

Область техники

Данное изобретение относится к синтезу из полиэтилентерефталата (PET), такого как первичный PET, вторичный PET, утилизированный PET или исходное сырье, новых диспергируемых или эмульгируемых в воде полиэфирных смол, обладающих улучшенной гидрофобностью или неполярными характеристиками. Настоящее изобретение относится также к смолам, обладающим великолепными гидрофобными свойствами, а также хорошей способностью ориентировать гидрофобные группы в направлении от основы, на которую наносят покрытие, и большими краевыми углами капель воды на поверхности с покрытием. Вышеуказанные характеристики сообщают пленке, образуемой этими дисперсиями или эмульсиями, улучшенные водоотталкивающие свойства, при этом указанную пленку можно повторно диспергировать или эмульгировать. Такие смолы можно использовать для многих целей в бумажной, текстильной, лакокрасочной, строительной и других отраслях промышленности.

Предпосылки изобретения и описание известного уровня техники

Несколько патентов относятся к синтезу водорастворимых, диспергируемых и эмульгируемых в воде полиэфирных смол. Например, Альтенберг в патенте США № 4604410 описывает способ получения этерифицированных ароматических полиолов путем обработки отходов полиалкилентерефталата низкомолекулярным полигидроксисоединением, содержащим 3-8 гидроксильных групп. Полученный промежуточный продукт алкоксилируют 1-4 молями этиленоксида и/или пропиленоксида. Конечный продукт пригоден для получения пенополиуретана и пенополиизоцианурата.

Сперенца и др., патент США № 4485196, описывают взаимодействие вторичного полиэтилентерефталата с алкиленоксидом, таким как пропиленоксид. Этот продукт можно использовать для получения твердой пены.

Другие способы взаимодействия отходов полиалкилентерефталата с гликолями или полиолами предложены Свободой и др. в патенте США № 4048104 и Альтенбергом и др., патент США № 4701477. В предыдущем изобретении заявителя (патент США № 4977191, выданном Салсману) описывается водорастворимая или диспергируемая в воде полиэфирная смола, пригодная для пропитки текстильного материала. Эта полиэфирная смола содержит продукт реакции 20-50 вес.% утилизированного политефталата, 10-40 вес.%, по крайней мере, одного гликоля к 5-25 вес.%, по крайней мере, одного оксиалкилированного полиола. Предпочтительные композиции содержат также 20-50 вес.% изофталевой кислоты. Другая водорастворимая или диспергируемая в воде смола содержит продукт реакции 20-50 вес.% утилизированного политефталата, 10-50 вес.%, по крайней мере,

одного гликоля и 20-50 вес.% изофталевой кислоты.

В патенте США № 5252615, выданном Рао и др., описываются композиции для покрытия, получаемые алкоголизом полиэтилентерефталата (PET). PET наиболее предпочтительно рециркулируют или регенерируют из пластиковых изделий.

Дейл и др. в патенте США № 4104222 описывают способ получения дисперсии линейных полиэфирных смол путем смешивания линейной полиэфирной смолы с поверхностно-активным веществом аддитивного типа на основе высшего спирта и этиленоксида, плавления смеси и диспергирования полученного расплава в водном растворе щелочи. Эти продукты используют в качестве кроющих и пропиточных веществ и веществ для покрытий.

Способы применения сополимеров, содержащих звенья терефталевой кислоты и звенья, полученные из алкилен- и полиоксипропиленгликолей для обработки волокон и тканей, описаны Хайесом (Hayes, патент США № 3939230), Николом и др. (Nicol et al., патент США № 3962152), Вада и др., (Wada et al., патент США № 4027346), Николом (Nicol, патент США № 4125370) и Бауэром (Bauer, патент США № 4370143).

Маршалл и др. в патенте США № 3814627 описывают способ нанесения сложного эфира на основе полиэтиленгликоля на полиэфирную пряжу.

В другом нашем патенте США № 5281630 (Salsman) мы описываем композиции на основе сульфированной водорастворимой или диспергируемой в воде полиэфирной смолы, полученные путем обработки продукта гликолиза полиэфира альфа-, бета-этиленненасыщенной дикарбоновой кислотой и затем сульфитом.

В следующих патентах США описываются полиэфирные смолы, содержащие остатки жирных кислот: №№ 4080316, 4179420, 4181638, 4413116, 4497933, 4517334, 4540751, 4555564, 4686275, 5075417 и 5530059. Ни в одном из вышеуказанных патентов не описываются смолы по настоящему изобретению, которые обладают великолепной гидрофобностью и большими краевыми углами при нанесении капли воды на поверхности, покрытые такими смолами.

Смолы, описываемые в вышеуказанных ссылках на известный уровень техники, используют для обработки текстильных изделий, в качестве покрытий и клеев. Однако все эти смолы являются достаточно полярными, что ограничивает их применение усилителями адгезии или покрытиями, где водостойкость не является главным критерием и достигается введением других добавок. При описании этих полиэфирных смол не указывается на наличие у них водоотталкивающих свойств.

В некоторых случаях используют большие количества масел, являющихся жирными кисло-

тами, чтобы сделать полиэфирные смолы сшиваемыми и термоотверждаемыми. Это направление получило название "алкидной" химии. На стадии сушки происходит образование поперечных связей между цепями, и нанесенное покрытие становится нерастворимым.

До настоящего времени автору данного изобретения не было известно о том, чтобы диспергируемые или эмульгируемые в воде полиэфирные смолы, применяемые в этой области, содержали достаточное количество неполярных групп, сообщающих гидрофобный характер или свойства основе, на которую нанесены эти дисперсии, и/или сохраняли при этом способность повторно диспергироваться в воде.

Главная проблема при использовании большинства неполярных веществ, имеющих реакционноспособные участки конденсации, состоит в том, что эти вещества имеют только один реакционноспособный участок. (Например, стеариновая кислота, олеиновая кислота, пальмитиновая кислота, бегеновая кислота и т.д. Их скорее всего выделяют из натуральных триглицеридов, таких как растительные и животные жиры и масла). Это значит, что при осуществлении реакции конденсации полиэфира они обрывают цепь полимера, и их количества, которые можно использовать, сильно ограничены, так как чем больше количество указанного вещества, тем меньше молекулярная масса смолы. В алкидной химии используют такие преимущества, как ненасыщенность масел и возможность образования поперечных связей. Однако реакция, осуществляемая по ненасыщенной группе, не позволяет выявить достаточное число участков модифицированной маслом цепи чтобы сообщить гидрофобные и водоотталкивающие свойств покрытиям, полученным алкидной химией.

Смолы, описываемые в этом изобретении, позволяют решить проблему, связанную с обрывом цепи, благодаря использованию сильно модифицированной главной цепи полиэфира. Таким образом можно получить полиэфирные смолы, содержащие 30% или больше монофункциональных мономеров, таких как стеариновая кислота, что дает значительно улучшенную неполярную структуру. Затем при помощи реакций, описанных в наших предыдущих патентах, эти смолы можно превратить в водные дисперсии или эмульсии. Благодаря наличию большого количества гидрофобных или неполярных функциональных групп эти смолы нельзя считать водорастворимыми в отличие от некоторых ранее известных сульфированных смол. Когда эти дисперсии или эмульсии наносят на большинство основ и сушат, происходит ориентация гидрофобных участков цепи, и поверхность основы становится водоотталкивающей, причем степень гидрофобности соответствует толщине и насыщенности первоначального покрытия. Водоотталкивающие свойства можно

продемонстрировать большим краевым углом капли дистиллированной воды, нанесенной на эту основу. Такой большой краевой угол не был отмечен у ранее известных диспергируемых в воде смол.

В ссылках на известный уровень техники не упоминается о новых диспергируемых в воде и полиэфирных смолах по настоящему изобретению, которые получают из полиэтилентерефталата и которые обладают хорошими водоотталкивающими свойствами, о чем свидетельствуют большие краевые углы.

Цели изобретения

Главной целью данного изобретения являются композиции на основе водорастворимых или диспергируемых в воде полиэфирных смол, обладающие улучшенной гидрофобностью.

Другой целью этого изобретения являются композиции на основе водорастворимых или диспергируемых в воде полиэфирных смол, обладающие улучшенной гидрофобностью и неполярными характеристиками.

Еще одной целью этого изобретения являются композиции на основе водорастворимых или диспергируемых в воде полиэфирных смол, обладающие улучшенными водоотталкивающими свойствами.

Еще одной целью этого изобретения являются композиции на основе водорастворимых или диспергируемых в воде полиэфирных смол, обладающие улучшенными масло- и водоотталкивающими свойствами.

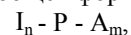
Дополнительной целью этого изобретения является использование утилизированного полиэфирного материала для производства полиэфирных смол, обладающих улучшенной гидрофобностью и неполярными характеристиками.

Еще одной целью этого изобретения является использование композиций на основе диспергируемых в воде полиэфирных смол в качестве покрытий для волокна, бумаги или ткани.

Еще одной целью этого изобретения является получение композиций для покрытий на основе водорастворимых или диспергируемых в воде полиэфирных смол, обладающих улучшенными масло- и водоотталкивающими свойствами.

Краткое изложение существа изобретения

Настоящее изобретение относится к диспергируемым в воде и повторно диспергируемым гидрофобным полиэфирным смолам, получаемым обычно из РЕТ, в частности из вторичного РЕТ, которые обладают улучшенной гидрофобностью или неполярными характеристиками. Настоящее изобретение относится к полиэфирным смолам общей формулы



где I - ионная группа;

n = 1-3 и означает количество ионных групп;

P является главной цепью полиэфира;

А - алифатическая группа;
 $m = 3-8$ и означает количество алифатических групп.

Ионные группы I, которые обеспечивают диспергируемость в воде, обычно получают из группы карбоновой кислоты, которую вводят в смолу с помощью поликислотных мономеров. Количество ионных мономеров в смоле составляет от 1 до 20 вес.%, предпочтительно 5-10 вес.%.

Главная цепь полимера Р состоит из полиэфирных групп. Это может быть полиэфир с линейной или разветвленной цепью, полученный с использованием поликислот и многоатомных спиртов. Предпочтительным способом получения главной цепи является использование полиэфира из вторичного сырья. Количество ингредиентов в главной цепи полиэфира составляет 30-80 вес.% от общего веса смолы, предпочтительно 50-60 вес.%.

Алифатические группы А состоят из жирных кислот или их триглицеридов с 6-24 атомами углерода в прямой или разветвленной цепи. Алифатическая часть может составлять 10-60 вес.%, предпочтительно 20-40 вес.%.

Диспергируемые в воде и гидрофобные полиэфирные смолы по настоящему изобретению обладают великолепными водоотталкивающими свойствами, о чем свидетельствуют измерения краевых углов при использовании этих смол в качестве покрытий. Краевые углы, имеющие место при нанесении покрытия из этих смол на бумагу, равны порядка 98 или больше.

Настоящее изобретение относится также к диспергируемой в воде и гидрофобной полиэфирной смоле, содержащей продукт реакции 30-70 вес.% полitereфталата; 5-40 вес.% гидроксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две функциональные гидроксильные группы; 1-20 вес.% карбоксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две функциональные карбоксильные группы, и 10-60 вес.% соединения, выбираемого из группы, включающей жирную кислоту или ее триглицериды с C_6-C_{24} прямой или разветвленной цепью, причем указанная смола далее отличается тем, что гидроксифункциональное соединение, присутствует в количестве 1-3 эквивалентов гидрофобной части.

Настоящее изобретение относится также к таким основам, как бумага, картон, упаковки для пищевых продуктов, ткани, бетон и тому подобные, на которые нанесено покрытие из полиэфирной смолы, содержащей продукт реакции 30-70 вес.% полitereфталата, 5-40 вес.% гидроксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две функциональные гидроксильные группы; 1-20 вес.% карбоксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две функциональные карбоксильные группы, и 10-60 вес.% соединения, выбираемого из группы, включающей жирную кислоту или ее триглицериды с C_6-C_{24} прямой или разветвленной цепью, причем указанная смола далее отличается тем, что гидроксифункциональное соединение, присутствует в количестве 1-3 эквивалентов гидрофобной части.

сильные группы, и 10-60 вес.% гидрофобного соединения, выбираемого из группы, включающей жирную кислоту или ее триглицериды с C_6-C_{24} прямой или разветвленной цепью.

Настоящее изобретение относится также к готовому изделию, имеющему основу, на которую нанесено покрытие из диспергируемой в воде и гидрофобной полиэфирной композиции, содержащей продукт реакции 40-60 вес.% полиэтилентерефталата, 1-10 вес.% неопентилгликоля, 5-10% пентаэритрита; 3-15 вес.% тримеллитовой кислоты или тримеллитового ангидрида и 10-45 вес.% стеариновой кислоты.

Данное изобретение относится также к композиции для покрытий на основе водоотталкивающей полиэфирной смолы, включающей продукт реакции 30-70 вес.% полitereфталата; 5-40 вес.% гидроксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две функциональные гидроксильные группы; 1-20 вес.% соединения, имеющего, по крайней мере, две функциональные карбоксильные группы, и 10-60 вес.% гидрофобного соединения, выбираемого из группы, включающей жирную кислоту с C_6-C_{24} прямой или разветвленной цепью или ее триглицериды.

Другой отличительной особенностью данного изобретения является композиция для покрытий на основе водоотталкивающей полиэфирной смолы, включающая продукт реакции 40-60 вес.% полиэтилентерефталата; 1-10 вес.% неопентилгликоля; 5-10% пентаэритрита; 3-15 вес.% тримеллитовой кислоты или тримеллитового ангидрида и 10-45 вес.% стеариновой кислоты.

Данное изобретение относится также к способу сообщения водоотталкивающих свойств основам, выбираемым из группы, включающей волокно и кожу, включающий нанесение на указанные основы композиции, содержащей продукт реакции 30-70 вес.% полitereфталата; 5-40 вес.% соединения, имеющего, по крайней мере, две функциональные гидроксильные группы; 1-20 вес.% карбоксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две функциональные карбоксильные группы, и 10-60 вес.% гидрофобного соединения, выбираемого из группы, включающей жирную кислоту C_6-C_{24} прямой или разветвленной цепью или ее триглицериды.

Данное изобретение относится также к полиэфирным смолам, которые могут быть получены с содержанием 30% или больше монофункциональных мономеров, таких как стеариновая кислота для обеспечения улучшенной неполярной структуры.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

Цели и многие преимущества настоящего изобретения станут более понятными из нижеследующего подробного описания.

Новые диспергируемые в воде смолы по настоящему изобретению можно выразить следующей формулой



где I - ионная группа;

n = 1-3 и означает количество ионных групп;

P является полиэфиром;

A - алифатическая группа;

m = 3-8 и означает количество алифатических групп.

Ниже указаны четыре необходимых требования, предъявляемых к химической структуре полиэфиров по настоящему изобретению.

1. Наличие главной цепи полиэфира.

2. Наличие многофункционального гликоля в главной цепи, обеспечивающего получение дополнительных функциональных гидроксильных групп в количестве 1-3 эквивалентов группы 3.

3. Наличие гидрофобной части, которая является насыщенной жирной кислотой, но не ограничивается ею. Эта часть составляет 1/3-2/3 эквивалента компонента 2 и должна присутствовать в количестве 10-50 вес.%, предпочтительно 15-40 вес.% в зависимости от требуемых водоотталкивающих свойств.

4. Наличие ионной части в главной цепи или в конце цепи в количестве 5-20 вес.%, предпочтительно 10-15 вес.%. Эту часть при необходимости можно нейтрализовать основанием, чтобы сообщить смоле диспергируемость в воде.

Ниже приведены физические свойства, которые делают смолы по настоящему изобретению уникальными.

1. Гидрофобный характер.

2. Способность этих смол ориентировать гидрофобные группы в направлении от основы, на которую они нанесены.

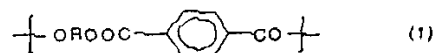
3. Наличие гидрофобной ориентации, подтверждаемое большими краевыми углами капли воды на покрытой поверхности.

Диспергируемые в воде и гидрофобные полиэфирные композиции по данному изобретению сообщают желаемые водо- и маслоотталкивающие свойства основам, обработанным такими композициями, не ухудшая другие свойства основы, такие как мягкость на ощупь (или ощущение мягкости). Композицию по настоящему изобретению можно использовать для сообщения водо- и маслоотталкивающих свойств волокнистым основам, таким как ткани, бумага, нетканые изделия или кожа, и другим основам, таким как пластик, дерево, металлы, стекло, камень и бетон.

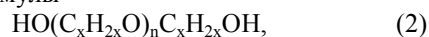
Диспергируемые в воде смолы по настоящему изобретению синтезируют поликонденсацией, используя для получения полиэфиров первичный или вторичный ПЕТ, либо смесь поликислоты и многоатомного спирта [многофункциональные кислоты или спирты] наряду с

алифатическими кислотами, гидрированными или негидрированными животными или растительными триглицеридами.

Водорастворимые или диспергируемые в воде смолы получают из утилизированных изделий из политерефталатов, включая бутылки, листовые материалы, отходы текстильной промышленности и тому подобные. Утилизированные терефталатные пластики можно приобрести у сборщиков вторичного сырья; к ним относятся материалы, которые определяются как "PET утиль", но не ограничиваются ими. Утилизированный терефталат имеет формулу звена



где R означает остаток алифатического или циклоалифатического гликоля, имеющего 2-10 атомов углерода, или окисленного гликоля формулы



где x = 2-4, и n = 1-10.

Утилизированный политерефталат предпочтительно является полиалкилентерефталатом, таким как полиэтилентерефталат и полибутилентерефталат, полициклогександиметанолтерефталат или их смеси. Другими приемлемыми полиэфирными полимерами, которые можно использовать при осуществлении настоящего изобретения, являются поли-1,2- и поли-1,3-пропилентерефталат и полиэтиленнафтанат. Вполне понятно, что в целях экономии предпочтительно использовать утилизированный терефталат. Однако использование первичных терефталатных смол также входит в объем описания изобретения и прилагаемой формулы изобретения.

Ионная группа I_n, сообщающая смоле диспергируемость в воде, может быть карбоновой кислотой, которую вводят в смолу с помощью поликислотных мономеров, таких как группы тримеллитового ангидрида, тримеллитовой кислоты, малеинового ангидрида или сульфонатные группы, которые получают из таких мономеров, как диметил-5-сульфоизофталат (DMSIP или диметил-5-сульфо-1,3-бензолдикарбоксилат), сульфоизофталатэтиленгликоль (SIPEG или дигидрокси-этил-5-сульфо-1,3-бензолдикарбоксилат), или из сульфированных алкенилненасыщенных концевых групп, описанных в патенте № 5281630, выданном Салсману. Поликислоту предпочтительно выбирают из группы, включающей изофталевую кислоту терефталевую кислоту, фталевый ангидрид (кислоту), адипиновую кислоту и т.д. Другими предпочтительными поликислотами являются фталевый ангидрид (кислота), изофталевая и терефталевая кислоты, адипиновая кислота, фумаровая смола, 2,6-нафталиндикарбоновая кислота и глутаровая кислота, но не ограничиваются ими. При осуществлении настоящего изобретения можно использовать смеси вышеуказанных кислот и

ангидридов. Количество ионных мономеров в смоле составляет от 1 до 20%, предпочтительно 5-10%.

Главная цепь полимера состоит из полиэфирных групп. Можно использовать любой полиэфир с линейной или разветвленной цепью, полученный с помощью поликислот и многоатомных спиртов. Предпочтительным способом формирования главной цепи является использование полиэфира из вторичного сырья. Количество ингредиентов в главной цепи полиэфира составляет 30-80% от общего веса смолы, наиболее предпочтительно 50-60%. Такую главную цепь обычно получают в результате взаимодействия полиэтилентерефталата, такого как утилизированный полиэтилентерефталат, с гидроксифункциональным соединением, содержащим, по крайней мере, две функциональные гидроксильные группы. Гидроксифункциональное соединение, имеющее, по крайней мере, две функциональные гидроксильные группы, выбирают из группы, включающей этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, циклогександиметанол, пропиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,2-бутиленгликоль, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, неопентилгликоль, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, глицерин, триметилолпропан, триметилолэтан, пентаэритрит, эритрит или моносахарид. В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения другими гидроксильными соединениями, имеющими, по крайней мере, две гидроксильные группы, являются производные глицерина, триметилолпропана, триметилолэтана, пентаэритрита, эритрита или моносахарида, оксиалкилированные 5-30 молями этиленоксида, пропиленоксида или их смесью в расчете на одну гидроксильную группу гидроксифункционального соединения.

Алифатические группы получают из жирных кислот, имеющих в цепи 6-24 атома углерода, таких как стеариновая, олеиновая, пальмитиновая, лауриновая, линолевая, линоленовая, бегеновая кислота или их смесей или их триглицеридов.

Эти кислоты получают из гидрированного или негидрированного животного жира или растительного масла, такого как говяжий жир, лярд, кукурузное масло, соевое масло и т.д. При использовании сильно ненасыщенных жирных кислот или триглицеридов необходимо следить за тем, чтобы не произошло образования поперечных связей по ненасыщенной группе. Алифатическая часть может составлять 10-50%, предпочтительно 20-40%.

Ниже приведены два основных способа получения этих смол.

Способ получения 1.

(1) Алифатические кислоты или сложные эфиры + многофункциональный гликоль → этерификация или переэтерификация = гидрофобный гликоль.

(2) Гидрофобный гликоль + PET (или двухосновная кислота с двухосновным спиртом) → этерификация или переэтерификация = гидрофобный полиэфир.

(3) Гидрофобный полиэфир + ионный мономер → этерификация или переэтерификация = диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола.

Способ получения 2.

(1) Двухосновная кислота или PET + многофункциональный гликоль → этерификация или переэтерификация = графт-полиэфир с гидроксильными группами в самой цепи и/или в виде концевых групп.

(2) Графт-полиэфир + алифатические кислоты или сложные эфиры → этерификация или переэтерификация = гидрофобная полиэфирная смола.

(3) Гидрофобный полиэфир + ионный мономер → этерификация или переэтерификация = диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола.

Способ получения смолы по настоящему изобретению состоит из следующих стадий.

1. Введение одной или нескольких непolarных групп, которые выбирают из таких веществ, как жирные кислоты типа стеариновой кислоты, бегеновой кислоты, пальмитиновой кислоты, лауриновой кислоты, олеиновой кислоты, линолевой кислоты и т.д.; триглицериды животного или растительного происхождения типа говяжьего жира, кукурузного масла, соевого масла, арахисового масла, сафлорового масла, их гидрированных разновидностей и т.д.; реакционноспособные силиконы, продукты парафины или минеральные масла, гидрофобные уретаны и т.д. Эта группа должна присутствовать в количестве 10-50%.

2. Введение этерификацией или переэтерификацией одного или нескольких многофункциональных гидроксильных компонентов, таких как пентаэритрит, сорбит, глицерин и т.д., в количестве 1-3 реакционноспособных эквивалентов компонентов группы 1, но не ограничиваясь ими.

3. Этерификация или переэтерификация ингредиентов, аналогичных применяемым для получения полиэфирных полимеров. Эти ингредиенты выбирают из полиэтилентерефталата или аналогичных терефталатов и/или бифункциональных кислот, таких как терефталевая кислота, изофталевая кислота, фталевая кислота или ангидрид в сочетании с бифункциональными спиртами, такими как этиленгликоль, диэтиленгликоль, неопентилгликоль, пропиленгликоль и т.д.

4. Введение одной или нескольких ионных групп, необходимых для диспергирования смолы в воде. Примерами этих групп являются тримеллитовый ангидрид, малеиновый ангид-

рид, сульфосукцинат, сульфированная изофталевая кислота или ее сложные эфиры и т.д.

5. Диспергирование смолы в воде, содержащей при необходимости требуемое количество основания для нейтрализации кислотных групп в боковой цепи.

При осуществлении способа по настоящему изобретению стадии 1-3 можно выполнять в любом порядке, но предпочтительный порядок их выполнения аналогичен вышеуказанному.

Полиэфирные смолы обычно и предпочтительно получают с использованием катализатора переэтерификации. Эти катализаторы являются карбоксилатами металлов и хорошо известны металлорганическими соединениями, в частности соединениями олова или титана. К предпочтительным катализаторам относятся ацетат марганца, ацетат натрия, ацетат цинка, ацетат кобальта или ацетат кальция, тетраалкилтитанаты, в которых алкил имеет до 8 атомов углерода, а также алкилолованная кислота или оксиди диалкилолова, такие как монобутилолованная кислота или оксид диалкилолова. Предпочтительными катализаторами являются монобутилолованная кислота и тетрапропили тетрабутилтитанат или их смеси.

Полученные смолистые продукты обычно поглощают относительно концентрированными водными растворами гидроксидов или карбонатов щелочного металла или аммония. Требуемую концентрацию можно определить обычным экспериментированием. Однако если предполагается доставка концентрированных водных растворов к месту использования, предпочтительно получают высоко концентрированные растворы. В объем данного изобретения входит получение исходных растворов или дисперсий, содержащих 20-30% или больше твердых веществ смолы.

Смолы по настоящему изобретению обычно имеют среднюю молекулярную массу в интервале от 3000 до 50000. Предпочтительные смолы обычно имеют молекулярную массу от около 4000 до около 8000. Выбор оптимальной молекулярной массы, несомненно, зависит от предполагаемого конечного применения. Среднюю молекулярную массу смол обычно определяют гель-проникающей хроматографией (GPC), измерением вязкости или другими методами, которые хорошо известны в области химии полимеров.

Примеры

Нижеследующие примеры приведены в целях более подробной иллюстрации данного изобретения. Они служат только для иллюстрации изобретения и никоим образом не ограничивают объем настоящего изобретения. За исключением особо оговоренных случаев все части, отношения, проценты и т.д. в примерах и в остальной части описания изобретения выражены в вес. %.

Во всех примерах реакции осуществляют в 1000 мл четырехгорлой колбе, пригодной для высокотемпературного нагревания. Эта колба оснащена холодильником, впускным отверстием для азота, термометром и мешалкой. Химические вещества и их отношения указаны в таблицах, приведенных в начале нижеследующих примеров.

Пример 1.

Ингредиенты	вес. %	г
Вторичный ПЕТ	56,29	598,8
Пентаэритрит	6,71	71,4
Неопентилгликоль	2,6	27,7
Тетрапропилтитанат (ТРТ)	0,08	0,8
Стеариновая кислота	28,24	300,4
Монобутилолованная кислота	0,08	0,9
Тримеллитовый ангидрид	6	63,8

В реактор вводят ПЕТ, пентаэритрит, неопентилгликоль и ТРТ и нагревают до температуры 200-270°C в атмосфере азота. Реакцию переэтерификации осуществляют в течение 30-180 мин и ее ход контролируют по образованию прозрачной гранулы. Затем добавляют стеариновую кислоту и монобутилолованную кислоту и осуществляют взаимодействие до достижения кислотного числа менее 10. Добавляют тримеллитовый ангидрид и продолжают реакцию при температуре 160-180°C в течение 30 мин. Реакция продолжается в общей сложности 5-12 ч. Полученную смолу диспергируют в разбавленном растворе аммиака. Количество используемого гидроксида аммония зависит от конечного значения pH диспергированной смолы. При осуществлении этого способа получают белую дисперсию или эмульсию смолы.

Нанося этот раствор в виде покрытия на бумагу или картон с глиной или без нее, с красителем или без него, получают бумагу или картон с глянцевой и водоотталкивающей поверхностью. При этом увеличивается прочность бумаги или картона, покрытого этой композицией. Когда бумагу или картон с покрытием превращают в пульпу (при интенсивном перемешивании) в разбавленном растворе гидроксида натрия при комнатной температуре или выше, смола удаляется с поверхности бумаги и повторно диспергируется, а из бумаги получают хорошую пульпу.

Пример 2.

Ингредиенты	вес. %	г
Вторичный ПЕТ	56,29	598,8
Пентаэритрит	6,71	71,4
Неопентилгликоль	2,6	27,7
Тетрапропилтитанат (ТРТ)	0,08	0,8
Олеиновая кислота/стеариновая кислота	28,24	300,4
Монобутилолованная кислота	0,08	0,9
Малеиновый ангидрид	6,00	63,8

В реактор вводят PET, пентаэритрит, неопентилгликоль и ТРТ и нагревают до температуры 200-270°C в атмосфере азота. Реакцию осуществляют в течение 30-180 мин и ее ход контролируют по образованию прозрачной гранулы. Затем добавляют стеариновую кислоту и монобутилоловянную кислоту и полученную смесь этерифицируют до достижения кислотного числа менее 10. Добавляют малеиновый ангидрид и продолжают реакцию при температуре 150-180°C в течение 15 мин. Реакция продолжается в общей сложности 5-12 ч. Полученную смолу выливают в раствор сульфита натрия, в котором сульфит натрия находится в таком же или несколько меньшем молярном отношении, чем малеиновый ангидрид. При помощи этого способа получают белую дисперсию или эмульсию смолы. Диспергируемую в воде смолу наносят в виде покрытия на бумагу и картон с получением результатов аналогично примеру 1.

Пример 3.

Ниже приведена композиция, содержащая триглицерид

Ингредиенты	вес. %	г
Вторичный PET	48,80	480
Пентаэритритол	6,83	67,17
Неопентилгликоль (NPG)	2,65	26,04
Тетрапропилтитанат (TRT)	0,08	0,8
Гидрированный говяжий жир	24,98	245,7
Монобутилоловянная кислота	0,08	0,8
Тримеллитовый ангидрид или малеиновый ангидрид	9,83	96,67
Изофталевая кислота	6,76	66,45

Триглицериды гидрированного говяжьего жира сначала подвергают взаимодействию с пентаэритритом при температуре 180-270°C, после чего в реактор добавляют PET, NPG и ТРТ и переэтерифицируют насыщенным спиртом триглицеридом. Затем для увеличения молекулярной массы смолы добавляют изофталевую кислоту или фталевую кислоту. И наконец, в реакционную смесь вводят тримеллитовый ангидрид или малеиновый ангидрид для получения нейтрализованной концевой группы. В этой композиции можно использовать другие многоатомные спирты и поликислоты. Полученную смолу разводят в растворе сульфита аммония или натрия при температуре 50-90°C. Конечная диспергируемая в воде смола является устойчивой эмульсией. Поверхность бумаги или картона с покрытием из этой смолы характеризуется такими же водоотталкивающими свойствами, что и в предыдущих примерах. Картон легко снова превращается в пульпу, при этом значительно улучшаются такие характеристики бумаги с покрытием из этой смолы, как долговечность печати, прочность, глянец поверхности и тому подобные.

Пример 4.

В этом примере использованы такие же ингредиенты, что и в примере 3, за исключением того, что триглицериды гидрированного говяжьего жира заменены кукурузным или соевым маслом. В этом случае необходимо соблюдать осторожность, чтобы не допустить реакций образования поперечных связей. Свойства этой смолы аналогичны свойствам, описанным в примере 3, за исключением того, что наличие ненасыщенных групп в масле делает эту смолу менее твердой. Такое покрытие на бумаге или картоне имеет более глянцевую поверхность, чем при использовании триглицеридов гидрированного жира.

Пример 5.

Ниже приведена композиция, имеющая следующий состав

Ингредиенты	вес. %	г
Пентаэритрит (PE)	7,07	67,7
Неопентилгликоль	19,18	182,26
Диэтиленгликоль	3,35	31,84
Стеариновая кислота	24,98	245,7
Монобутилоловянная кислота	0,1	0,96
Тримеллитовый ангидрид (ТМА) или малеиновый ангидрид (МА)	10,17	96,67
Изофталевая кислота	34,27	325,64

В реактор вводят стеариновую кислоту, монобутилоловянную кислоту и пентаэритрит и подвергают взаимодействию при температуре 160-270°C до достижения кислотного числа менее 100. Затем в реактор добавляют изофталевую кислоту, неопентилгликоль и диэтиленгликоль и продолжают полимеризацию до кислотного числа менее 10. И наконец, при пониженной температуре добавляют ТМА или МА для контроля за ходом реакции. Полученную смолу диспергируют в растворе сульфита аммония или натрия аналогично предыдущим примерам. Дисперсия смолы представляет собой устойчивую эмульсию. Бумага или картон с покрытием из этой смолы обладают хорошими водоотталкивающими свойствами. Кроме того, такая бумага имеет более глянцевую поверхность.

Пример 6.

Аналогичные результаты получены при использовании такой же композиции, что и в примере 5, за исключением того, что изофталевая кислота заменена терефталевой кислотой.

Пример 7.

Аналогичные результаты получены при использовании такой же композиции, что и в примере 5, за исключением того, что изофталевая кислота заменена фталевой кислотой.

Пример 8.

Ниже приведена композиция, имеющая следующий состав:

Ингредиенты	вес. %	г
Пентаэритрит (PE)	7,07	67,7
Неопентилгликоль	19,18	182,26
Диэтиленгликоль	3,35	31,84
Стеариновая кислота	24,98	245,7
Монобутилоловянная кислота	0,1	0,96
Тримеллитовый ангидрид (ТМА) или малеиновый ангидрид (МА)	10,17	96,67
Фталевая кислота	34,27	325,64

В реактор вводят стеариновую кислоту, монобутилоловянную кислоту и пентаэритрит и подвергают взаимодействию при температуре 160-270°C до достижения кислотного числа менее 100. Затем в реактор добавляют фталевую кислоту, неопентилгликоль и диэтиленгликоль и продолжают полимеризацию до кислотного числа менее 10. И наконец, при пониженной температуре добавляют ТМА или МА для контроля за ходом реакции. Полученную смолу диспергируют в растворе сульфата аммония или натрия аналогично предыдущим примерам. Дисперсия смолы представляет собой устойчивую эмульсию. Бумага или картон с покрытием из этой смолы обладают хорошими водоотталкивающими свойствами. Кроме того, такая бумага имеет более глянецовую поверхность.

Пример 9.

Использована такая же композиция, что и в примере 5, за исключением того, что ТМА или МА заменяют DMSIP или SIPEG и осуществляют реакцию с использованием поликислоты или многоатомного спирта. В этом случае получают хорошо диспергируемую в воде смолу, которая обладает описанными выше свойствами.

Новые диспергируемые в воде и гидрофобные полиэфирные смолы по настоящему изобретению можно использовать для нанесения покрытия на такие целлюлозные или синтетические основы, как бумага. В частности, полиэфирные смолы находят применение в качестве покрытий в следующих отраслях промышленности.

1. Бумага.

Поскольку эти смолы содержат большое количество гидрофобных групп и обладают улучшенной способностью ориентировать эти гидрофобные группы в направлении от бумаги или картона, поверхность бумаги или картона с покрытием из этих смол характеризуется великолепными водоотталкивающими свойствами. Такие водоотталкивающие свойства позволяют получить поверхности с большими краевыми углами капли воды, чем у других смол, используемых в настоящее время. Поэтому эти смолы делают поверхность бумаги или картона водостойкой или водоотталкивающей при использовании в гораздо меньших концентрациях по сравнению с другими обычно применяемыми смолами. Кроме того, вышеописанные смолы

можно легко удалить с бумаги, картона или другой основы, промывая их водой, которую подщелачивают, добавляя гидроксид аммония, гидроксид натрия или другие обычно используемые щелочные добавки. Применение этих смол в бумажной и картонной промышленности дает тройную выгоду. Во-первых, на бумагу или картон наносят меньшее количество веществ, во-вторых, можно перерабатывать утилизированный полиэтилентерефталат (например, из бутылок) с получением упаковочных материалов и, в-третьих, все материалы с покрытием можно легко превратить в пульпу и следовательно снова переработать. Ниже приведены наиболее предпочтительные области применения указанных смол в качестве покрытия для бумаги.

А. Бумага или картон для упаковки пищевых продуктов.

Некоторые упаковки для пищевых продуктов (свежеприготовленные, замороженные продукты, обезвоженные продукты питания, молочные продукты и т.д.) должны иметь поверхность с хорошими гидрофобными свойствами, гарантирующими сохранность упаковки во влажных условиях. С этой целью помимо пластиковых упаковок обычно используют бумагу или картон с покрытием. Покрытие, нанесенное на эту бумагу или картон, обычно бывает очень гидрофобным. Смолы, широко применяемые для получения покрытий на бумаге или картоне, представляют собой смесь сополимеров полиэтилена и винилацетата (обычно обозначаемых аббревиатурой EVA по первым буквам этилена и винилацетата) в сочетании с парафином. Система покрытия этого типа дает гидрофобные покрытия, которые не растворимы в воде и поэтому плохо удаляются с бумаги или картона во время их повторного превращения в пульпу. Трудности, связанные с повторным превращением в пульпу, делают невозможной переработку этих бумажных изделий. Смолы по данному изобретению легко повторно диспергируются при использовании вышеописанных основных добавок.

Смолы, описанные в этом изобретении, получают из исходных материалов, которые считаются безопасными и нетоксичными. Этот факт наряду с большой потребностью в водоотталкивающих покрытиях в бумажной промышленности при изготовлении упаковок для пищевых продуктов и т.д. и дешевизной этих смол, которые можно получить из вторичного PET, делает эти смолы весьма желательными для нанесения покрытий на бумагу или картон, предназначенные для изготовления упаковок для пищевых продуктов.

В пищевой промышленности, занимающейся производством замороженных продуктов питания, бумажные коробки используют для хранения продуктов питания, предназначенных для быстрого приготовления в микроволновых

печах. Эти коробки должны быть влагостойкими в условиях замораживания и оттаивания, в которых их обычно используют. Описанные смолы, применение которых в соприкосновении с пищевыми продуктами одобрено Управлением по контролю за продуктами и лекарствами, являются идеальными веществами для защиты этих бумажных коробок.

В. Типографская бумага.

Типографская или журнальная бумага имеет покрытие, которое состоит из бутадиенстирольного каучукового латекса (SBR), поливинилацетатного латекса, канифоли и/или других веществ, таких как глина и крахмал. Это покрытие сообщает бумаге такие свойства, как гладкость поверхности, прочность, глянец, долговечность печати и водостойкость. Новые смолы, описываемые в этом патенте, можно также использовать для получения этих свойств при более низкой массе покрытия. Например, типографская бумага с покрытием только из этих смол обладает великолепными водоотталкивающими свойствами и долговечностью печати, а также более высокой прочностью и глянцем.

С. Бумага или картон для хранения или перевозки покупок.

Недостатком бумажных пакетов, используемых покупателями для переноски покупок и т.д. является то, что в мокром виде они становятся непрочными и легко рвутся. Чтобы решить эту проблему, нужно сделать эти пакеты водоотталкивающими или просто водостойкими. Письма, конверты и пакеты, доставляемые курьером, должны быть водостойкими, чтобы их содержимое не намокло во время отправки по почте или перевозки. Конверты или упаковочный картон, покрытые вышеуказанными смолами, обеспечивают хорошую защиту.

Д. Прокладочная бумага.

Покрытия на прокладочную бумагу наносят в тех случаях, когда какой-либо материал необходимо приклеить к ее поверхности, но так, чтобы не разорвать этот материал при отклеивании. В настоящее время для этой цели используют силиконы. Вышеописанные смолы можно также использовать с этой целью, так как гидрофобные свойства делают их идеально пригодными для применения в качестве антиадгезивов.

Е. Разные бумажные изделия.

Другими и бумажными изделиями, в которых можно успешно использовать недорогую водостойкую систему, являются картонные барабаны, переплеты книг и тетрадей, пакеты для попкорна, бумажные тарелки, бумажные чашки, бумажные плащи, например, одноразовая одежда, бумажные строительные материалы (обои, стеновые панели, накатина или опалубка), и любые другие бумажные изделия, предназначенные для использования на открытом воздухе, которые могут быть повреждены дождем, дождевой водой или высокой влажностью.

II. Текстильные материалы.

В текстильной промышленности существует потребность в водонепроницаемой или водостойкой отделке тканей. Используемые в настоящее время смолы являются дорогими и плохо наносятся на ткань. Вышеуказанные смолы могут найти применение в ряде отраслей текстильной промышленности. Эти смолы можно использовать для отделки волокна или нитей, одежды или предметов одежды, брезентов, плащей, нетканых материалов, тонких нейлоновых тканей, постельных принадлежностей и почтовых мешков, для повторного нанесения средств для водостойкой обработки обуви.

III. Древесина.

Изделия из дерева, в частности изделия, используемые на открытом воздухе, требуют защиты от дождя и непогоды. Вышеописанные смолы можно использовать для защиты изделий из дерева от воды. Некоторыми примерами изделий из дерева, на которые можно наносить описанные смолы, являются мебель, деревянные настилы, строительные пиломатериалы, фанера, древесина для опалубки, сайдинг для домов, телефонные столбы, кровельная черепица, внутренние стеновые панели, деревянная тара и ящики для перевозки и хранения, деревянные лодки или детали лодок.

IV. Бетон.

В некоторых областях применения на бетон после его отверждения желательно нанести герметизирующее или водостойкое покрытие. Такое покрытие увеличивает долговечность и срок службы поверхности бетона, а также способствует более эффективному отеканию дождевой воды. Для этой цели можно использовать вещества, описанные в этом изобретении. Некоторыми примерами таких применений являются путепроводы и мосты на дорогах, участки с интенсивным давлением, такие как трибуны на стадионах и т.д., открытые места на стадионе, подъездные пути, дорожное полотно и бетонные здания.

V. Краска.

В некоторых случаях желательно, чтобы краска (или защитное покрытие) обладала некоторой водостойкостью. Таким примером может служить разметка дорог, где вышеописанные смолы можно использовать вместо алкидных смол на основе растворителя и латекса общего назначения, применяемых в настоящее время, в случае латекса смолы по настоящему изобретению можно использовать в качестве добавок.

VI. Кожа.

Обработка изделий из кожи вышеуказанными смолами делает их водоотталкивающими. В этих случаях также желателен дополнительный глянец. Типичными изделиями из кожи являются туфли, дамские сумочки, пальто и перчатки.

VII. Чернила.

При производстве чернил смолы используют для сцепления чернил с основой. После высыхания они должны быть влаго- и износостойкими. Многие используемые в настоящее время смолы являются водорастворимыми. Вышеописанные смолы идеально подходят для применения в качестве смол или добавок для чернил, так как эти смолы очень хорошо приклеиваются, особенно к целлюлозе, и после высыхания становятся водостойкими.

VIII. Стекло.

Стекловолокно используют в качестве конструкционного материала для изготовления целого ряда изделий, таких как душевые кабины, лодки, раковины для кухонь и ванных комнат. Вышеописанные смолы можно вводить в композицию, чтобы усилить водоотталкивающие свойства этих изделий. Дисперсии по этому изобретению можно также использовать для обработки самого стекловолокна аналогично проклеиванию для достижения более высокой водоотталкивающей способности или большей растворимости смолы.

IX. Покрытия для металлов.

Металлические катушки обычно покрывают смолой, чтобы защитить их от ржавчины или окисления, вызываемых влагой в воздухе. Применяемые в настоящее время смолы растворяют в соответствующем растворителе. Вышеописанные смолы можно использовать в качестве замены для этих покрытий. Смолами по настоящему изобретению можно покрывать автомобили, желоба и бытовые приборы.

Количество композиции, наносимой на основу в соответствии с настоящим изобретением, выбирают с таким расчетом, чтобы сообщить поверхности основы хорошие или желаемые водо- и водоотталкивающие свойства, причем указанное количество обычно составляет от 0,01 до 10 вес.%, предпочтительно 0,05-5 вес.% в расчете на вес основы и полиэфир на обработанной основе. Количество, достаточное для сообщений желаемых водоотталкивающих

свойств, можно установить эмпирически, причем его можно увеличить по желанию или при необходимости.

Обработку волокнистых основ водо- и водоотталкивающей композицией по настоящему изобретению производят хорошо известными способами, включая погружение, опрыскивание, набивку, покрытие, наносимое ножевым устройством, и покрытие, наносимое валиком. Основу сушат при температуре 120°C или ниже, в том числе при комнатной температуре, например, около 20°C, после чего текстильные изделия подвергают необязательной термообработке аналогично хорошо известным способам обработки тканей.

Эффективность покрытий, полученных с помощью смол по настоящему изобретению, проиллюстрировано в примере 10.

Пример 10.

Сравнение краевых углов.

Нижеследующий пример иллюстрирует эффективность полиэфирных смол по настоящему изобретению в качестве водоотталкивающих покрытий для бумаги или картона. Испытание выполняют при помощи гониометра краевого угла Кепно модели G-I, предназначенного для измерения краевых углов между поверхностью листа бумаги или картона и каплей дистиллированной воды, помещенной на бумагу.

Способ.

0,1 мл образец дистиллированной воды наносят микрошприцем на поверхность куска картона без покрытия (контрольный) и с покрытием. Измеряют начальный угол капли относительно поверхности картона. Через 5 мин измеряют второй краевой угол. Испытание выполняют десять раз и высчитывают средние значения. Разницу между двумя средними значениями определяют как уменьшение угла.

Результаты.

В следующей таблице приведены результаты с использованием бумаги без покрытия и разных кроющих композиций для покрытий.

Испытуемый образец	Начальный угол	Угол через 5 мин	Уменьшение угла
Контрольный образец: без покрытия	78,2	64,3	13,9
Graphsize: полиуретан	91,3	84,4	6,9
PE-230: гидрофильный полиэфир	68,5	52,7	15,8
LB- 100(30%): полиэфир Истмана	68,0	53,3	14,7
Сополимер стирола и малеиновой кислоты	95,0	77,7	17,3
2161: XWP с 43,17% жирной кислоты	110,3	данные отсутствуют	данные отсутствуют
2160: XWP с 37,94% жирной кислоты	112,0	103,8	8,2
2148: XWP с 28,82% жирной кислоты	107,5	данные отсутствуют	данные отсутствуют
2141: XWP с 25,86% жирной кислоты	104,3	96,6	7,7
2180: XWP с 20,00% жирной кислоты	102,0	94,3	7,7
2086: XWP с 15,00% жирной кислоты	98,8	81,0	17,8

В приведенной выше таблице композиции смол по данному изобретению имеют следующий состав.

Смола 2161. Эта смола является продуктом реакции 38,57 вес.% PEG, 43,17 вес.% жирной кислоты (6,50 вес.% стеариновой кислоты; 10,22

вес.% олеиновой кислоты и 25,45 вес.% глицерида гидрированного говяжьего жира), 8,10 вес.% пентаэритрита и 10 вес.% тримеллитового ангидрида.

Смола 2160. Эта смола является продуктом реакции 42,84 вес.% РЕТ, 37,94 вес.% жирной кислоты (18,97 вес.% стеариновой кислоты и 18,97 вес.% глицерида гидрированного говяжьего жира), 9,08 вес.% пентаэритрита и 9,96 вес.% тримеллитового ангидрида.

Смола 2148. Эта смола является продуктом реакции 48,08 вес.% РЕТ, 28,82 вес.% жирной кислоты (14,41 вес.% стеариновой кислоты и 14,41 вес.% соевого масла), 6,89 вес.% пентаэритрита, 2,58 вес.% неопентилгликоля, 9,96 вес.% тримеллитового ангидрида и 3,68 вес.% изофталевой кислоты.

Смола 2141. Эта смола является продуктом реакции 34,27 вес.% изофталевой кислоты, 25,86 вес.% стеариновой кислоты, 7,07 вес.% пентаэритрита, 19,18 вес.% неопентилгликоля, 3,35 вес.% диэтиленгликоля и 10,17 вес.% тримеллитового ангидрида.

Смола 2180. Эта смола является продуктом реакции 61,72 вес.% РЕТ, 20,00 вес.% стеариновой кислоты, 4,75 вес.% пентаэритрита, 2,46 вес.% неопентилгликоля, 0,91 вес.% диэтиленгликоля и 10 вес.% тримеллитового ангидрида.

Смола 2086. Эта смола является продуктом реакции 74,90 вес.% РЕТ, 15,00 вес.% стеариновой кислоты, 4,50 вес.% пентаэритрита, 3,47 вес.% неопентилгликоля и 1,96 вес.% диэтиленгликоля.

Ниже приведены физические свойства, которые делают эту смолу уникальным веществом.

1. Гидрофобный характер.

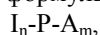
2. Способность этих смол ориентировать гидрофобные группы в направлении от основы, на которую их наносят.

3. Наличие гидрофобной ориентации, о которой свидетельствуют большие краевые углы капли воды на поверхности с покрытием.

Из приведенного выше описания следует, что можно получить много других вариантов и модификаций вышеуказанных гидрофобных полиэфирных смол, не выходя за пределы главных отличительных особенностей и положений настоящего изобретения. Кроме того, должно быть совершенно понятно, что описанные здесь варианты осуществления изобретения приведены лишь в иллюстративных целях и не ограничивают объем настоящего изобретения, описанного в прилагаемой формуле изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола формулы



где I - ионная группа;

n = 1-3 и означает количество ионных групп;

P является главной цепью полиэфира;

A - алифатическая группа жирной кислоты;

m = 3-8 и означает количество алифатических групп жирной кислоты,

и где I присутствует в количестве от около 1 до 20 вес.%; главная цепь полиэфира присутствует в количестве от около 30 до 80 вес.% и алифатическая группа жирной кислоты присутствует в количестве от около 10 до 60 вес.%, причем указанные полиэфирные смолы обладают хорошими водоотталкивающими свойствами, о чем свидетельствует начальный краевой угол, равный, по крайней мере, 98 при нанесении капли воды на поверхность целлюлозной основы, покрытой указанной смолой.

2. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.1, в которой I присутствует в количестве от 5 до 10 вес.%.

3. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.1, в которой главная цепь полиэфира P присутствует в количестве от 50 до 60 вес.%.

4. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.1, в которой группа жирной кислоты A присутствует в количестве от 20 до 40 вес.%.

5. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.1, в которой I получают из поликарбоновой кислоты или ангидридов, выбираемых из группы, включающей тримеллитовый ангидрид, тримеллитовую кислоту и малеиновый ангидрид.

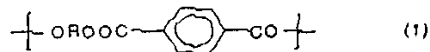
6. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п. 1, в которой главная цепь полиэфира P является полиалкилентерефталатом, выбираемым из группы, включающей полиэтилентерефталат, полипропилентерефталат и полибутилентерефталат.

7. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п. 1, в которой группу жирной кислоты A выбирают из группы, включающей стеариновую кислоту, бегеновую кислоту, пальмитиновую кислоту, лауриновую кислоту, олеиновую кислоту и линолевую кислоту.

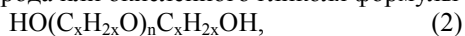
8. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола, содержащая продукт реакции 30-70 вес.% политерефталата; 5-40 вес.% гидроксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две гидроксильные группы; 1-20 вес.% карбоксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две карбоксильные группы, и 10-60 вес.% гидрофобного соединения, выбираемого из группы, включающей жирную кислоту с C₆-C₂₄ прямой или разветвленной цепью или ее триглицериды; причем указанная смола далее отличается тем, что гидроксифункциональное соединение при-

сутствует в количестве, равном 1-3 эквивалентам гидрофобной части.

9. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.8, которая содержит продукт реакции утилизированного терефталата, имеющего формулу звена



где R является остатком алифатического или циклоалифатического гликоля с 2-10 атомами углерода или окисленного гликоля формулы



где x является равным числом, равным 2-4, и n равно 1-10.

10. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.8, в которой утилизированный политерефталат является полиэтилентерефталатом, поли-1,2-пропилентерефталатом, поли-1, 3-пропилентерефталатом, полибутилентерефталатом, поли(циклогександиметанолтерефталатом) или их смесью.

11. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.8, в которой указанное гидроксифункциональное соединение, имеющее, по крайней мере, две гидроксильные группы, выбирают из группы, включающей этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, циклогександиметанол, пропиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,2-бутиленгликоль, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, неопентилгликоль, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, глицерин, триметилпропан, триметилэтан, пентаэритрит, эритрит или моносахарид.

12. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.8, в которой указанное гидроксифункциональное соединение, имеющее, по крайней мере, две гидроксильные группы, выбирают из группы, включающей производные глицерина, триметилпропана, триметилэтана, пентаэритрита, эритрита или моносахарида, окисаилированные 5-30 молями этиденоксида, пропиленоксида или их смесью, в расчете на одну гидроксильную группу гидроксифункционального соединения.

13. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.8, в которой указанное карбоксифункциональное соединение, имеющее, по крайней мере, две функциональные карбоксильные группы, выбирают из группы, включающей тримеллитовую кислоту, тримеллитовый ангидрид, малеиновую кислоту, малеиновый ангидрид, фумаровую кислоту и изофталевую кислоту.

14. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.8, в которой указанное гидрофобное соединение выбирают из группы, включающей стеариновую кислоту, олеиновую кислоту, линолевую кислоту, бегеновую кислоту, лауриновую кислоту, пальмитиновую кислоту, говяжий жир, лярд, кукурузное масло и соевое масло.

15. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.8, которая содержит продукт реакции 40-60 вес.% полиэтилентерефталата; 1-10 вес.% неопентилгликоля; 5-10 вес.% пентаэритрита; 3-15 вес.% тримеллитовой кислоты или тримеллитового ангидрида; и 10-45 вес.% стеариновой кислоты.

16. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.8, которая содержит продукт реакции, полученный в присутствии монобутилолвойной кислоты или тетраалкилтитаната либо их смеси.

17. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.8, которая диспергирована в воде с гидроксидом или карбонатом щелочного металла или аммония.

18. Диспергируемая в воде и гидрофобная полиэфирная смола по п.15, которая диспергирована в воде с гидроксидом или карбонатом щелочного металла или аммония.

19. Готовое изделие, которое включает основу, покрытую композицией на основе диспергируемой в воде и гидрофобной полиэфирной смолы, содержащей продукт реакции 30-70 вес.% политерефталата; 5-40 вес.% гидроксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две гидроксильные группы; 1-20 вес.% карбоксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две карбоксильные группы, и 10-60 вес.% гидрофобного соединения, выбираемого из группы, включающей жирную кислоту с C₆-C₂₄ прямой или разветвленной цепью или ее триглицериды.

20. Готовое изделие по п.19, в котором указанная основа является волокнистой основой.

21. Готовое изделие по п.19, в котором указанная основа является бумажной основой.

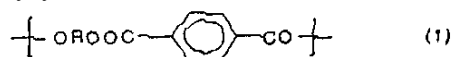
22. Готовое изделие по п.19, в котором указанная основа является текстильной основой,

23. Готовое изделие по п.19, в котором указанная основа является упаковкой для пищевых продуктов.

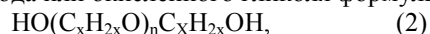
24. Готовое изделие по п.19, в котором указанная основа является прокладочной бумагой.

25. Готовое изделие по п.19, в котором указанная основа является бетоном.

26. Готовое изделие с покрытием по п.19, в котором указанный политерефталат является утилизированным терефталатом, имеющим формулу звена



где R является остатком алифатического или циклоалифатического гликоля с 2-10 атомами углерода или окисленного гликоля формулы



где x является целым числом, равным 2-4, и n равно 1-10.

27. Готовое изделие с покрытием по п.26, в котором утилизированный политерефталат является полиэтилентерефталатом, поли-1,2-пропилентерефталатом, поли-1,3-пропилентерефталатом, полибутилентерефталатом, поли(циклогександиметанолтерефталатом) или их смесями.

28. Готовое изделие с покрытием по п.19, в котором указанное гидроксифункциональное соединение, имеющее, по крайней мере, две гидроксильные группы, выбирают из группы, включающей этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, циклогександиметанол, пропиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,2-бутиленгликоль, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, неопентилгликоль, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, глицерин, триметилолпропан, триметилолэтан, пентаэритрит, эритрит или моносахарид.

29. Готовое изделие с покрытием по п.19, в котором указанное гидроксифункциональное соединение, имеющее, по крайней мере, две гидроксильные группы, выбирают из группы, включающей производные глицерина, триметилолпропана, триметилолэтана, пентаэритрита, эритрита или моносахарида, оксиалкилированные 5-30 молями этиленоксида, пропиленоксида или их смесью, в расчете на одну гидроксильную группу гидроксифункционального соединения.

30. Готовое изделие с покрытием по п.19, в котором указанное карбоксифункциональное соединение, имеющее, по крайней мере, две карбоксильные группы, выбирают из группы, включающей тримеллитовую кислоту, тримеллитовый ангидрид, малеиновую кислоту, малеиновый ангидрид, фумаровую кислоту и изофталевую кислоту.

31. Готовое изделие с покрытием по п.19, в котором указанное гидрофобное соединение выбирают из группы, включающей стеариновую кислоту, олеиновую кислоту, линолевую кислоту, бегеновую кислоту, лауриновую кислоту, пальмитиновую кислоту, говяжий жир, лярд, кукурузное масло и соевое масло.

32. Готовое изделие, которое включает основу, покрытую композицией на основе диспергируемой в воде и гидрофобной полиэфирной смолы, содержащей продукт реакции 40-60 вес.% полиэтилентерефталата; 1-10 вес.% неопентилгликоля; 5-10 вес.% пентаэритрита; 3-15

вес.% тримеллитовой кислоты или тримеллитового ангидрида; и 10-45 вес.% стеариновой кислоты.

33. Готовое изделие по п.32, в котором указанная основа является волокнистой основой.

34. Готовое изделие по п.32, в котором указанная основа является бумажной основой.

35. Готовое изделие по п.32, в котором указанная основа является текстильной основой.

36. Готовое изделие по п.32, в котором указанная основа является упаковкой для пищевых продуктов.

37. Готовое изделие по п.32, в котором указанная основа является прокладочной бумагой.

38. Готовое изделие по п.32, в котором указанная основа является бетоном.

39. Водоотталкивающая полиэфирная композиция для покрытий, которая включает продукт реакции 30-70 вес.% политерефталата; 5-40 вес.% гидроксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две гидроксильные группы; 1-20 вес.% карбоксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две функциональные карбоксильные группы, и 10-60 вес.% гидрофобного соединения, выбираемого из группы, включающей жирную кислоту с C_6-C_{24} прямой или разветвленной цепью или ее триглицериды.

40. Водоотталкивающая полиэфирная композиция для покрытий, которая содержит продукт реакции 40-60 вес.% полиэтилентерефталата; 1-10 вес.% неопентилгликоля; 5-10% пентаэритрита; 3-15 вес.% тримеллитовой кислоты или тримеллитового ангидрида; и 10-45 вес.% стеариновой кислоты.

41. Способ придания водоотталкивающих свойств основам, выбираемым из группы, включающей волокнистые основы и кожу, который заключается в том, что на такие основы наносят композицию, содержащую продукт реакции 30-70 вес.% политерефталата; 5-40 вес.% гидроксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две гидроксильные группы; 1-20 вес.% карбоксифункционального соединения, имеющего, по крайней мере, две карбоксильные группы, и 10-60 вес.% гидрофобного соединения, выбираемого из группы, включающей жирную кислоту с C_6-C_{24} прямой или разветвленной цепью или ее триглицериды.

