

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

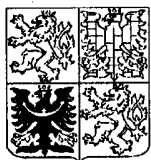
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3677-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12. 11. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.11.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/19750186**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 06. 99**
(Věstník č. 6/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C	229/46
C 07 C	227/14
C 08 L	75/04
C 08 G	18/00
D 06 M	13/342

(71) Přihlášovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce:

König Eberhard, Leverkusen, DE;
Schüzte Detlef-Ingo, Köln, DE;
Meixner Jürgen, Krefeld, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Hydrofilizační prostředky, způsob jejich
výroby a jejich použití jako dispergátorů
pro vodné polyurethanové disperze**

(57) Anotace:

Hydrofilizační prostředky vyrobené Michaelo-
vou adicí 1-amino-3,3,5-trimetyl-5-amino-
metyl-cyklohexanu s .alfa., b nenasycenou
karboxylovou kyselinou a popřípadě neutrali-
zací. Způsob jejich výroby a jejich použití, ob-
zvláště jako dispergátorů pro vodné PUR
disperze.

CZ 3677-98 A3

JUDr. JINDŘICH VŘETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Našková 2

Hydrofilizační prostředky, způsob jejich výroby a jejich použití jako dispergátorů pro vodné polyurethanové disperze

Oblast techniky

Předložený vynález se týká nových hydrofilizačních prostředků, jejich výroby a použití, obzvláště jako dispergátorů pro vodné PUR disperze.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že NCO-prepolymery se hydrofilizují reakcí s vhodnými molekulami, které nesou ionické skupiny, příkladně karboxylátové aniony. Takovýmto způsobem hydrofilizované polyurethany se mohou převést na ve vodě dispergované polyurethanové plastické hmoty za účelem výroby povlaků na příkladně textiliích, plechu, kameni nebo dřevě. Přehledný článek autorů Rosthauser a Nachtkamp v "Advances in Urethane Science and Technology", svazek 10, strany 121 - 162 (1987) shrnuje poznatky v této oblasti.

Skupinu snadno přístupných stavebních prvků pro dispergátory představují reakční produkty solí alkalických kovů kyseliny akrylové s diaminy, které se popisují v DE-A 2 034 479.

Tato skupina dispergátorů má nevýhodu, že přítomností netěkavého základního podílu, ve výše uvedeném případě sodíku, jsou dispergátory trvale hydrofilizovány, tedy také po aplikaci a vypálení PUR disperze. S nimi vyrobené povlaky

na textilu nebo laky mají vždy zvýšenou citlivost vůči vodě. Další nevýhodou této skupiny dispergátorů je silné žlutohnědé zabarvení, které se rušivě projevuje u světle zbarvených povlaků.

Úkolem vynálezu proto bylo, dát k dispozici jednoduchým způsobem dispergátor, který bude jednak bezbarvý a jednak poskytne možnost provádět neutralizaci, tedy tvorbu soli, s aminem nebo alkalickým hydroxidem. Tento úkol byl vyřešen objevením sloučeniny podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou hydrofilizační prostředky vyrobené Michaelovou adicí 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyklohexanu s 1 až 2 moly α,β -nenasycené karboxylové kyseliny a případně následnou neutralizací alkalickým hydroxidem nebo hydroxidem kovů alkalických zemin a/nebo aminem a/nebo amoniakem v množství, které může odpovídat až ekvivalentu skupin $-\text{COOH}$.

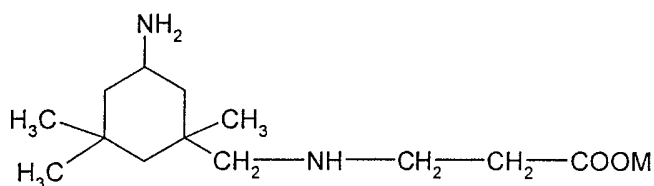
Předmětem vynálezu je konečně použití hydrofilizačních prostředků jako prodlužovače řetězce NCO-prepolymerů případně po neutralizaci karboxylových skupin kovovými bázemi (hydroxidy alkalických kovů nebo hydroxidy kovů alkalických zemin) nebo aminy a/nebo amoniakem k výrobě vodných PUR disperzí nebo hydrofilizovaných PUR povlaků z roztoku pro vytváření povlaků na kůži a textiliích.

Podstatná pro vynález je skutečnost, že α,β -nenasycené kyseliny reagují bezprostředně s isoforondiaminem a nikoliv jejich alkalické soli, jak se popisuje v již citovaném

spise DE-A 203 4479, a že tento reakční produkt poskytuje téměř bezbarvou sloučeninu, která je při skladování stabilní. Tato stabilní sloučenina se může vestavět do řetězců NCO-prepolymerů a následně neutralizovat.

Hydrofilizační prostředky podle vynálezu představují reakční produkty (produkty adice) isoforondiaminu (1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyklohexan, IPDA) s 1 až 2 moly α, β -nenasycených karboxylových kyselin (jako příkladně kyselina akrylová, metakrylová nebo krotonová). Výhodný je však adičné produkt IPDA a kyseliny akrylové, přičemž vzniká směs sloučenin z nezreagované IPDA, monoaduktu a diaduktu.

Rozhodující podíl vytvořeného monoaduktu má vzorec



kde znamená

M vodíkový atom, atom alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin jako Na, K, $\text{Ca}_1^{1/2}$, $\text{Mg}_1^{1/2}$ nebo aminický zbytek.

Jako aminické zbytky lze jmenovat : NH_4^+ , $-\text{N}(\text{R})_3$, kde R je methyl, ethyl a/nebo hydroxyether.

Výhodnými aminy k neutralizaci hydrofilizačních prostředků podle vynálezu jsou jednak těkavé terciární aminy, jako příkladně dimethylethanolamin nebo triethylamin, a jed-

nak diprimární aminy, které se mohou vestavět, jako například isofofondiamin nebo 4,4 -diamino-dicyklohexylmethan.

Hydrofilizační prostředky podle vynálezu se mohou vyrábět například následovně :

Předloží se 1 mol IPDA, s výhodou ve vodě nebo v isopropanolu. Za míchání se k němu při teplotě místnosti přikape α, β -nenasycená karboxylová kyselina, příkladně kyselina akrylová. Reakce se projeví mírně exotermním průběhem. Po přidavku kyseliny se domíchává 1 hodinu při teplotě 40 °C. Potom se tento čirý a bezbarvý roztok hydrofilizačního prostředku použije. Příkladně se může tento roztok ve formě vypočteného podílu přidat k roztoku NCO-prepolymeru v acetonu při teplotě asi 40 °C, takže se hydrofilizační prostředek podle vynálezu vestaví do PUR řetězce. Následně se neutralizuje vypočteným množstvím báze. Přitom zůstává na volbě, zda se požaduje trvalá hydrofilizace, tedy neutralizace netěkavými hydroxidy kovů, nebo jen dočasná hydrofilizace, tedy neutralizace aminy. Následně se roztok PUR v acetonu disperguje ve vodě a dále se známým způsobem destilačním odstraněním acetonu zpracuje na vodné PUR disperze pro vytváření povlaků.

Jak bylo již částečně zmíněno, mají hydrofilizační prostředky podle vynálezu následující výhodné vlastnosti :

- snadná výroba
- žádné žluté zabarvení, nýbrž bezbarvost
- možnost volby tvorby solí s netěkavými bázemi (hydroxidy kovů) nebo s těkavými bázemi (aminy)
- dobrá snášenlivost s NCO-prepolymery
- rozšíření nabídky dispergátorů obsahujících

karboxylové skupiny.

K oběma posledním bodům je možno podat následující vysvětlení :

hydrofilizační prostředky obsahující karboxylové skupiny vykazují slabší trvalou hydrofilii než hydrofilizační prostředky obsahující sulfonátové skupiny, z tohoto důvodu jsou prvně jmenované výhodnější také pro použití ve vodných la-cích nebo pro vytváření povlaků na textiliích s výbornými vlastnostmi. Na trhu je ale k dispozici jen málo hydrofili-začních stavebních prvků tohoto druhu, jako příkladně kyse-lina dimethylolpropionová. Hydrofilizační prostředky podle vynálezu doplňují tuto nabídku a rozšiřují možnosti chemic-kých kombinací, protože nové hydrofilizační složky jsou za-loženy na tvrdém segmentu IPDA, který je, jak známo, dobře snášenlivý. Velmi dobře se proto hodí k vytváření povlaků na povrchu nejrozdílnějších hmot a materiálů, například se jimi mohou vytvářet povlaky na textilních materiálech, papíru, plastických hmotách, kovech, skle a podobně.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Násada :

85,0 g	(1 val NH_2)*	isoforondiamin
36,0 g	(0,5 mol)	kyselina akrylová
282,0 g		voda
403,0 g	(1 val NH/NH_2)	roztok dispergátoru

Obsah pevné látky: vypočteno

30 %

1 kyselinový ekvivalent: 806 g

* vztaženo na dvojnou vazbu

Provedení :

Při teplotě místnosti se předloží IPDA a voda. K nim se za míchání přikape kyselina akrylová, přičemž se násada lehce zahřívá. Po ukončení přidávání kyseliny akrylové se domíchává 1 hodinu při teplotě 45 °C. Získá se čirý, bezbarvý roztok dispergátoru (30 %) s ekvivalentem NH/NH_2 403 g a kyselinovým ekvivalentem 806 g.

Tento roztok dispergátoru se může bez dalšího vyrábět v koncentrované formě, příkladně 50% nebo 60%. Potom ale vzniká nebezpečí vykřystalování při teplotě místnosti. Když se však tato varianta s bohatým obsahem pevné látky skladuje při teplotě 60 až 70 °C, zůstává pak také kapalná.

P ř í k l a d 2 (příklad použití)

Násada :

235,0 g	(0,236 val)	polykarbonátu na basi hexan- diolu-1,6 s OH-číslem 56
80,0 g	(0,080 val)	polytetramethylenglykolu s OH-číslem 56
10,0 g	(0,020 val)	monofunkčního ethylenoxid- polyetheru s molekulovou hmotností 500
4,3 g	(0,064 val)	kyseliny dimethylpropionové

33,6 g	(0,400 val)	1,6-diisokyanátohexanu (HDI)
33,6 g	(0,320 val)	1-isokyanáto-3,3,5-trimethyl-5-isokyanomethyl-cyklohexanu (IPDI)
28,2 g	(0,070 val)	dispergátoru podle příkladu 1
7,65 g	(0,090 val)	1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyklohexanu (IPDA)
8,08 g	(0,08 val)	triethylaminu
612,0 g		vody
1055,43		disperze (40%)
		viskozita (23 °C) asi 900 mPas

Provedení :

Výše uvedené polyoly se odvodňují při teplotě 100 °C a tlaku 4 kPa po dobu 30 minut a ochladí se na teplotu 90 °C. Za míchání se najednou přidají oba diisokyanáty a nechá se reagovat po dobu 2 hodin při teplotě 90 °C. Změří se obsah NCO 3,2 %, vypočteno je 3,6 %. Zředí se 400 g acetonu, směs z vodného roztoku dispergátoru, IPDA a triethylaminu se vkape do acetonového roztoku NCO-prepolymeru o teplotě asi 45 °C. Potom se ještě domíchává 1 hodinu při teplotě 45 °C a disperguje se vodou. Po oddestilování acetonu (45 °C/ 10 kPa) se získá mléčně modrá disperze s obsahem pevné látky asi 40 % a viskozitou (23 °C) asi 900 mPas.

Disperze má jako povlak na kůži dobrou odolnost proti lámání, obzvláště při lámání za studena (více jak 10 000 při -10 °C a -30 °C).

P ř í k l a d 3

Násada :

170,0 g	(2 val)	isoforondiamin
72,0 g	(1,0 mol)	kyselina akrylová
358,0 g		isopropanol
600,0 g	(2 val NH/NH ₂)	roztok dispergátoru
		Obsah pevné látky: vypočteno asi 40 %
		1 kyselinový ekvivalent: vy- počteno 600 g

Provedení :

Předloží se isoforondiamin a isopropanol a zahřeje se na teplotu 40 °C. K této směsi se za míchání přikape kyselina akrylová, přičemž lze pozorovat lehké zahřívání. Po přidání kyseliny akrylové se domíchává 2 hodiny při teplotě 45 °C. Získá se bezbarvý roztok dispergátoru hotový k použití s ekvivalentem NH/NH₂ 300 g a kyselinovým ekvivalentem 600 g.

P ř í k l a d 4

Na rozdíl od příkladu 1 se zde provádí 10% neutralizace karboxylových skupin pomocí KOH.

Násada :

85,0 g	(1 val NH ₂)	isoforondiamin
36,0 g	(0,5 mol)	kyselina akrylová

282,2 g		vody
2,8 g	(0,05 mol)	hydroxidu draselného
406,0 g	(1 val NH/NH ₂)	roztok dispergátoru
		Obsah pevné látky: vypočteno
		asi 30,1 %
		1 kyselinový ekvivalent: 902 g

Provedení :

Postupuje se stejně, jako se popisuje v příkladu 1 a po ukončené reakci se vmíchá uvedené množství pevného hydroxidu draselného. Získá se čirý, bezbarvý roztok dispergátoru (asi 30%), který již obsahuje 10 % ekvivalentu zbývajících solných skupin a ještě 90 % ekvivalentu nezneutralizovaných karboxylových skupin. Ekvivalentní hmotnost, vztažená na vestavitelné NH- případně NH₂-skupiny činí 406.

P ř í k l a d 5 (příklad použití)

V tomto příkladu se provádí neutralizace dispergátoru na 30 % ekvivalentu pomocí 4,4 -diamino-dicyklohexylmethanu, který se vestaví při vytvrzování (teplo) vrstvy. Povlak má potom zbývající hydrofilizaci pouze 10 % ekvivalentu na KOH.

Násada :

49,5 g	(0,022 val)	monofunkčního ethylenoxid-propylenoxid-polyetheru s OH- číslem 25
80,0 g	(0,080 val)	polypropylenglykolu s OH-

		číslem 56
110,0 g	(0,110 val)	polykarbonátu na bázi 1,6-dihydroxyhexanu s OH-číslem 56
110,0 g	(0,110 val)	propylenoxid-polyetheru startovaného na trimethylolpropan s OH-číslem 56
76,5 g	(0,612 g)	4,4 -diisokyanáto-difenylmethanu
12,8 g	(0,14 val)	butanonoximu
60,9 g	(0,15 val)	dispergátor podle příkladu 4
14,7 g	(0,14 val)	4,4 -diamino-dicyklohexylmethanu
533,57 g		vody
1047,35		disperze
		obsah pevné látky : 45 %
		viskozita (23°C) asi 500 mPas

Provedení :

Výše uvedené polyoly se odvodňují při teplotě 100 °C a tlaku 2 kPa a ochladí se na asi 60 °C. Potom se za míchání najednou přidá celé množství čistého MDI, pomalu se vyhřeje na teplotu 70 °C a nechá se při této teplotě reagovat po dobu asi 3 hodiny, dokud obsah NCO- neklesne asi na 2,75 %, vypočteno je 2,86 %. Zředí se 500 ml acetonu a teplota násady se upraví na asi 40 °C a provede se kontrolní měření NCO-. Nalezený obsah NCO- činí asi 1,2 %, vypočteno je 1,3 %. Potom se přidá butanonoxim, míchá se asi 20 minut při teplotě 40 °C a zjistí se obsah NCO- asi 0,58 %, vypoč-

teno je 0,67 %. Následně se podle příkladu přidá roztok dispergátoru a domíchává se ještě asi 30 minut při teplotě 40 °C, dokud již není prokazatelný obsah NCO-. Potom se vmíchá diamin a po asi 15 minutách se disperguje vodou. Po oddestilování acetonu (45 °C/ 10 kPa) se získá mléčně modrá disperze s obsahem pevné látky 45 % a viskozitou při 23 °C asi 500 mPas. Disperze je přes potenciálně reaktivní charakter stabilní při skladování.

Vlastnosti povlaků z výše uvedených disperzí

Disperze se po stanoveném sušicím programu (asi 1 minuta při 80 °C, asi 1 minuta při 120 °C a asi 1 minuta při 140 °C) zpracuje na film případně se použije k lepení PVC s polyamidem.

Vlastnosti filmu :

Modul 100 %	2,3 MPa
Pevnost v tahu za sucha	11,0 MPa
Protažení za sucha	490 %
Pevnost v tahu za mokra	8,8 MPa
Protažení za mokra	510 %
Objemové botnění EE	502 %
Objemové botnění voda	33 %
Síla filmu	70 g/m ²

Přilnavost na polymid

za sucha	(N/2,5 cm)	34
za mokra	(N/2,5 cm)	18

Ing. JUDr. Václav J. J. J.
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Hydrofilizační prostředky vyrobené Michaelovou adicí 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyklohexanu s 1 až 2 moly α, β -nenasycené karboxylové kyseliny a případně následnou neutralizací hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a/nebo aminy a/nebo amoniakem v množství, které odpovídá až ekvivalentu skupin -COOH.
2. Použití hydrof^{il}obizačních prostředků podle nároku 1 k výrobě PUR-disperzí.
3. Použití hydrof^{il}obizačních prostředků podle nároku 1 k výrobě prostředků pro vytváření povlaků.
4. Použití hydrof^{il}obizačních prostředků k vytváření povlaků na kůži, textiliích a plechu.