických karboxylových kyselin s 8 až 18 uhlíkovými atomy v etherech, popřípadě 12 až 42 uhlíkovými atomy v esterech.

Další vhodné epoxid-aminové addukty se dají vyrobit reakcí

- a) alifatických a/nebo cykloalifatických monoepoxidů se 7 až 33 uhlíkovými atomy a
- b) monoaminů, zvolených z primárních a sekundárních monoaminů se 4 až 30 uhlíkovými atomy, jejichž aminoskupiny nejsou přímo vázané na aromát,

jejíž podstata spočívá v tom, že je zvolen hmotnostní podíl alespoň a % monoaminů z monoaminů s alespoň jedním terciárním nebo kvarterním uhlíkovým atomem a hmotnostní podíl alespoň b % monoepoxidů, zvolených z alifatických a cykloalifatických monoepoxidů s alespoň jedním terciárním nebo kvarterním uhlíkovým atomem, přičemž a a b jsou větší než 0 a suma a a b činí alespoň 20, výhodně alespoň 25 a obzvláště výhodně alespoň 30.

Výhodné jsou takové epoxid-aminové addukty, pro jejichž výrobu jsou zvolené monoepoxidy z glycidylesterů α -alkylalkanmonokarboxylových kyselin a glycidylesterů α, α -dialkylalkanmonokarboxylových kyselin se vždy 8 až 21 uhlíkovými atomy v esterech.

Epoxid-aminové addukty podle předloženého vynálezu mají pro molekulu alespoň jednu sekundární hydroxylovou skupinu a alespoň jednu sekundární (u primárních aminů jako eduktů) nebo terciární (u sekundárních aminů jako eduktů)

aminoskupinu.

Je známo, že epoxid-aminové addukty na bázi glycidyl-esterů α, α -dialkylalkanmonokarboxylových kyselin s isofo-rondiaminem se používají pro prodlužování řetězce isokyanát-terminovaných urethanových prepolymerů (JP 02251516 A2), přičemž odreagují pouze aminové skupiny a sekundární hydroxylové skupiny zůstanou zachovány. Není ale známo, že tyto sloučeniny se mohou používat jako reaktivní zředovadla, přičemž odreagují aminoskupiny a hydroxylové skupiny.

Tyto definované funkční sloučeniny vedou jako komponenty směsi s polyisokyanáty současně k polyurethanovým a polymočovinovým strukturám, přičemž poslední garantují rychlé vytvrzení a vysokou tvrdost podle Herberta.

Kvůli vysoké stálosti vůči povětrnosti a vysoké reaktivitě se pro výrobu adduktů výhodně používají alifatické, stéricky bráněné nebo cyklické aminy. Stéricky bráněné znamená v této souvislosti přítomnost rozvětvených alifatických struktur nebo cyklických alifatických nebo aromatických struktur. Jako příklady vhodných diaminů je možno uvést neopentandiamin (2,2-dimethyl-1,3-propandiamin), 1,2-diamino-2-methylpropan, diaminocyklohexany, jako je 1,2-diaminocyklohexan a 1,4-diaminocyklohexan, xylendiaminy, jako je m-xylendiamin, 1,3-bis-(aminomethyl)-cyklohexan, 1-amino-2-aminomethyl-3,3,5(3,5,5)-trimethylcyklopentan, triacetondiamin (4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), 1,8-diamino-p-menthan, isofo-rondiamin (3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexylamin), 4,4'-diaminodicyklohexylmethan, 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethan a 3(4),8(9)-bis-(aminomethyl)-tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]-dekan. Jako příklady vhodných monoaminů je možno uvést ethyl-

amin, butylamin, isobutylamin, terc.-butylamin, hexylamin, cyklohexylamin, 2-ethylhexylamin a Primene81R^R (firma Rohm & Haas, směs τ -alkylsubstituovaných primárních aminů). Je možno použít také směsí těchto aminů.

Vhodné epoxid-aminové addukty se mohou také vyrobit z alifatických diepoxidů a z alifatických rozvětvených monoaminů, jak je známé ve vodné epoxid-aminové chemii pro ponořovací laky, popřípadě jak je často využíváno jako princip zesíťovací reakce.

Alifatické diepoxidy jsou zvolené z esterů a etherů glycidylalkoholů s alifatickými dikarboxylovými kyselinami, popřípadě alifatickými dioly. Jako příklady je možno uvést ethylenglykoldiglycidylether a butandiol diglycidylether, vhodné estery jsou diglycidylestery (cyklo)alifatických nerozvětvených nebo rozvětvených dikarboxylových kyselin se 2 až 40 uhlíkovými atomy, jako je například diglycidylester kyseliny jantarové, kyseliny adipové, kyseliny hexahydrotereftalové nebo dimerních mastných kyselin. Pro použití v bezbarvých lacích jsou diglycidylethery méně výhodné, neboť tyto mají většinou špatnou stálost vůči povětrnosti. Vhodné monoaminy obsahují alespoň jeden terciární nebo kvarterní uhlíkový atom a celkem 4 až 30 uhlíkových atomů. Jako příklady je možno uvést isobutylamin, terc.-butylamin, 2-ethylhexylamin a Primene81R^R (firma Rohm & Haas, směs τ -alkylsubstituovaných primárních aminů).

Epoxid-aminové addukty podle předloženého vynálezu se zde vyrábějí konvenčně, to znamená ne ve vodném mediu a nejprve jako hotové epoxid-aminové addukty s až 4 funkčními skupinami (sekundární hydroxylové skupiny, sekundární nebo terciární aminoskupiny), potom se popřípadě rozpustí v or-

ganických rozpouštědlech nebo směsích rozpouštědel, načež se provede zesíťení.

Reakční produkty z monoepoxidu a diaminu nebo monoaminu, popřípadě diepoxidu a monoaminu, jsou lehce dostupné s nebo bez katalysátorů. Takovéto produkty mají hmotnostní střed molekulové hmotnosti pod 3000, obzvláště pod 2000 a výhodně pod 1500 g/mol. Přídavek těchto sloučenin k lakovým systémům, jako například směsím více polyolů, to znamená polyakrylát-polyolů nebo polyester-polyolů s nebo bez přídavku dosud známých reaktivních zředovadel, čistým polyolům ("samopojiv"), jakož i kombinacím těchto možností, vede ke hmotnostnímu podílu pevné látky až asi 75 %. Tohoto cíle se dosáhne ve všech případech při samostatném použití epoxid-aminových adduktů s odpovídajícími vytvrzovacími komponentami.

Epoxid-aminové addukty podle předloženého vynálezu jsou vyrobitelné adicí aminu na epoxid při zvýšené teplotě. Výhodně se předloží amin a při teplotě v rozmezí 50 až 150 °C se pod atmosférou inertního plynu nechá reagovat s epoxidem, většinou bez katalysátoru, tak dlouho, až již není přítomen žádný epoxid. Uvedené addukty mohou být rozpustitelné ve volně volitelných rozpouštědlech, popřípadě ve směsích rozpouštědel, ve volitelném podílu.

Výše uvažovaná extrémně nízkomolekulární pojiva, popřípadě směsi pojiv mohou přimísením těchto epoxid-aminových adduktů zvýšit hmotnostní podíl pevné látky laku z asi 67 % na asi 71 % (DIN nádobka 4, 21 s, 23 °C) a také reaktivitu.

Jako samotná pojiva jsou tyto epoxid-aminové addukty

extrémně reaktivní a mohou se s vhodnými tužidly použít ve dvoukomponentních lepidlech, popřípadě těsnicích hmotách.

Použití takovýchto adduktů jako samotných pojiv v lakařské technice předpokládá zpomalení vytvrzovací reakce. Retardující (zpomalující) additiva jsou například organokovové sloučeniny, na elektrony chudé sloučeniny a určité kyseliny nebo soli. Jako organokovové sloučeniny přicházejí v úvahu například sloučeniny cínu, jako je dibutylcindilaurát, dibutylcindiacetát a dibutyloxocín, jakož i oktoát zinečnatý nebo sloučeniny zirkonu. Sloučeniny s nedostatkem elektronů jsou například fluorid boritý, sloučeniny hliníku a karbokationty. Jako kyseliny je možno například uvést kyselinu mravenčí, kyselinu octovou, kyselinu chloristou nebo kyselinu trichloroctovou. Použitelné jsou také soli, jako je trifenylmethylperchlorát, tropyliumhexachlorantimonát nebo acetylperchlorát.

Takovéto sloučeniny se například předem smísí s epoxid-aminovými addukty a tvoří potom s dusíkovými atomy aminoskupin a kyslíkovými atomy alkoholových skupin chelátům podobné komplexy, které potom vždy podle síly komplexu konkurují vytvrzovací reakci.

Hmotnostní podíl pevné látky takovýchto lakových systémů z adduktu pojiva a tužidla činí až asi 75 % (DIN nádobka 4, 21 s, 23 °C) .

Pro zpomalení vytvrzovací reakce je možno také u takovýchto epoxid-aminový adduktů snížit jejich funkcionalitu tak, že se dodatečně podrobí částečné nebo úplné modifikaci. Takovouto modifikací mohou být ochranné skupiny (temporární) nebo může být trvalé povahy. Například je možno inaktivo-

vat sekundární aminové funkce reakcí s isokyanátovými sloučeninami, které pro molekulu průměrně obsahují 0,8 až 1,5 volných NCO-skupin a alespoň jednu terciární aminoskupinu.

Jako příklad temporární ochranné skupiny může sloužit reakce sekundární alkoholové funkce a aminofunkce s aldehydy nebo ketony. Vznikající oxazolidiny se dají lehce zpětně rozštěpit pomocí vzdušné vlhkosti nebo vody na výchozí funkcionalitu, která je potom sukcesivně k dispozici pro vytvrzovací reakce.

Takovéto chráněné epoxid-aminové addukty jsou rovněž podle předloženého vynálezu a v následujícím jsou zahrnuty také pod pojmem epoxid-aminové addukty podle předloženého vynálezu.

Epoxid-aminové addukty podle předloženého vynálezu jsou v kombinaci s polyakrylátpolyoly obzvláště dobře vhodné pro lakařsky technická použití v jednokomponentních, popřípadě dvoukomponentních systémech, obzvláště pro takzvané "high-solid" systémy, tedy pro rozpouštědla obsahující směsi s vysokým obsahem pevné látky.

U těchto kombinací se výhodně použijí směsi ze hmotnostních podílů

- a) 0,1 až 99,9 % hydroxylové skupiny obsahujících kopolymerů a
- b) 99,9 až 0,1 % epoxid-aminových adduktů podle předloženého vynálezu.

Hydroxylové skupiny obsahující kopolymery jsou například

polyakryláty nebo polyestery. Zahrnuty jsou zde také polyester-modifikované akrylátové pryskyřice.

Obzvláště vhodné hydroxylové skupiny obsahující kopolymerů mohou být zvolené z

- aa) kopolymerů, které jsou získatelné společnou polymerací alespoň dvou vinylových monomerů, z nichž alespoň jeden má alespoň jednu hydroxylovou skupinu a
- ab) kopolymerů, které jsou získatelné společnou polymerací alespoň dvou vinylových monomerů, z nichž alespoň jeden má alespoň jednu skupinu kyseliny a které se před, během nebo po polymeraci nechají reagovat s alespoň jednou sloučeninou, která reaguje s kyselinovými skupinami za tvorby esteru a tvorby alespoň jedné hydroxylové skupiny,
- ac) kopolymerů, které jsou získatelné společnou polymerací alespoň dvou vinylových monomerů, z nichž alespoň jeden má alespoň jednu hydroxylovou skupinu a které se před, během nebo po polymeraci nechají reagovat s alespoň jednou sloučeninou, která reaguje částečně nebo úplně s hydroxylovými skupinami za tvorby esteru a tvorby alespoň jedné hydroxylové skupiny.

Kopolymerů podle odstavce aa) se vyrábějí obvykle radikálovou rozpouštědlovou polymerací. Pouze produkty na bázi esterů kyseliny maleinové se mohou vyrábět také substanční polymerací, to znamená bez rozpouštědla. U kopolymerů typu ab) nebo ac) je tato dodatečná volnost volby druhu polymerace, zda rozpouštědlová nebo substanční polymerace, dána přidávkou speciálních vysokovroucích slouče-

nin. Jako příklady těchto sloučenin je možno u typu ab) uvést glycidylestery nebo glycidylethery a u typu ac) laktony.

Obzvláště výhodné jsou takové směsi, ve kterých se epoxid-aminové addukty podle předloženého vynálezu přidávají ke směsi hydroxylové skupiny obsahujících kopolymerů, které mají hydroxylové číslo 10 až 250 mg/g a z nichž alespoň jeden má hmotnostně střední molekulovou hmotnost vyšší než 3500 g/mol a alespoň jeden má hmotnostně střední molekulovou hmotnost nižší než 3500 g/mol .

Jako vhodná rozpouštědla pro produkty, získané podle předloženého vynálezu, je možno uvést například alifatické, aromatické a cykloalifatické uhlovodíky, jako jsou alkylbenzeny, například xylen a toluen ; estery, jako je ethylester kyseliny octové, butylester kyseliny octové, acetáty s delšími alkoholovými zbytky, butylester kyseliny propionové, pentylester kyseliny propionové, ethylenglykolmonoethyletheracetát, odpovídající methyletheracetát nebo propylenglykol-methyletheracetát ; ethery, jako je ethylenglykolacetátmonoethylether, ethylenglykolacetátmonomethylether nebo ethylenglykolacetátmonobutylether ; glykoly ; alkoholy ; ketony, jako je methylisoamylketon a methylisobutylketon ; laktony a směsi takovýchto rozpouštědel. Jako rozpouštědla jsou použitelné také reakční produkty laktonů s glykoly nebo alkoholy.

Předmětem předloženého vynálezu jsou dále potahové prostředky, které obsahují epoxid-aminové addukty podle předloženého vynálezu jako pojivové komponenty.

Výhodné jsou při tom potahové prostředky, obsahující

alespoň jeden epoxid-aminový addukt podle předloženého vynálezu jako reaktivní zředovadlo, alespoň jedno další hydroxyfunkční pojivo a alespoň jedno tužidlo.

Tyto systémy reaktivních zředovadel se mohou vytvrzovat za přítomnosti vhodných zesíťovadel za studena nebo za zvýšené teploty.

Jako vytvrzovací komponenty jsou vhodné v těchto potahových prostředcích aminoplastové pryskyřice, polyisokyanáty nebo kyselinové nebo anhydridové skupiny obsahující sloučeniny, jednotlivě nebo v kombinaci. Zesíťovadlo se vždy přidává v takovém množství, aby molární poměr počtu hydroxylových skupin nebo NH-skupin, přítomných v pojivu nebo pojivovém systému k počtu reaktivních skupin zesíťovadla byl v rozmezí 0,3 : 1 až 3 : 1 .

Aminoplastové pryskyřice, vhodné jako vytvrzovací komponenty, jsou výhodně močovinové pryskyřice, melaminové pryskyřice a benzoguanaminové pryskyřice. Jedná se zde o etherifikované močovino-formaldehydové, melamino-formaldehydové, popřípadě benzoguanamin-formaldehydové kondenzační produkty. Vhodné poměry ve směsi jsou v rozmezí 50 : 50 až 90 : 10 pojivový systém, obsahující hydroxylové skupiny nebo aminoskupiny ku zesíťovadlu na bázi aminové pryskyřice, vztaženo na pevnou pryskyřici. Jako tužidla se mohou použít také vhodné fenolové pryskyřice a jejich deriváty. Tato zesíťovadla vedou za přítomnosti kyselin, například kyseliny p-toluensulfonové, k vytvrzení potahu. Vytvrzování za tepla se může provádět obvyklým způsobem při teplotě v rozmezí 90 až 200 °C , například po dobu 10 až 30 minut.

Pro vytvrzování produktů podle předloženého vynálezu za zesítení jsou vhodné polyisokyanáty, obzvláště při moderátních teplotách, popřípadě při teplotě místnosti. Jako polyisokyanátové komponenty přicházejí v úvahu v principu všechny z polyurethanové chemie známé alifatické, cykloalifatické nebo aromatické polyisokyanáty, jednotlivé nebo ve směsi. Například dobře vhodné jsou nízkomolekulární polyisokyanáty, jako je hexamethylen-diisokyanát, 2,2,4-trimethyl-1,6-hexamethylen-diisokyanát a/nebo 2,4,4-trimethyl-1,6-hexamethylen-diisokyanát, dodekanmethylen-diisokyanát, tetramethyl-p-xylen-diisokyanát, 1,4-diisokyanátocyklohexan, 1-isokyanáto-3,3,5-trimethyl-5-isokyanátomethyl-cyklohexan (IPDI), 2,4'-diisokyanáto-dicyklohexylmethan a/nebo 4,4'-diisokyanáto-dicyklohexylmethan, 2,4'-diisokyanáto-difenylmethan a/nebo 4,4'-diisokyanáto-difenylmethan nebo směsi těchto isomerů se svými vyššími homology, jaké jsou dostupné o sobě známými způsoby fosgenací anilin/formaldehydových kondenzátů, 2,4-diisokyanátotoluen a/nebo 2,6-diisokyanátotoluen, nebo libovolné směsi uvedených sloučenin.

Výhodně se však používají deriváty těchto jednoduchých polyisokyanátů, jak je to obvyklé v potahových technologiích. K těmto patří polyisokyanáty, které mají například biuretové skupiny, uretdionové skupiny, isokyanurátové skupiny, urethanové skupiny, karbodiimidové skupiny nebo allofanátové skupiny, jak je například popsáno v EP-A 0 470 461 .

K obzvláště výhodným modifikovaným polyisokyanátům patří N,N',N''-tris-(6-isokyanátohexyl)-biuret a jeho směsi s jeho vyššími homology, jakož i N,N',N''-tris-(6-isokyanátohexyl)-isokyanurát, popřípadě jeho směsi s jeho vyššími,

více než jeden isokyanurátový kruh obsahujícími homology.

Pro vytvrzování při zvýšené teplotě přicházejí dodatečně v úvahu maskované polyisokyanáty, polykarboxylové kyseliny, popřípadě jejich anhydridy.

Epoxid-aminové addukty podle předloženého vynálezu jsou vhodné obzvláště dobře pro výrobu na pevnou látku bohaté, rozpouštědla obsahující bezbarvé a krycí laky, jakož i pro tmely.

V potahových prostředcích, které se vyrobí za použití epoxid-aminových adduktů podle předloženého vynálezu, se mohou vyskytovat také další pomocné látky a přísady, obvyklé v technologiích potahových látek, které dosud nebyly uvedeny. K těmto patří obzvláště katalysátory, prostředky pro zlepšení rozlivu, silikonové oleje, změkčovadla, jako jsou například estery kyseliny fosforečné a estery kyseliny ftalové, pigmenty, jako jsou například oxidy železa, oxidy olova, křemičitany olova, oxid titaničitý, siran barnatý, sirník zinečnatý, ftalocyaninové komplexy a podobně a plnidla, jako je například mastek, slída, kaolin, křída, křemenná moučka, asbestová moučka, břidlicová moučka, různé kyseliny křemičité, křemičitany a podobně, jakož i viskozitu upravující přísady, matovací prostředky, UV-adsorbéry a ochranné látky proti působení světla, antioxidanty a /nebo látky rozkládající peroxidy, odpěňvadla a/nebo smáčedla, aktivní zředovadla (další reaktivní zředovadla) a podobně.

Potahové prostředky se mohou nanášet na odpovídající substráty známými metodami, příkladně natíráním, ponořením, poléváním nebo s pomocí naválcování nebo stěrkováním, obzvláště ale stříkáním. Mohou se aplikovat za tepla případně

mohou být vtlačení superkritických rozpouštědel (příkladně CO_2) dodávány v aplikační formě připravené k okamžitému použití. S pojivy, vyrobenými z epoxid-aminových adduktů podle předloženého vynálezu, je možné získat opravárenské autolaky, průmyslové laky, laky na dřevo, syntetické hmoty a stavební hmoty, jakož i textilní laky s vynikajícími vlastnostmi. Tato pojiva se mohou použít jak k výrobě mezivrstev tak k výrobě pigmentovaných nebo nepigmentovaných krycích laků.

Laky se vytvrzují obecně v oblasti teplot od -20 do $+100$ °C, s výhodou od -10 do $+80$ °C.

Příkladv provedení vynálezu

Vynález je blíže objasněn pomocí následujících příkladů. V příkladech provedení se všechny procentní údaje vzta-
hují na hmotnost, pokud není výslovně uvedeno jinak.

P ř í k l a d I

P ř í k l a d Ia

Výroba epoxid-aminových adduktů bez ochranné skupiny

Do reaktoru, opatřeného míchadlem, přívodem inertního plynu, topným a chladicím systémem a dávkovacím zařízením, se předloží diamin a za přívodu inertního plynu se zahřeje na reakční teplotu. Potom se v průběhu 3 hodin (příklad a) , popřípadě 4 hodin (příklad b) dávkuje glycidylester kyseliny α,α -dialkylalkanmonokarboxylové (například glycidylester kyseliny versatikové-10 /obchodní označení :

Cadura^R E 10, Shell Chemicals/) . Doba doreagování se volí tak, aby byl obsah epoxidových skupin rovný nule (tabulka 1) .

Epoxid-aminové addukty se rozpustí ve vhodných rozpouštědlech nebo směsích rozpouštědel.

T a b u l k a 1

Vsázka	Ia	Ib
3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethan ⁽¹⁾	238,4	-
isoforondiamin ⁽²⁾	-	170,3
glycidylester ⁽³⁾	500,0	500,0
reakční teplota (°C)	100	100
doba dávkování (h)	3	4
doba doreagování (h)	3	4
obsah epoxidu (%) ^{a)}	0,0	0,0
obchodní forma	90% v butylacetátu (BuOAc)	
viskositeta (50% v BuOAc) (mPa.s)	12,2	8,6
GPC (PS-kalibrace) ^{b)}		
M _w (g/mol)	1026	910
M _n (g/mol)	944	882
U = M _w /M _n	1,09	1,03
číslo barevnosti dle Hazena (obch. forma) (DIN 53 995)	15	33

Vysvětlivky k tabulce I :

- (1) Obchodní označení : Laromin^R C260 (fa. BASF, Ludwigs-hafen)
- (2) isoforondiamin (fa. Hüls, Marl)
- (3) glycidylester kyseliny versatikové-10 (obchodní ozna-
čení Cadura^R E10, Shell Chemicals, Rotterdam)

Stanovení charakteristik : epoxidové číslo (včetně aminu),,
aminové číslo a viskozita (normy
viz "Analytické metody stanovení"
(brožura : Kunstharze Hoechst,
Hoechst AG, vydání 1982)).

- a) obsah epoxidů se může stanovit diferencí mezi epoxi-
dovým číslem včetně aminů (s tetrabutylamoniumbromi-
dem) a aminovým číslem (primární nebo sekundární -
- bez tetrabutylamoniumbromidu).
- b) GPC : pro stanovení $\langle M_w \rangle$, $\langle M_n \rangle$ - Millipore^(R) Waters
Chromatographie System 860

Čerpadlo : Waters Model 590, RI-Detektor : Waters Model
410

Náplň sloupce : Waters Ultrastyrigel 1 x 1000 Å +
1 x 500 Å + 1 x 100 Å (Ångström)

Rozpouštědlo : tetrahydrofuran při 40 °C

Průtok : 1 ml/min., koncentrace : 1% na pevnou fázi

Kalibrace : polystyren (fa. PSS, Mainz).

Epoxid-aminové addukty jsou úplně zreagovány (stano-
veno obsahem epoxidu). GPC ukazuje pouze relativní moleku-
lovou hmotnost ve vztahu k polystyrénové kalibraci. Pro-

dukty jsou jednotné ($U \leq 1,1$) . Tyto epoxid-aminové addukty mají nepatrnou viskozitu v rozpouštědle (50% v butylacetátu).

P ř í k l a d Ib

Výroba oxazolidinů - epoxid-aminové addukty s temporární ochrannou skupinou

Do tříhrdlé baňky o objemu 500 ml, opatřené míchadlem, přívodem inertního plynu, topným systémem a dávkovacím zařízením, se předloží 300 g 90% epoxid-aminového adduktu Ib (0,403 mol) a v průběhu 4 hodin se nadávkuje za míchání při teplotě 55 °C 61,0 g (0,845 mol) isobutyraldehydu. Potom se přidá asi 50 ml toluenu a v průběhu 2 hodin se oddestiluje směs vody a rozpouštědla (včetně azeotropu). Vytvořený bezbarvý až lehce nažloutlý oxazolidin Ic se identifikuje pomocí FT-IR :
OH-pás 3450 cm^{-1} (slabý) , O-C-N-systém : triplet 1080 -
- 1200 cm^{-1} .

P ř í k l a d II

Výroba laku

K výrobě tvrditelných prostředků k vytváření povlaků podle předloženého vynálezu se smísí složky sestávající alespoň z jednoho epoxid-aminového adduktu podle předloženého vynálezu nebo směsi jednoho nebo několika kopolymerů s epoxid-aminovými addukty, s pomocnými prostředky a přísadami, rozpouštědly a zesíťujícími prostředky v popsanych směšovacích poměrech (tabulka 2) a s pomocí dalšího zředovacího prostředku se upraví stříkací viskozita na 21

až 22 sekund, zjištěno výtokovým pohárkem (DIN 52 211, 4 mm, 23 °C). U složek kopolymeru s nízkou viskositou se toto může provádět ve hmotě, přičemž se případně zahřeje na vyšší teplotu.

Epoxid-aminové addukty se musí v předběžném kroku smísit s retardujícími additivy a provést vhodné nařazení. Doporučuje se také použít isokyanáty předběžně zředěné.

Produkty vyšší viskosity se - pokud se tvrditelné směsi nepoužijí jako práškový lak - před smísením rozpustí nebo dispergují v uvedených zředovacích prostředcích. V případě pigmentovaných systémů se nejprve v dispergačním kroku vyrobí z odpovídajících pigmentů spolu s epoxid-aminovými addukty podle předloženého vynálezu nebo směsí těchto s hydroxylové skupiny obsahujícími kopolymery několika kopolymerů podle předloženého vynálezu, případně za přídavku vhodné roztírací pryskyřice, v dispergačním přístroji vhodné konstrukce pigmentační pasta. Tato pasta se takto nebo za přídavku dalšího pojiva, které je přijatelné pro ostatní komponenty daného lakového systému, mísí a za přídavku dalších zředovacích činidel nebo lakařsky typických přísad se kompletuje. Skladovatelnost a vlastnosti konečných filmů přitom závisí na procesních podmínkách, to znamená na druhu a množství výchozích látek, dávkování katalyzátoru, vedení teplotního průběhu a podobně. Vytvrzování se může provádět diskontinuálně nebo kontinuálně, příkladně pomocí automatického lakovacího zařízení.

Tabulka 2 : Výroba "high solid" bezbarvých laků s epoxid-
-aminovými addukty
Jako vysokomolekulární komponenta směsi slouží
kopolymer z příkladu A2 z DE-P 43 24 801

Pojivo	směs-RV-systém	RV-systém
Vysokomolekulární kopolymer A2 (DE-A 43 24 801)	20	-
Kopolymer podle DE-P 195 15 919.5 př. Ia (68,5 %)	20	63
Epoxid-amin Ib * (90 %)		
Tinuvin ^R 292	0,49	0,43
Tinuvin ^R 1130	1,46	1,28
Si Öl LO 50% 105	0,98	0,85
Solvesso ^R 100 + Xylen + Butylacetát (2:3:10)	14,63	12,80
Desmodur ^R N 3390	38,2	36,5 (80%)
výtokový pohárek (DIN 53211) (s)	21	21
Označení laku	lak 1	lak 2

Vysvětlivky k tabulce 2 :

RV

Reaktivní zředňovadlo (epoxid-amin
Ib)

*	epoxid-aminový addukt se smísí s 0,8 hmotnostními díly 10% roztoku dibutylcindilaurátu (10%)
Tinuvin ^(R) 292	"HALS" (fa Ciba-Geigy, Basel)
Tinuvin ^(R) 1130	UV-absorber (fa Ciba-Geigy, Basel)
Si Öl LO 50%	prostředek pro zlepšení rozlivu (silikonový olej fy Wacker GmbH, Burghausen)
Desmodur ^(R) N 3390	polyisokyanát obsahující isokyanurá- tové skupiny (fa Bayer AG, Leverkusen).

Viskositeta bezbarvých laků se po uvedeném předběžném zředění upraví pomocí stejné směsi rozpouštědel (Solvesso^R 100/xylken/BuOAc) přesně na 21 s .

P ř í k l a d III

Technické testování laků

P ř í k l a d IIIa

Bezbarvé laky

Lakové systémy vyrobené podle příkladu II . se pomocí 100µm stěrky aplikují na vyčištěné skleněné desky a testují se za podmínek zasychání na vzduchu.

Tabulka 3 : Technické zkoušení "high solid" bezbarvých laků s epoxid-aminovými addukty

Označení laku	lak 1	lak 2
Vzhled	transp.	transp.
Zpracovatelnost	> 3h	> 6h
Zaschnutí do zaprášení	20'	41'
Ztráta lepivosti	90'	168'
Obsah pevné látky podle DIN 53216-1h 125 °C (%)	68,1	70,1
Tvrdość podle Königa		
24 hodin	155	86
2 dny	179	102
4 dny	191	126
10 dní	201	181
Superbenzin po 10 dnech v minutách	>30'	>20'

Souhrn :

System "high solid" na basi polyakrylátpolyolu, extrémně nízkomolekulárního polyakrylátpolyolu a epoxid-aminového adduktu má podobně vysoký podíl pevné látky (asi 68 %) jako u extrémně nízkomolekulárního polyakrylátpolyolu jako jejiného pojiva (lak 3 v současně podané přihlášce

DE-P 195 15 919.5) , ovšem s dobrými vlastnostmi při sušení a dobrou odolností vůči benzínu super je velmi dobrá.

Systém extrémně nízkomolekulární polyakrylátpolyol/epoxid-aminový addukt má ještě zvýšený podíl pevné látky při zlepšených vlastnostech při sušení, tvrdosti podle Königa a odolnosti vůči benzínu super ve srovnání s lakem 3 v současně podané přihlášce DE-P 195 15 919.5.

P ř í k l a d IIIb

Pigmentovatelnost laku

Jako míra pro pigmentovatelnost laku slouží "spotřeba oleje" až do bodu smáčení (Glasurit Handbuch "Lacke und Farben" 10. vydání /1969/, str. 144 a další).

Předloží se určité množství pigmentu (5 až 10 g) Kronos 2310 Weißpigment (fa. Kronos Titan GmbH, Leverkusen) a po kapkách se smísí s asi 70% roztokem pojiva (kopolymer A2 z DE-A 43 24 801 , kopolymer Ia v současně podané přihlášce DE-P 195 15 919.5) , popřípadě směsí (směs-RV-systém) a po každém kápnutí se špachtlí řádně rozetře. Když se hmota začne sbalovat a získá tmavý vzhled, je dosaženo bodu smáčení (tabulka 4) .

Tabulka 4 : Pigmentovatelnost - bod smáčení pojivového systému (hmotnostní podíl v % , vztažený na pevnou látku

Systém	kopolymer A2 (srovn.) DE-A 43 24 801	kopolymer Ia (srovn.)	směs-RV-syst.
Bod smáčení pojiva (hmot- nostní podíl pevné látky	19,1	17,6	15,8

Souhrn

U srovnávacího polymeru A2 se spotřebuje nejvíce pojiva, aby se dosáhlo bodu smáčení. U extrémně nízkomolekulárního kopolymeru Ia (srovn.) se vyskytuje problém špatného schnutí v bezbarvém laku. Nejmenší spotřebu pojiva vykazuje systém s epoxid-aminovým adduktem, který má dobré vlastnosti při sušení v bezbarvém laku.

P ř í k l a d IV

Zkoušky schopností ve dvoukomponentních aplikacích

- a) potahový prostředek
- b) lepidlo nebo těsnící hmota

Jednotlivě se předloží epoxid-aminový addukt Ib , jakož i jeho oxazolidin Ic a pomalým přidavkem polyisokyanátu (Desmodur^R N 3390, fa. Bayer AG, Leverkusen) se zkouší jeho způsobilost (tabulka 5) .

T a b u l k a 5 : Zkouška schopnosti epoxid-aminového
adduktu/oxazolidinu

Reakce		
normální klima 23 °C	relat. vzdušná vlhkost	
	10 %	85 %
epoxid-aminový addukt Ib	extrémně rychlá	velmi rychlá
oxazolidin Ic	velmi pomalá	moderátní

Souhrn

Epoxid-aminový addukt Ib samotný je výhodně použitelný v průmyslu lepidel a těsnících hmot, zatímco chráněný epoxid-aminový addukt Ic (oxazolidin) samotný nachází hlavní použití v potahové technice.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Epoxid-aminové addukty s hmotnostním podílem alespoň 20 % alifatických epoxidových a/nebo aminových stavebních jednotek, které obsahují alespoň jeden terciární nebo kvarterní uhlíkový atom.

2. Epoxid-aminové addukty podle nároku 1 , výrobitelné reakcí

- a) alifatických a/nebo cykloalifatických monoepoxidů se 7 až 33 uhlíkovými atomy a
- b) aminů s alespoň dvěma primárními nebo sekundárními aminoskupinami a 2 až 30 uhlíkovými atomy, jejichž primární nebo sekundární aminoskupiny nejsou přímo vázané na aromát,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že je zvolen hmotnostní podíl alespoň 20 % monoepoxidů z alifatických a cykloalifatických monoepoxidů s alespoň jedním terciárním nebo kvarterním uhlíkovým atomem.

3. Epoxid-aminové addukty podle nároku 1 , výrobitelné reakcí

- a) alifatických a/nebo cykloalifatických diepoxidů s 8 až 50 uhlíkovými atomy a
- b) primárních nebo sekundárních monoaminů se 4 až 30 uhlíkovými atomy, jejichž aminoskupiny nejsou přímo

vázané na aromát,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že je zvolen hmotnostní podíl alespoň 20 % monoaminů z monoaminů s alespoň jedním terciárním nebo kvarterním uhlíkovým atomem.

4. Epoxid-aminové addukty podle nároku 1 , výrobitelné reakcí

- a) alifatických a/nebo cykloalifatických monoepoxidů se 7 až 33 uhlíkovými atomy a
- b) monoaminů, zvolených z primárních a sekundárních monoaminů se 4 až 30 uhlíkovými atomy, jejichž aminoskupiny nejsou přímo vázané na aromát,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že je zvolen hmotnostní podíl alespoň a % monoaminů z monoaminů s alespoň jedním terciárním nebo kvarterním uhlíkovým atomem a hmotnostní podíl alespoň b % monoepoxidů, zvolených z alifatických a cykloalifatických monoepoxidů s alespoň jedním terciárním nebo kvarterním uhlíkovým atomem, přičemž a a b jsou vždy větší než 0 a suma a a b činí alespoň 20 .

5. Epoxid-aminové addukty podle nároku 2 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že monoepoxidy jsou zvolené z glycidylesterů α -alkylalkanmonokarboxylových kyselin a glycidylesterů α, α -dialkylalkanmonokarboxylových kyselin se vždy 8 až 21 uhlíkovými atomy v esterech.

6. Epoxid-aminové addukty podle nároku 3 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že diepoxidy jsou

zvolené z diglycidyletherů dvojmocných alifatických alkoholů a diglycidylesterů dvoubasických alifatických karboxylových kyselin s 8 až 18 uhlíkovými atomy v etherech, popřípadě s 12 až 42 uhlíkovými atomy v esterech.

7. Epoxid-aminové addukty podle nároku 4 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že monoepoxydy jsou zvolené z glycidylesterů α -alkylalkanmonokarboxylových kyselin a glycidylesterů α,α -dialkylalkanmonokarboxylových kyselin se vždy 8 až 21 uhlíkovými atomy v esterech.

8. Epoxid-aminové addukty podle některého z nároků 2, 3 a 4 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že mají sníženou funkcionalitu částečnou nebo úplnou reakcí funkčních hydroxylových skupin a aminoskupin.

9. Epoxid-aminové addukty podle nároku 8 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že funkční skupiny jsou blokovány reakcí na temoprární ochranné skupiny.

10. Epoxid-aminové addukty podle nároku 9 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že temporární ochranné skupiny jsou oxazolidinové sloučeniny.

11. Pojivo pro potahové látky, obsahující alespoň jeden epoxid-aminový addukt podle nároku 1 .

12. Směsi z hmotnostních dílů

a) 0,1 až 99,9 % hydroxylové skupiny obsahujících kopolymerů a

b) 99,9 až 0,1 % epoxid-aminových adduktů podle nároku 1.