

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 3006

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.05.2002**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.05.2001**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/289211**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.02.2004**
(Věstník č. 2/2004)

(86) PCT číslo: **PCT/US2002/014310**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO2002/090451**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 D 175/16

C 08 G 18/10

C 08 G 18/67

(71) Přihlašovatel:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC., Midland, MI,
US;

(72) Původce:

Birch Adrian J., Slnť-Jansteen, NL;
Duff Alan W., Hulst, NL;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Energií vytvrditelný adukt obsahující silanovou skupinu a povlak z něho vytvořený

(57) Anotace:

Vícefunkční kapalný adukt obsahující polyurethan, přičemž tento adukt obsahuje statisticky jako první funkční skupinu alespoň jednu strukturální koncovou polymerizovatelnou skupinu a alespoň jednu druhou strukturální koncovou funkční skupinu na molekulu, která představuje silanovou část. Tento produkt je vhodný pro povlaky vytvrzované zářením.

CZ 2003 - 3006 A3

Energií vytvrditelný adukt obsahující silanovou skupinu a povlak z něho vytvořený

Oblast techniky

Předložený vynález se týká sloučenin, které obsahují polymerizovatelnou část a silanovou část. Takovéto sloučeniny se používají, jako monomery nebo oligomery, jako adiční činidla zvyšující adhezi v kompozicích vytvrditelných volnými radikály, a v záření vytvrditelných kompozicích obsahujících takovéto sloučeniny.

Dosavadní stav techniky

Vytvrzování zářením je široce používáno v povlacích, barvách a lepidlech. Vytvrzování zářením je populární, neboť poskytuje nízké nebo nulové emise těkavých látek a umožňuje vysokou produktivitu. Zářením vytvrditelné kompozice jsou typicky směsi monomerů, oligomerů, fotoiniciátorů a jiných přísad, které se nanášejí na substrát a vytvrzují na místě pomocí ultrafialového světla nebo zářením paprsku elektronů. Silanová adiční činidla jsou široce používána pro zlepšení adheze v tradičních povlacích a kompozitech na bázi chemie epoxydů.

Podstata vynálezu

Podle prvního aspektu, předmětem vynálezu je vícefunkční kapalný adukt obsahující polyurethan, přičemž tento adukt obsahuje jako první funkční skupinu alespoň jednu strukturální koncovou polymerizovatelnou skupinu a alespoň jednu druhou strukturální koncovou funkční skupinu na molekulu, která představuje silanovou část.

Podle druhého aspektu, předmětem vynálezu je energií vytvrditelná kompozice, vhodná pro povlékání substrátu, která obsahuje vícefunkční kapalný adukt obsahující polyurethan, přičemž tento adukt obsahuje jako první funkční skupinu alespoň jednu strukturní koncovou polymerizovatelnou skupinu a alespoň jednu druhou strukturní koncovou funkční skupinu na molekulu, která představuje silanovou část, přičemž uvedený adukt je přítomen v množství 0,1 až 99 procent, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice.

Podle třetího aspektu, předmětem vynálezu je způsob povlékání povrchu substrátu, při kterém se v prvním kroku nanáší na povrch substrátu energií vytvrditelná kompozice, která obsahuje vícefunkční kapalný adukt obsahující polyurethan, přičemž tento adukt obsahuje jako první funkční skupinu alespoň jednu strukturní koncovou polymerizovatelnou skupinu a alespoň jednu druhou strukturní koncovou funkční skupinu na molekulu, která představuje silanovou část, přičemž uvedený adukt je přítomen v množství 0,1 až 99 procent, vztaženo na celkovou hmotnost kompozice, a v druhém kroku se tento zpracovaný povrch vystaví zdroji energie, který může vyvolat polymeraci kompozice.

Podle čtvrtého aspektu, předmětem vynálezu je výrobek obsahující substrát, na jehož jednom povrchu je pevně držící polymerní film, přičemž uvedený výrobek je získán výše uvedeným způsobem.

Silanové adukty podle vynálezu poskytují zlepšenou kompatibilitu silanových činidel v energií vytvrzovaných kompozicích. Takovéto zesíťovatelné adukty mají sníženou tendenci k separaci složek v energií vytvrditelné kompozici, a tedy zmenšují problém migrace. Snížená migrace, zejména silanu, je výsledkem spojení silanu a polymerizovatelné skupiny v jedné molekule, takže jakmile je funkční skupina polymerizována do polymerní matrice, je fixována také druhá

funkční skupina. Kompozice využívající adukty podle vynálezu je použitelná také pro snížení povrchové volné energie povlakových kompozicí a zlepšení adheze k substrátům, zejména k anorganickým substrátům, například kovu a sklu. Adukty také poskytují postupy pro dvojí vulkanizaci zesíťováním energií vytvrzovaných systémů (vulkanizace silanových skupin vlhkostí navíc k vulkanizaci energií), poskytující trojrozměrné propojení polymeru, které vede k vyšší celkové hustotě zesíťování.

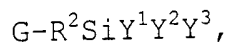
Adukt podle vynálezu je charakteristický tím, že je to vícefunkční kapalný polyurethanový adukt mající energii polymerizovatelné skupiny a druhou odlišnou funkční skupinu, která představuje silanovou část. Pod pojmem „kapalný“ se rozumí, že adukt má teplotu tečení 50 °C nebo méně, a s výhodou je kapalný při teplotě 0 až 40 °C.

Vícefunkční kapalný adukt obsahující polyurethan má polyolový úsek, který je protažen isokyanátovou částí a zakončen alespoň dvěma funkčními skupinami. Tyto funkční skupiny jsou strukturní koncové, to znamená že nejsou postranní, připojené nebo odvětvené z hlavního řetězce. Statisticky, v téže molekule aduktu alespoň jeden konec řetězce má polymerizovatelnou skupinu a alespoň jeden konec řetězce má silanovou skupinu.

Pod pojmem „polymerizovatelná skupina“ se rozumí skupina, která je schopná polymerace když je vystavena zdroji energie, volitelně v přítomnosti iniciátoru. Takovými zdroji energie mohou být například aktinické záření, ultrafialové nebo elektronové záření nebo tepelné záření.

Pod pojmem „silanová“ skupina se rozumí silan, který také obsahuje samostatnou skupinu či část reaktivní vůči isokyanátu, například sekundární aminovou skupinu,

merkaptoskupinu nebo epoxyskupinu. Navíc tato molekula obsahuje jednu, dvě nebo tři hydrolyzovatelné skupiny na křemíku. Příklady takovýchto hydrolyzovatelných skupin zahrnují vodík, alkoxyskupinu, acyloxyskupinu, halogenovou skupinu a oximovou skupinu. Výhodnou hydrolyzovatelnou skupinou je alkoxyskupina. Takovéto silanové části mohou být reprezentovány obecným vzorcem



kde G je HS-, epoxyskupina nebo skupina $\begin{array}{c} H-N- \\ | \\ R^3 \end{array}$

R^2 v jednotlivých výskytech nezávisle představuje dvou vaznou spojující skupinu mající 1 až 8 atomů uhlíku, která může obsahovat heteroatom, zejména kyslík,

R^3 je organická skupina obsahující 1 až 20 atomů C nebo $R^2SiY^1Y^2Y^3$,

Y^1 , Y^2 a Y^3 v jednotlivých výskytech mohou být stejné nebo různé, a představují alkoxylovou skupinu, karboxyskupinu, alkoxyetherovou skupinu, alkylovou nebo arylovou skupinu; s podmínkou že alespoň jeden ze substituentů Y^1 , Y^2 a Y^3 je silanová skupina, která může podléhat vulkanizaci vlhkostí, jako například alkoxylová skupina. Y^1 , Y^2 a Y^3 s výhodou obsahují 1 až 4 atomy uhlíku. V případě, že představují alkoxyskupiny, Y^1 , Y^2 a Y^3 představují methoxyskupinu, ethoxyskupinu, acetoxyskupinu, methoxyethoxyskupinu nebo jejich směs. Příklady R^2 zahrnují propylovou, butylovou, pentylovou nebo hexylovou skupinu. G je s výhodou výše uvedený sekundární amin.

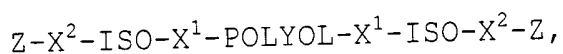
Příklady silanů jsou bis-(gama-trimethoxysilylpropyl)-amin, N-fenyl-gama-aminopropyltrimethoxysilan, gama-merkaptopropyltrimethoxy-silan, N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, gama-glycidoxypropyltrimethoxysilan.

Po hydrolýze některých z koncových silylových skupin, polymery jsou vytvrditelné vzájemnou interakcí pro vytvoření

siloxanových vazeb.

Podle výhodného provedení vynálezu má adukt průměrně 2 až 8, s výhodou 3 až 8 a ještě výhodněji více než 3 až 6 konců řetězce na molekulu, přičemž každý řetězec obsahuje jednu nebo více urethanových vazeb. Jestliže adukt obsahuje 2 až 8 konců řetězce na molekulu, v případě že je jich 8, potom je přítomno 1 až 7 energií polymerizovatelných skupin na molekulu a 7 až 1 silanová část, a v případě, že jsou 2, je statisticky přítomna 1 energií polymerizovatelná skupina a 1 silanová část. Optimální poměr polymerizovatelných skupin k silanovým skupinám závisí na zamýšleném účelu a povlékaném povrchu, a může být v rozmezí 1:7 až 7:1, s výhodou 1:2 až 2:1.

Na koncích řetězce tvoří silanové skupiny strukturální koncové skupiny. Polyol mající 2 funkční skupiny může být reprezentován obecným vzorcem



kde X^1 představuje dvou vaznou skupinu vytvořenou mezi isokyanátovou skupinou a polyolovou částí reaktivní vůči isokyanátu,

X^2 představuje dvou vaznou skupinu vytvořenou mezi isokyanátovou skupinou a částí $G-R^2SiY^1Y^2Y^3$ reaktivní vůči isokyanátu nebo částí polymerizovatelné sloučeniny reaktivní vůči isokyanátu,

ISO představuje část odvozenou z polyisokyanátové sloučeniny mající 2 skupiny reaktivní vůči isokyanátu,

POLYOL představuje část odvozenou od polyolové sloučeniny obsahující sloučeninu mající 2 funkční skupiny reaktivní vůči isokyanátu, přičemž tento polyol může mít více než 2 funkční skupiny reaktivní vůči isokyanátu, jak je zde popsáno,

Z představuje část odvozenou od $G-R^2SiY^1Y^2Y^3$ mající

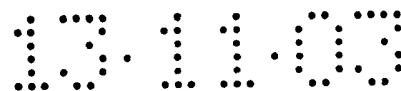
alespoň jednu skupinu reaktivní vůči isokyanátu nebo polymerizovatelnou skupinu, přičemž $G-R^2SiY^1Y^2Y^3$ je definován výše.

Vícefunkční kapalný polyurethanový adukt podle vynálezu může navíc obsahovat funkční skupiny jako například arylovou, alkylovou, esterovou, nitrilovou, alkenovou, alkinovou, halogenovou, silylovou skupinu nebo jejich kombinaci. Obsah polymerizovatelných a silanových skupin a popřípadě dalších funkčních skupin je takový, že adukt je v podstatě bez isokyanátových skupin a skupin reaktivních vůči isokyanátu.

Adukty podle vynálezu se připravují reakcí prepolymeru majícího isokyanátovou koncovou skupinu s látkami obsahujícími polymerizovatelnou skupinu a s látkami obsahujícími silanovou část. Prepolymer s isokyanátovou koncovou skupinou se obecně připravuje reakcí přebytku isokyanátu se sloučeninou reaktivní vůči isokyanátu. Materiály a postupy jsou podrobněji popsány dále.

Isokyanáty, které mohou být použity při výrobě prepolymeru zahrnují alifatické, cykloalifatické, arylalifatické a aromatické isokyanáty. Výhodné jsou ty isokyanáty, které mohou být separovány ze surové směsi destilací nebo rozpouštědlovou extrakcí. Preferovány jsou aromatické a alifatické polyisokyanáty, zejména diisokyanáty. Takovéto aromatické a alifatické isokyanáty mohou také být použity jako příměs při přípravě prepolymeru.

Příklady vhodných aromatických isokyanátů zahrnují 4,4'-, 2,4'- a 2,2'-difenylmethandiisokyanáty (MDI), jejich směsi a směsi polymerních a monomerních MDI, toluen-2,4- a 2,6-diisokyanát (TDI), m- a p-fenylendiisokyanát, chlorofenylen-2,4-diisokyanát, difenylen-4,4'-diisokyanát, 4,4'-diisokyanát-3,3'-dimethyldifenyl, 3-methyldifenyl-



methan-4,4'-diisokyanát, difenyletherdiisokyanát a 2,4,6-triisokyanátotoluen a 2,4,4'-triisokyanátodifenylether. Výhodné isokyanáty jsou toluen-2,4- a 2,6-diisokyanát (TDI).

Příklady vhodných alifatických polyisokyanátů zahrnují ethylendiisokyanát, 1,6-hexamethylendiisokyanát, 1,4-tetramethylendiisokyanát, isoforondiisokyanát, cyklohexan-1,4-diisokyanát, 4,4'-dicyklohexylmethandiisokyanát, nasycené analogy výše uvedených aromatických isokyanátů a jejich směsi.

Sloučeniny reaktivní vůči isokyanátu použitelné při přípravě propolymeru zahrnují látky mající množství funkčních skupin reaktivních vůči isokyanátu na molekulu, přičemž tyto funkční skupiny zahrnují -OH, -SH, -COOH, -NHR, kde R není reaktivní vůči isokyanátové skupině a představuje například arylovou, alkylovou, esterovou, nitrilovou, alkenovou, alkinovou, halogenovou, silylovou skupinu, s výhodou alkyl s 1 až 6 atomy C. Výhodná skupina reaktivní vůči isokyanátu je OH-skupina. Typicky se takovéto materiály reaktivní vůči isokyanátu souhrnně označují jako polyoly. Polyol může obsahovat až 8 takovýchto funkčních skupin na molekulu, s výhodou 2 až 8, ještě výhodněji 3 až 8 a nejvýhodněji 3 až 6 funkčních skupin na molekulu. Výhodné polyoly jsou polyetherpolyoly, označované také jako polyoxyalkylenpolyoly. Další polyoly zahrnují polyesterpolyoly, polykaprolaktonpolyoly, polyalkylenkarbonátpolyoly, polyolefinové polyoly a polyoly na bázi polyfosfátů. Takovéto polyoly jsou v oboru známy.

Polyol má obecně ekvivalentovou hmotnost 100 až 5000. S výhodou má polyol ekvivalentovou hmotnost 200 nebo větší, výhodněji 300 nebo větší. S výhodou je ekvivalentová hmotnost menší než 3000, výhodněji menší než 2000, ještě výhodněji menší než 1500. Výhodný polyol je polyesterpolyol nebo polyetherpolyol. Zvláště výhodné jsou

polyoxyalkylenpolyoly, kde oxyalkylenová skupina zahrnuje oxyethylenovou, oxypropylenovou, oxybutylenovou skupinu nebo směsi dvou nebo více těchto těchto skupin. Zvláště výhodné jsou oxypropylenová nebo oxyethylenová skupina nebo jejich směsi. Zvláště výhodná je oxypropylenová skupina. Způsoby výroby těchto polyolů jsou v oboru známy.

Příklady vhodných polyoxyalkylenpolyolů jsou různé komerčně dostupné polyoly používané pro polyurethany, lubrikanty nebo surfaktanty, a zahrnují polyoxypropylenglykoly označované VORANOL™ P-2000 resp. P-4000 s ekvivalentovou hmotností 1000 resp. 2000; polyoxypropylen-oxyethylenglykoly jako DOWFAX™ DM-30, který má ekvivalentovou hmotnost 300 a obsah oxyethylenu 65 % hmotn., a SYNALOX™ 25D-700, který má ekvivalentovou hmotnost 2750 a obsah oxyethylenu 65 % hmotn., všechny dostupné od Dow Chemical Company; polyoxyethylentrioly dostupné pod ochrannou známkou TERRALOX™ označované jako produkt WG-98 resp. WG-116, které mají molekulovou hmotnost 700 resp. 980, polyoxyethylentrioly označované jako VORANOL™ CP 1000 resp. CP3055, které mají molekulovou hmotnost 1000 resp. 3000, a VORANOL™ CP 3001, který má molekulovou hmotnost 3000 a obsah oxyethylenu 10 % hmotn. a VORANOL™ CP 6001, který má molekulovou hmotnost 6000 a obsah oxyethylenu 15 % hmotn., všechny dostupné od Dow Chemical Company; poly(oxypropylen-oxyethylen)hexoly, například VORALUX™ HF505, který má molekulovou hmotnost 12 000, a polyoxyethylenhexoly, například TERRALOX™ HP-400, který má molekulovou hmotnost 975, obojí dostupné od Dow Chemical Company; polyetherpolyolyoly s více funkčními skupinami, například na bázi uhlohydrátových iniciátorů, jako je sacharóza, například VORANOL™ 370, dostupný od Dow Chemical Company. Některé z výše uvedených polyolů jsou popsány uvedením molekulové hmotnosti a toho, zda mají dvě (dioly) nebo tři (trioly) funkční skupiny atd. Ekvivalentní hmotnost

takovýchto sloučenin je podíl hodnoty molekulové hmotnosti a počtu funkčních skupin.

Prepolymer s koncovou isokyanátovou skupinou se obecně připravuje reakcí přebytku polyisokyanátu s polyolem za standarních podmínek, známou ze stavu techniky. Polyisokyanáty se přidávají v nadbytku pro vytvoření poměru NCO:OH většího než 2:1 až 20:1. S výhodou je tento poměr NCO:OH 2,5:1 až 10:1. Nejvýhodněji je tento poměr 3,2:1 až 8:1. Nezreagovaný isokyanátový monomer se odstraňuje z prepolymeru destilací nebo jiným zpracováním na koncentraci menší než 3 %, s výhodou menší než 1 %, výhodněji menší než 0,5 %, a ještě výhodněji menší než 0,1 % hmotn. nezreagovaného polyisokyanátu v prepolymeru. Teploty pro provádění reakce polyisokyanátu a polyolu jsou obecně 0 až 120 °C.

Pro usnadnění vzniku urethanové vazby mezi isokyanátem a polyolem může být použit katalyzátor. Takovéto katalyzátory jsou v oboru známy a zahrnují terciární aminosloučeniny, aminy se skupinami reaktivními vůči isokyanátu a organokovové sloučeniny.

Alternativě se může polyol přidávat k polyisokyanátu řízenou rychlostí, jak je popsáno ve WO 96/34904, jejíž obsah se zde odkazem začleňuje, pro výrobu prepolymerů majících nízký zbytkový volný monomerní isokyanát. Toto řízené přidávání se provádí za v podstatě bezvodých podmínek, v nepřítomnosti katalyzátoru, při teplotě 20 až 80 °C.

Příprava prepolymeru, jak je popsáno výše, omezuje vznik vyšších oligomerů nebo prepolymerů ukončených polyolem. Vznik oligomerů rapidně zvyšuje počet funkčních skupin a viskozitu propolymeru a může vést ke gelovatění. Viz například WO 96/34904, která popisuje vznik oligomerů.

Prepolymery podle vynálezu jsou charakteristické tím, že mají teoretický obsah isokyanátu 1 až 16, s výhodou 1 až 10, výhodněji 1 až 7 % hmotn. Naměřený obsah isokyanátu může být vyšší v závislosti na zbytkovém obsahu nezreagovaného polyisokyanátu.

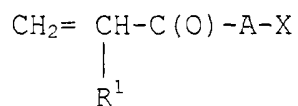
Takto získaný propolymer s koncovou isokyanátovou skupinou se uvede do reakce s látkami reaktivními vůči isokyanátu obsahujícími polymerizovatelnou skupinu a s látkami reaktivními vůči isokyanátu obsahujícími silanovou část.

Látky reaktivní vůči isokyanátu obsahující silanovou část jsou popsány výše.

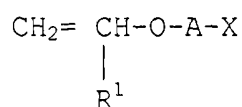
Látky reaktivní vůči isokyanátu obsahující polymerizovatelnou část jsou látky, které obsahují funkční skupinu, která může polymerovat účinkem zdroje energie, a která navíc obsahuje funkční skupinu, která může reagovat s isokyanátem, jak je popsáno výše. Látka reaktivní vůči isokyanátu by mohla být také isokyanát, jestliže je záměrem vytvořit prepolymer vytvořením isokyanurátové nebo karbodiimidové vazby.

Jedním typem zářením polymerizovatelné funkční skupiny je ethylenicky nenasycená vazba, která se obecně polymerizuje radikálovou polymerací, která může být iniciována vystavením aktinickému záření, ale také může být polymerizována kationtovou nebo aniontovou polymerací. Příklady ethylenicky nenasycených vazeb jsou skupiny obsahující vinyletherové, vinylesterové (například akryláty nebo methakryláty) nebo akrylamidové skupiny. Polymerizovatelné skupiny jsou s výhodou vinylesterové nebo vinyletherové skupiny. Nejvýhodnější polymerizovatelné skupiny jsou akrylátová nebo methakrylátová skupina.

Polymerizovatelný vinylester může být reprezentován následujícím vzorcem



a vinylether může být reprezentován vzorcem



kde X funkční skupina reaktivní vůči isokyanátu, jako například OH, -SH, -COOH nebo -NHR, kde R je definován výše; R¹ je substituent zahrnující vodík, alkylovou nebo acylovou skupinu s 1 až 3 atomy C nebo halogen nebo jinou skupinu, která nemá škodlivý vliv na vytvrzování hotového produktu, a A je alifatický nebo aromatický uhlovodíkový segment mající 1 až 6 atomů uhlíku. Protože je žádoucí, aby finální produkt byl kapalný, A a R¹ jsou zvoleny tak, aby poskytovaly kapalný finální produkt.

Výhodné jsou ethylenicky nenasycené monomery s hydroxylovými skupinami. Skupina A je s výhodou alkyl s 1 až 4 atomy C. Výhodnější skupina A je ethylová skupina. Nenasycený monomer s výhodou obsahuje vinylesterovou, vinyletherovou, maleátovou nebo fumarátovou skupinu.

Příklady (meth)akrylátů majících hydroxylovou skupinu použitých podle vynálezu zahrnují hydroxyethylakrylát, 2-hydroxyethyl(meth)akrylát, 2-hydroxypropyl(meth)akrylát, 2-hydroxybutyl(meth)akrylát, 2-hydroxy-3-fenoxypropyl(meth)akrylát, 1,4-butandiolmono(meth)akrylát, 2-hydroxyalkyl(meth)akrylylfosfát, 4-hydroxycyklohexy(meth)akrylát, 1,6-hexandiolmono(meth)akrylát, neopentylglykolmono(meth)akrylát, trimethylolpropandi(meth)akrylát, trimethylolethan-

di(meth)akrylát a podobně. Z těchto (meth)akrylátů jsou výhodné 2-hydroxyethylakrylát, 2-hydroxypropylakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát, 2-hydroxypropylmethakrylát, diethylenglykolmonoakrylát, diethylenglykolmonomethakrylát, glycerindimethakrylát, dimethylolpropandimethakrylát, a produkty reakce polyesterglykolů s akrylovou nebo methakrylovou kyselinou. Takovéto sloučeniny jsou komerčně dostupné nebo mohou být vyrobeny standardními postupy známými v oboru.

Monomery mající vinyletherové funkční skupiny zahrnují například 4-hydroxybutyl vinylether a triethylenglykolmonovinylether. Monomery mající maleátovou funkční skupinu zahrnují například kyselinu maleinovou a maleáty s hydroxylovou skupinou.

Výše uvedené látky reaktivní vůči isokyanátu obsahující polymerizovatelnou část mohou být použity také jako směs, přičemž tato směs zahrnuje dvě nebo více těchto látek.

Adukt podle vynálezu je získán navazovací reakcí prepolymeru majícího koncovou isokyanátovou skupinu s podstechiometrickým množstvím látky reaktivní vůči isokyanátu, obsahující polymerizovatelnou část, a s mírně nadstechiometrickým množstvím látky reaktivní vůči isokyanátu, obsahující silanovou část, vzhledem ke zbývajícím nezreagovaným isokyanátovým skupinám. Stechiometrie je taková, aby poskytovala požadovaný obsah skupin. Tato reakce je obecně vedena sekvenčním postupem, při kterém se nejprve nechá reagovat materiál reaktivní vůči isokyanátu obsahující polymerizovatelnou část s prepolymerem, a poté se v následném kroku zavede sloučenina obsahující silan reaktivní vůči isokyanátu. Když sloučenina reaktivní vůči isokyanátu obsahuje sekundární amin, jako u některých výše popsaných silanových sloučenin, je nezbytné, aby část obsahující silan reaktivní vůči

isokyanátu byla nejprve zreagována s prepolymerem a poté v následujícím kroku byla zavedena látka reaktivní vůči isokyanátu obsahující polymerizovatelnou část. Takovýto sled kroků napomáhá zamezit reakci akrylátu se sekundárními aminosilany Michaelovou adiční reakcí, která vede ke vzniku oligomerů a eventuelnímu gelovatění.

Při navazování prepolymeru s koncovou isokyanátovou skupinou a látky reaktivní vůči isokyanátu může být žádoucí řídit viskozitu reakčních činidel, meziproduktů nebo finálního aduktu. Toho může být dosaženo zavedením „reaktivního rozpouštědla“ do procesu. Takovéto rozpouštědlo může být zavedeno v kterémkoliv stupni procesu. Pod pojmem „reaktivní rozpouštědlo“ se rozumí kapalná látka, která je schopná podléhat polymeraci, když je vystavena výše uvedenému zdroji energie, avšak nepodléhá reakci s prepolymerem majícím isokyanátové koncové skupiny ani s látkami reaktivními vůči isokyanátu. Příklady vhodných reaktivních rozpouštědel jsou sloučeniny obsahující akrylátové nebo methakrylátové funkční skupiny a sloučeniny nemající funkční skupiny reaktivní vůči isokyanátu. Výhodná rozpouštědla zahrnují isoboranolakrylát (IBOA), tripropylenglykoldiakrylát (TPGDA), N-vinylpyrolidon, isopropylacetát a dipropylenglykoldiakrylát (DPGDA).

S výhodou je přidané množství reaktivního rozpouštědla dostatečné pro zajištění viskozity finálního aduktu 500 až 2000 cps. Jako reaktivní rozpouštědlo může být použit také HEMA. Jestliže je použit HEMA, je intuitivně zřejmé, že HEMA nemůže být použit jako reaktivní rozpouštědlo, dokud není k části -NCO skupin navázána část obsahující silan. Po tomto navázání se přidává HEMA v přebytku, takže se připojí ke všem zbývajícím -NCO skupinám a zbývajícím nezreagovaným HEMA funguje jako rozpouštědlo.

Pro adici funkční skupiny k prepolymeru s koncovou

isokyanátovou skupinou je zvolena teplota procesu poskytující vhodnou reakční dobu, teplota může být vyšší než 80 °C. Obecně, vystavení teplotě vyšší než 100 °C by mělo být minimalizováno pro zamezení nežádoucích vedlejších reakcí. Reakce prepolymeru majícího isokyanátovou koncovou skupinu s vícefunkční látkou může být urychlena, je-li třeba, pomocí vhodného katalyzátoru podporujícího vznik urethanu. Příklady takovýchto katalyzátorů zahrnují terciární aminosloučeniny a organocínitité sloučeniny, které se používají například při přípravě polyurethanové pěny reakcí polyisokyanátu s polyolem. Je třeba poznamenat, že použití katalyzátoru může vést k finálnímu aduktu majícímu vyšší viskozitu než adukty připravené v nepřítomnosti katalyzátoru.

Energií vytvrditelné kompozice pro povlékání substrátu obecně obsahují navíc, kromě aduktu podle vynálezu, další sloučeniny nebo přísady. Takovéto kompozice obecně obsahují 0,1 až 99 % hmotn. aduktu. S výhodou kompozice obsahuje 10 až 75 % hmotn. aduktu. Výhodnější jsou kompozice, které obsahují 15 až 60 % hmotn. aduktu. Takovéto volitelné přísady zahrnují světlocitlivé a světlo absorbující materiály (včetně UV blokátorů), katalyzátory, iniciátory, lubrikanty, smáčedla, silany nebo silikony s organickými funkčními skupinami, antioxidanty a stabilizátory.

Fotoiniciátor je obvykle třeba pro kompozice vytvrzované UV zářením, zatímco pro kompozice vytvrzované elektronovým paprskem mohou být fotoiniciátory obvykle eliminovány. Jestliže se v kompozici použije fotoiniciátor pro iniciaci vytvrzování zářením, poskytuje rozumnou rychlost vytvrzování aniž by způsobil předčasné gelovatění kompozice. Příklady fotoiniciátorů s volnými radikály jsou hydroxycyklohexylfenylketon, hydroxymethylfenylpropanon, dimethoxyfenylacetofenon, 2-methyl-1-(4-(methylthio)-fenyl)-2-morfolinopropan-1-on, 1-(4-isopropylfenyl)-2-hydroxy-2-

-methylpropan-1-on, 1-(4-dodecylfenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 4-(2-hydroxyethoxy)fenyl-2-(2-hydroxy-2-propyl)keton, diethoxyfenylacetofenon, 2,4,6-trimethylbenzoyldifenylfosfin.

Předložený vynález také zahrnuje výrobek obsahující substrát povlečený kompozicí obsahující adukt podle vynálezu ve vytvrzeném stavu.

Podle dalšího provedení vynálezu jsou silanové skupiny a energií vytvrzované skupiny zabudovány v témže aduktu, což poskytuje povlékací kompozice, které mohou podléhat vytvrzení vlhkostí a vytvrzení energií, současně nebo postupně v kterémkoliv z obou pořadí, což vede ke zvýšené hustotě zesíťování ve srovnání s materiály s pouze energetickým mechanismem vytvrzování. To umožňuje povlékání když je požadováno zvýšit tvrdost, odolnost proti rozpouštědlům a oděruvzdornost povlaku.

Je velmi důležité zamezit přidání surového materiálu s vysokou úrovní zbytkové kyselosti ke kompozicím obsahujícím adukty podle vynálezu, například zbytků kyseliny akrylové, normálně se nacházejících ve standardních epoxydových nebo polyetherových akrylátech, vyrobených přímou akrylací. Důvodem toho je, že reakce silanových skupin je katalyzovaná kyselými skupinami. Jestliže tato reakce nastává příliš brzy, může kompozice mít krátkou dobu zpracovatelnosti a výsledkem je ztuhnutí nebo nárůst viskozity před použitím k nanášení povlaku.

Adukty podle vynálezu mají základní funkci jako povlaky nebo přísady k povlékacím kompozicím pro povlékání substrátů jako jsou plasty, kovy, přírodní textilie, syntetické textilie, minerální materiály včetně skla, dřevo a výrobky ze dřeva včetně papíru, kdy je třeba dosáhnout adheze k povrchu.

Příklady provedení vynálezu

Výše popsany vynálezu bude nyní ilustrován za pomoci následujících příkladů.

Příklad 1

Příprava polymeru

Do dvoulitrového skleněného reaktoru bylo přidáno 798,2 g toluendiisokyanátu (TDI) (VORANATE™ T-80, VORANATE je ochranná známka Dow Chemical Company) a 0,22 g benzoylchloridu. Směs byla pod dusíkem zahřívána na stabilní teplotu 50 °C, a poté bylo rychlostí 10 g/min přidáno 690,1 g 6-funkčního EO/PO polyolu s ekvivalentou hmotností 303 a s obsahem 5,6 % hmotn. OH. Směs byla ponechána reagovat po dobu 4 hodin. Poté byl separován produkt. Separovaný materiál byl podroben rychlé destilaci při tlaku méně než 0,05 mbar a teplotě 160 °C horní, 70 °C spodní. Získaný vystripovaný prepolymer s koncovou isokyanátovou skupinou měl obsah volného TDI <0,1 % hmotn. a naměřený obsah NCO 8,6 % hmotn.

Navazování akrylátových/silanových skupin

Do 500ml tříhrdlé baňky s kulatým dnem bylo za míchání a ohřevu pod plynným dusíkem, při 60 °C, přidáno 171,8 g vystripovaného prepolymeru. Po stabilizaci prepolymeru při 60 °C bylo přidáno 60,1 g bis-(3-(trimethoxysilyl)-propyl)aminu (SilquestA-1170, Silquest je ochranná známka Witco) v průběhu doby 40 minut. Po asi 30 minutách dalšího míchání bylo přidáno 117,2 g tripropylenglykoldiakrylátu (TPGDA).

Atmosféra v lahvi byla zaměněna suchým vzduchem. Směs 20,6 g 2-hydroxyethylakrylátu (HEA), 0,5 g katalyzátoru

Dabco T-12 (dibutylcindilaurát, Air products) a 0,8 g 4-methoxyfenolu (MEHQ) pak byla přidána v průběhu 10 minut. Po dalších 80 minutách míchání nebyl v infračerveném spektru pozorován žádný pík pro volné skupiny NCO. Finální produkt (vzorek A) měl naměřený obsah HEA <0,1 % hmotn. a viskozitu 38 640 mPas (23 °C).

Příklad 2

Příprava vzorku vytvrzovaného UV zářením a výsledky adheze ke kovu

Kompozice (pryskyřice?) pro testování adheze ke kovu jsou uvedeny v tabulce 1. Složky byly uvedeny do skleněné nádoby a míchány do homogenního stavu. T 2011.01 je vývojová difunkční polyurethan-akrylátová pryskyřice dostupná od Dow Chemical Company. T 2011.01 obsahuje méně než 0,1 % diakrylátdiisokyanátu a je na bázi řetězce polypropylenoxidového polyetherdiolu prodlouženého TDI nebo HEA. Získaná pryskyřice byla povlečena za použití Erichsenových sond z vinutého drátu s nominální tloušťkou vlhkého povlaku 10-200 mikrometrů (v závislosti na testovacích podmínkách) na QD 46 hladce finišované desky ze studena válcované oceli Q-Panel™ (ochranná známka Q-Panel) a na standardní skleněné desky. Vlhká povlečená deska byla bezprostředně vystavena zdroji UV záření 400 wattů/palec ze rtuťové vakuové výbojky, umístěné na dopravníkový pás zařízení American Ultraviolet Mini-conveyor při rychlosti pásu 10 m/min pro jeden průchod. Vlhký povlak byl po expozici zcela vytvrzen na tvrdý čirý film. Vzorky byly umístěny v řízené atmosféře podle vhodného testovacího postupu.

Tabulka 1: UV-kompozice

| | |
|-----------------------------|--------|
| Vzorek A (z příkladu 1) | 50 pbw |
| Reaktivní polymer T2011.01 | 20 pbw |
| TPGDA | 26 pbw |
| Fotoiniciátor Irgacure* 184 | 2 pbw |
| Fotoiniciátor Darocure 1173 | 2 pbw |

* Irgacure a Darocure jsou ochranné známky Ciba Speciality Chemicals

Způsoby testování vzorků povlaku

1. Test příčně dělené adheze

Adheze ke kovovému povrchu byla měřena podle normy ASTM D 3359-97 "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test" (standardní způsob měření adheze zkouškou pomocí pásky). Ruční příčně šrafovací frézka Erichsen Model 295 byla použita pro vytvoření příčně šrafovaného vzoru v povlaku. Tloušťka povlaku byla 50 mikrometrů. Pro přilepení k příčně šrafovanému vzoru byla použita páska Permacel 99. Páska byla dobře přitlačena na povlak středním tlakem ukazováčku. Páska byla ponechána ve styku s povlakem po dobu 1 minuty. Páska pak byla odloupnuta v úhlu 180° od povlečeného substrátu velkou konstantní rychlostí. Bylo zaznamenáváno a posuzováno množství strženého povlaku. Procento stržení povlaku z testovacího postupu se dělí do 6 skupin:

- 5B strženo 0 %, tj. 100%, žádný povlak nestržen
- 4B strženo méně než 5 %
- 3B strženo 5-15 %
- 2B strženo 15-35 %
- 1B strženo 35-65 %
- 0B strženo více než 65 %

Tyto skupiny 5B až 0B byly zaznamenány jako výsledek.

2. Tvrdost měřená kyvadlem

Tvrdost povlaku byla měřena podle ASTM D 4366-95 "Standard Test Methods for hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests" (standardní zkušební postupy pro tvrdost organických povlaků zkouškou tlumení kyvadla). Při testech byl použit Erichsenův přístroj s kyvadly Konig a Perzod. Zařízení mělo geometrické i elektronické čidlo pohybu kyvadla a časovací zařízení. V podstatě v obou testech je kyvadlo namontován na kuličkových ložiscích, které jsou ve styku s povrchem povlaku. Kyvadla mají různou hmotnost. Kyvadlo Konig je mnohem lehčí a používá se pro tvrdé povlaky. Těžší kyvadlo Perzod se obvykle používá pro měkčí povlaky, neboť po tvrdém povrchu může klouzat. Kuličková ložiska se vtlačují do povlaku. Když je kyvadlo rozkýváno, stupeň vtlačení určuje tlumicí faktor, který časem zmenšuje oblouk kývání kyvadla. Doba zmenšení oblouku kyvadla mezi dvěma pevnými úhly pro kyvadlo Konig i Perzod se uvádí v sekundách. Pro tento test byla použita tloušťka povlaku 100 mikrometrů.

3. Deformace při rázovém namáhání

Stroj pro zkoušky rázem Gardner-SPI (Model 172) s měnitelnou výškou vybavený rázovou koulí o hmotnosti 2 lb a průměru $\frac{1}{2}$ palce byl použit pro zjištění rázové houževnatosti povlaků vytvrzených UV zářením. Test byl prováděn podle normy ASTM D 2794-93 "Standard test method for Resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (Impact)" (standardní zkušební postup pro odolnost organických povlaků vůči účinkům, rychlé deformace (rázové)). Souhrnně, testované vzorky jsou umístěny horizontálně na podložku s povlečeným povrchem nahoře nebo dole, v závislosti na tom, zda ze stanovuje intruzní nebo

extruzní typ rázové houževnatosti. Závaží se zvedne ve vodící trubce nad vzorek do známé výšky a ponechá se volně padat na vzorek. Zjišťuje se maximální výška, při které povlak nepraská ani se neuvolňuje od substrátu. Zaznamenává se výška pádu, rázová hmotnost, tloušťka povlaku, typ substrátu a tloušťka substrátu.

4. Zkouška dvojím otřením rozpouštědlem

Standardní postup zjišťování odolnosti organických povlaků otíráním rozpouštědlem (ASTM D 5402-93) byl prováděn pomocí acetonu jako rozpouštědla. Tento způsob zahrnuje nasycení utěrky acetonem a otírání povlaku pohyby tam a zpět mírným tlakem ukazováčku. Pohyb tam a zpět by měl trvat jednu sekundu a představuje jedno dvojité otření. Při první známce poškození (prasknutí, bobtnání, delaminace) byl test přerušen a byl zaznamenán počet dvojitých otření potřebných pro poškození.

5. Dynamická mechanická spektroskopie (DMS)

Pro získání křivek DMS na povlakových filmech 100-200 mikrometrů byl použit Rheometrics Solid Analyser RSA II. Vzorky byly zahřívány z teploty -100 °C na 150 °C rychlostí ohřevu 5 °C/min v testovací komoře, přičemž byly přidržovány napětím tenké fólie. Bylo použito namáhání 0,1 při frekvenci 1 Hz (6,28 rad/s).

Výsledky

Kompozice uvedená v tabulce 1 by měla mít dvojitý mechanismus vytvrzování. To znamená, že koncové akrylátové skupiny v pryskyřice polymerují při vystavení zdroji UV záření pro přeměnu vlhkého povlaku na suchý film. Časem probíhá druhá reakce, zahrnující silanové skupiny pryskyřice vzorku A. Zkoušky Q-panelů povlečených suchým filmem tedy byly opakovány po 1 týdnu. Data v tabulce 2 ukazují výsledky

zkoušek 1 den po vystavení UV záření a 1 týden poté.

Tabulka 2: Výsledky zkoušek suchého povlaku

| Vlastnost | 1 den starý | 1 týden starý |
|-------------------------------|-------------|---------------|
| Tg podle DMS | 48 °C | 75 °C |
| Tvrdość Konig | 35 s | 115 s |
| Adheze na ocelové desce QD-46 | 0B (20 %) | 5B (100 %) |
| Adheze na skleněné desce | 0B (20 %) | 5B (100 %) |
| Dvojitá otřeni acetone | >50 | >50 |
| Reverzní houževnatost | >100 cm | >100 cm |

Je jasně zřejmé požadované zlepšení adheze na ocelové i skleněné desce. Jak bylo očekáváno, teplota skelného přechodu Tg roste s časem, jak probíhá druhá reakce silanu. To má také za výsledek zlepšení tvrdosti povlaku.

Ačkoliv vynález je výše popsán podrobněji pro účely ilustrace, je třeba tyto podrobnosti chápat výlučně pro tyto účely, a odborník může učinit změny aniž by opustil myšlenku a rozsah vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kapalný adukt obsahující polyurethan, přičemž tento adukt obsahuje jako první funkční skupinu alespoň jednu strukturní koncovou polymerizovatelnou skupinu a alespoň jednu druhou strukturní koncovou funkční skupinu na molekulu, která představuje silanovou část.
2. Adukt podle nároku 1, přičemž tento adukt je odvozen od prepolymeru s koncovou skupinou NCO- obsahujícího méně než 1 % hmotn. volného isokyanátového monomeru.
3. Adukt podle nároku 1, přičemž tento adukt obsahuje 2 až 8 strukturních koncových skupin.
4. Adukt podle nároku 1, přičemž polymerizovatelná skupina je zvolena z vinyleterových, vinyletherových nebo akrylamidových funkčních skupin.
5. Adukt podle nároku 4, přičemž polymerizovatelná skupina je zvolena z akrylátových nebo methakrylátových skupin.
6. Adukt podle nároku 1, přičemž molární poměr polymerizovatelných funkčních skupin k silanovým částem je 2:1 až 1:2.
7. Energií vytvrditelná kompozice pro povlékání substrátu, přičemž tato kompozice obsahuje 1 až 99 % hmotn. aduktu podle některého z nároků 1 až 6.
8. Způsob povlékání povrchu substrátu zahrnující nanášení kompozice podle nároku 7 na substrát, a

v následujícím kroku vystavení zpracovaného substrátu zdroji energie pro vyvolání polymerace kompozice.

9. Způsob podle nároku 8, při kterém je zdrojem energie aktinické záření, ultrafialové záření, elektronové záření nebo tepelné záření.

10. Výrobek vyrobený způsobem podle nároku 9.

11. Způsob výroby aduktu obsahujícího alespoň jednu strukturní koncovou polymerizovatelnou skupinu a alespoň jednu strukturní koncovou silanovou skupinu zahrnující kroky

(1) mísení polyolu obsahujícího skupiny reaktivní vůči isokyanátu s polyisokyanátem při stechiometrickém přebytku isokyanátových skupin pro vytvoření prepolymeru s isokyanátovými koncovými skupinami;

(2) mísení polymeru získaného v kroku 1 se sloučeninou reaktivní vůči isokyanátu obsahující polymerizovatelnou část, přičemž počet skupin reaktivních vůči isokyanátu je menší než stechiometrické množství vzhledem k isokyanátovým skupinám v prepolymeru;

(3) mísení produktu z kroku 2 se sloučeninou reaktivní vůči isokyanátu obsahující silanovou část, přičemž stechiometrické množství skupin reaktivních vůči isokyanátu je v mírném přebytku vzhledem k počtu volných isokyanátových skupin zbývajících po kroku 2; a

(4) separace produktu kroku 3.

12. Způsob podle nároku 11, při kterém se sloučenina reaktivní vůči isokyanátu obsahující silanovou část přidává v kroku 2 a sloučenina reaktivní vůči isokyanátu obsahující polymerizovatelné skupiny se přidává v kroku 3.

13. Způsob podle nároku 11 nebo 12, při kterém je množství volného polyisokyanátového monomeru přítomného po

kroku 1 menší než 1 procento celkového množství prepolymeru nebo se před krokem 2 množství volného polyisokyanátového monomeru sníží na méně než 1 procento hmotnosti prepolymeru.

14. Způsob podle nároku 13, při kterém je polymerizovatelná skupina vinylesterová, vinyletherová nebo akrylamidová funkční skupina.