



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C08G 18/10 (2006.01)*C08G 18/28* (2006.01)*C08G 18/32* (2006.01)*C08G 18/65* (2006.01)*C09D 175/00* (2006.01)*D06M 15/564* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010123437/04, 31.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.10.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.11.2007 DE 102007054002.9

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2011 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 20.04.2013 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2003/0049457 A1, 13.03.2003. US
2003/0105219 A1, 05.01.2003. RU 2252942 C2,
27.05.2005. US 2004/0162387 A1, 19.08.2004. EP
0792900 A1, 03.09.1997. US 2006/0128885 A1,
15.01.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 15.06.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2008/009195 (31.10.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/062603 (22.05.2009)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", рег. № 4

(72) Автор(ы):

ГРАБЛОВИТЦ Ханс Георг (DE),
РИШЕ Торстен (US),
ФЕЛЛЕР Томас (DE),
МАЙКСНЕР Юрген (DE),
НАУЙОКС Карин (DE),
КАССЕЛЬМАНН Хольгер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

(54) НЕИОННО-ГИДРОФИЛИЗИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДИСПЕРСИИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к водным полиуретанкарбамидным дисперсиям для изготовления средств покрытия и шпихтов для стеклянных волокон, а также к водному средству покрытия, содержащему такие дисперсии. Водная дисперсия содержит следующие структурные элементы: (А) от 10 до 40% масс. одного или нескольких алифатических полиизоцианатных соединений, (В) от 40 до 70% масс., по меньшей мере, одного полигидроксильного соединения с

молекулярной массой M_n от 400 до 8000 г/моль, (С) от 19 до 49% масс. неионно гидрофилизующего монофункционального простого полиоксиалкиленэфира, содержащего только одну гидроксильную или аминогруппу и от 50 до 100% масс. структурных элементов, производных этиленоксида, и обладающего молекулярной массой M_n от 1200 до 3000 г/моль, (D) от 0,5 до 10% масс., по меньшей мере, одного полиаминного соединения с молекулярной массой M_n от 32 до 400 г/моль и функциональностью ≥ 1 , (Е) от 0,5 до 10% масс.

полигидроксильного соединения с молекулярной массой M_n от 62 до 320 г/моль и функциональностью ≥ 1 , а также (F) при необходимости от 0 до 10% масс. вспомогательных веществ и добавок, причем сумма структурных элементов А)-F) всегда

составляет 100% масс. Технический результат - получение новых водных полиуретанкарбамидных дисперсий, температура коагуляции которых составляет, по меньшей мере, 75°C и которые обладают достаточно высокой стабильностью при хранении. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 9 пр., 2 табл.

RU 2 4 7 9 6 0 0 C 2

RU 2 4 7 9 6 0 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)*C08G 18/28* (2006.01)*C08G 18/32* (2006.01)*C08G 18/65* (2006.01)*C09D 175/00* (2006.01)*D06M 15/564* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010123437/04**, **31.10.2008**(24) Effective date for property rights:
31.10.2008

Priority:

(30) Convention priority:
13.11.2007 DE 102007054002.9(43) Application published: **20.12.2011 Bull. 35**(45) Date of publication: **20.04.2013 Bull. 11**(85) Commencement of national phase: **15.06.2010**(86) PCT application:
EP 2008/009195 (31.10.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/062603 (22.05.2009)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

GRABLOVITs Khans Georg (DE),**RIShE Torsten (US),****FELLER Tomas (DE),****MAJKSNER Jurgen (DE),****NAUJOKS Karin (DE),****KASSEL'MANN Khol'ger (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)**(54) NON-IONICALLY HYDROPHILISED BINDING DISPERSIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: aqueous dispersion contains the following structural components: (A) 10-40 wt % of one or more aliphatic polyisocyanate compounds; (B) 40-70 wt % of at least one polyhydroxy compound having molecular weight M_n ranging from 400 g/mol to 8000 g/mol; (C) 19-49 wt % of a non-ionically hydrophilising monofunctional polyoxyalkylene ether which contains only one hydroxyl or amino group and 50-100 wt % of structural components derived from ethylene oxide, and having molecular weight M_n ranging from 1200 g/mol to 3000 g/mol; (D) 0.5-

10 wt % of at least one polyamine compound having molecular weight M_n ranging from 32 g/mol to 400 g/mol and functionality greater than or equal to 1; (E) 0.5-10 wt % of a polyhydroxy compound having molecular weight M_n ranging from 62 g/mol to 320 g/mol and functionality greater than or equal to 1; and (F) 0-10 wt % of auxiliary substances and additives; wherein the sum of said structural components (A) through (F) equals 100 wt %.

EFFECT: obtaining novel aqueous polyurethane carbamide dispersions which have sufficiently high storage stability.

6 cl, 9 ex, 2 tbl

Настоящее изобретение относится к водным, неионно гидрофилизированным связующим дисперсиям на основе полиуретанкарбамидов с концевыми полиэтиленоксидными группами, а также к их получению и применению для изготовления покрытий.

В связи с исключительными свойствами средств покрытия на основе полиуретанов, в частности высокой стойкостью к царапанью и морозостойкостью, они имеют большое техническое значение. При этом с учетом все более жестких экологических и других законоположений особую роль играют не содержащие растворителей водные полиуретаны. Покрытия на основе полиуретановых дисперсий используют в различных сферах, например, для нанесения на ткани или лакирования полимеров и кузовов автомобилей. В определенных сферах, например в электронике, для обеспечения высокой электроизоляционной способности необходимо, чтобы указанные покрытия обладали как можно более низкой электропроводностью. Вместе с тем желательной является сохраняемая в широком температурном диапазоне коагуляционная стойкость водных средств покрытия, что позволяет наносить их различными методами, например распылением или посредством ракля, при максимально широком варьировании соответствующих рабочих условий.

Стабилизация находящихся в водной фазе частиц полиуретана возможна в соответствии с двумя следующими механизмами: либо благодаря присутствию на поверхности полиуретановых частиц зарядов, обуславливающих взаимное отталкивание частиц (ионная стабилизация), либо посредством адсорбированных на поверхности полиуретановых частиц или ковалентно связанных с нею водорастворимых или частично водорастворимых олигомеров или полимеров, ван-дер-ваальсово взаимодействие которых препятствует слипанию частиц (неионная стабилизация). Ионная стабилизация позволяет обеспечить относительно высокую коагуляционную устойчивость полиуретановых дисперсий при повышенных температурах, однако присутствие ионов обуславливает их повышенную электропроводность. В случае неионной стабилизации наблюдается противоположная ситуация, а именно склонность полиуретановых дисперсий при температурах выше 60°C к дестабилизации (смотри, например, немецкую заявку на патент DE-A 2651506). Недостатком подобных дисперсий является также сравнительно низкая электропроводность. Достаточно известным является также комбинированное использование обоих механизмов стабилизации с целью формирования ионно/неионно стабилизированных полиуретановых дисперсий, которые обладают коагуляционной стойкостью в относительно широком температурном интервале, а в связи с наличием поверхностных зарядов отличаются также более высокой электропроводностью.

Неионная стабилизация полиуретановых дисперсий основана на введении реакционно-способных по отношению к изоцианатным группам гидрофильных функциональных полиэтиленоксидных групп в основные цепи полиуретана, а также в качестве соответствующих боковых или концевых групп.

В заявке США на патент US-A 3905929 описаны неионные полиуретановые дисперсии с полиэтиленоксидными цепями, присоединенными к макромолекулам полиуретана в качестве боковых групп. Подобные связующие отличаются сравнительно хорошими механическими свойствами. Однако полиэтиленоксидные группы присоединены не к концам макромолекул полиуретана, причем в процессе их присоединения возможно образование побочных продуктов.

В европейской заявке на патент EP-A 0317258 описаны содержащие полиэтиленоксидные группы бифункциональные неионные эмульгаторы, которые

можно использовать для получения полиуретановой дисперсии. Приведенные в данной публикации гидрофилизирующие средства с полиэтиленоксидными группами встраивают в качестве боковых заместителей также бифункционально.

Соответствующие полиуретановые дисперсии отличаются сравнительно высокой термической стабильностью, однако гидрофилизирующие средства подлежат синтезу на дополнительной стадии, что с экономической точки зрения является недостатком цитируемого изобретения.

В европейской заявке на патент EP-A 0792900 описаны полиуретановые дисперсии, предназначенные для шлихтования стеклянных волокон. Дисперсии могут обеспечивать ионную и/или неионную гидрофилизацию, причем полиизоцианат содержит по меньшей мере 50% структурных единиц 1-метил-2,4-диизоцианатоциклогексана и/или 1-метил-2,6-диизоцианатоциклогексана. В указанных полиуретановых дисперсиях используют $\leq 15\%$ масс. неионно гидрофилизирующего концевых компонента.

В заявке США на патент US-A 5066732 описаны неионные полиуретановые дисперсии, причем монофункциональный полиэтиленгликолевый компонент подвергают промежуточному взаимодействию с диизоцианатом, в результате которого образуется продукт, взаимодействующий с дигидроксиамином с образованием гидрофилизирующего компонента. В соответствии с данной публикацией полиэтиленоксидные группы присоединены к молекулам полиуретана также в качестве боковых групп.

Характерной особенностью любых известных из уровня техники полиуретановых дисперсий является их недостаточная стабильность при хранении, что прежде всего относится к повышенным температурам хранения, в связи с чем подобные дисперсии отличаются склонностью к преждевременной коагуляции.

С учетом вышеизложенного в основу настоящего изобретения была положена задача предложить новые водные полиуретановые дисперсии, температура коагуляции которых составляет, по меньшей мере, 75°C и которые благодаря этому обладают достаточно высокой стабильностью при хранении.

Решение указанной задачи приведено в формуле изобретения. Указанная задача решается с помощью полиуретанкарбамидных дисперсий, причем к концам полиуретановых цепей присоединены содержащие полиэтиленоксидные группы монофункциональные компоненты определенной молекулярной массы и в определенном массовом соотношении.

Таким образом, объектом настоящего изобретения являются водные полиуретанкарбамидные дисперсии, которые содержат следующие структурные элементы:

А) от 10 до 40% масс., предпочтительно от 15 до 40% масс., особенно предпочтительно от 20 до 35% масс. одного или нескольких алифатических полиизоцианатов,

В) от 40 до 70% масс., предпочтительно от 42 до 63% масс., особенно предпочтительно от 44 до 57% масс., по меньшей мере, одного полигидроксильного соединения с молекулярной массой M_n от 400 до 8000 г/моль,

С) от 19 до 50% масс., предпочтительно от 19 до 30% масс., особенно предпочтительно от 19 до 25% масс. реакционно-способного по отношению к изоцианатным группам компонента, содержащего, по меньшей мере, 50% масс., предпочтительно 70% масс., особенно предпочтительно 80% масс. монофункционального полиэтиленгликоля и обладающего молекулярной массой M_n

от 1200 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1500 до 3000 г/моль, особенно предпочтительно от 2000 до 3000 г/моль,

Д) от 0,5 до 10% масс., предпочтительно от 1 до 7% масс., особенно предпочтительно от 2 до 5% масс., по меньшей мере, одного полиамина с молекулярной массой M_n от 32 до 400 г/моль и функциональностью ≥ 1 ,

Е) от 0,5 до 10% масс., предпочтительно от 1 до 7% масс., особенно предпочтительно от 1,5 до 5% масс. полигидроксильного соединения с молекулярной массой M_n от 62 до 320 г/моль и функциональностью ≥ 1 , а также

Ф) при необходимости от 0 до 10% масс., предпочтительно от 0,5 до 7% масс., особенно предпочтительно от 0,5 до 5% масс. вспомогательных веществ и добавок, причем сумма структурных элементов А)-Ф) всегда составляет 100% масс.

Полиизоцианатами, пригодными для использования в качестве компонента А), являются известные специалистам ароматические, арилифатические, алифатические или циклоалифатические полиизоцианаты. К подобным соединениям относятся, например, 1,4-бутилендиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат, изофорондиизоцианат, 2,2,4-триметилгексаметилендиизоцианат и/или 2,4,4-триметилгексаметилендиизоцианат, изомеры бис(4,4'-изо-циантоциклогексил)метана или их смеси с любым соотношением изомеров, 1,4-циклогексilenдиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,4-толуиленидиизоцианат и/или 2,6-толуиленидиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат, 2,4'-дифенилметандиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 1,3-бис(2-изо-цианатопроп-2-ил)бензол, 1,4-бис(2-изоцианатопроп-2-ил)бензол, 1,3-бис-(изоцианатометил)бензол, (S)-алкил-2,6-диизоцианатогексаноаты или (L)-алкил-2,6-диизоцианатогексаноаты.

Можно использовать также соответствующие количества полиизоцианатов с функциональностью ≥ 2 . К подобным полиизоцианатам относятся модифицированные диизоцианаты, обладающие уретдионовой, изоциануратной, уретановой, аллофанатной, биуретовой, иминооксадиазиндионовой и/или оксадиазинтрионовой структурой, а также немодифицированные полиизоцианаты, молекулы которых содержат более двух изоцианатных групп, например, 4-изоцианатометил-1,8-октандиизоцианат (нонантриизоцианат) или трифенилметан-4,4',4''-триизоцианат.

Речь предпочтительно идет о полиизоцианатах или смесях полиизоцианатов указанного выше типа с исключительно алифатически и/или циклоалифатически присоединенными изоцианатными группами, средняя функциональность находится в интервале от 2 до 4, предпочтительно от 2 до 2,6, особенно предпочтительно от 2 до 2,4.

Особенно предпочтительными являются изофорондиизоцианат, изомеры бис(4,4'-изоцианатогексил)метана, а также их смеси.

Среднечисленная молекулярная масса M_n используемых в качестве компонента В) полимерных полиолов составляет от 400 до 8000 г/моль, предпочтительно от 400 до 6000 г/моль, особенно предпочтительно от 400 до 3000 г/моль. Гидроксильное число подобных полиолов составляет от 22 до 400 мг КОН/г, предпочтительно от 30 до 300 мг КОН/г, особенно предпочтительно от 40 до 250 мг КОН/г, в то время как ОН-функциональности соответствует интервал от 1,5 до 6, предпочтительно от 1,8 до 3, особенно предпочтительно от 1,9 до 2,1.

В соответствии с настоящим изобретением под полиолами подразумевают используемые в технологии полиуретановых лаков органические полигидроксильные соединения, к которым относятся, например, обычные сложные полиэфирполиолы, полиакрилатполиолы, полиуретанполиолы, поликарбонатполиолы, простые

полиэфирполиолы, полиэфирполиакрилатполиолы (со сложноэфирными группами), полиуретанполиакрилатполиолы, полиуретанполиэфирполиолы (со сложноэфирными группами), полиуретанполиэфирполиолы (с группами простого эфира), полиуретанполикарбонатполиолы, полиэфирполикарбонатполиолы (со

5 сложноэфирными группами) и фенол-формальдегидные смолы, которые можно использовать по отдельности или в виде смесей. Предпочтительными являются сложные полиэфирполиолы, простые полиэфирполиолы или поликарбонатполиолы, особенно предпочтительными - сложные полиэфирполиолы.

10 Пригодными простыми полиэфирполиолами являются, например, продукты полиприсоединения оксидов стирола, этиленоксида, пропиленоксида, тетрагидрофурана, бутиленоксида, эпихлоргидрина, продукты их смешанного присоединения и привитые продукты, а также полиэфирполиолы, которые получают конденсацией многоатомных спиртов или их смесей и алкоксилированием

15 многоатомных спиртов, аминов или аминокспиртов.

Простыми полиэфирами с гидроксильными функциональными группами, пригодными для использования в качестве компонента В), являются соединения, которые обладают ОН-функциональностью от 1,8 до 6,0, предпочтительно от 2,0

20 до 4,0, гидроксильным числом от 50 до 700 мг КОН/г твердого вещества, предпочтительно от 100 до 600 мг КОН/г твердого вещества, и молекулярной массой M_n от 106 до 4000 г/моль, предпочтительно от 200 до 3500 г/моль, например, такие как продукты алкоксилирования стартовых соединений с гидроксильными функциональными группами, в частности этиленгликоля, пропиленгликоля,

25 бутандиола, гександиола, триметилпропана, глицерина, пентаэритрита, сорбита или их смесей, а также других соединений с гидроксильными функциональными группами, посредством пропиленоксида или бутиленоксида. Пригодными простыми полиэфирполиолами предпочтительно являются полипропиленоксидполиолы с

30 молекулярной массой от 300 до 4000 г/моль. При этом полиэфирполиолы, которые обладают особенно низкой молекулярной массы и высоким содержанием гидроксильных групп, могут быть растворимы в воде. Однако особенно предпочтительными являются нерастворимые в воде полипропиленоксидполиолы и политетраметиленоксидполиолы, а также их смеси.

35 Примером хорошо подходящих сложных полиэфирполиолов являются известные продукты поликонденсации диолов, а также при необходимости триолов и тетраолов, и дикарбоновых кислот, а также при необходимости трикарбоновых и тетракарбоновых кислот, гидроксикислот или лактонов. Для получения сложных

40 полиэфирполиолов вместо свободных поликарбоновых кислот можно использовать также ангидриды соответствующих поликарбоновых кислот или сложные эфиры на основе соответствующих поликарбоновых кислот и низших спиртов. Примерами пригодных диолов являются этиленгликоль, бутиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, полиалкиленгликоли, такие как полиэтиленгликоль, а также 1,2-

45 пропандиол, 1,3-пропандиол, бутандиол(1,3), бутандиол(1,4), гександиол(1,6) и их изомеры, неопентилгликоль или сложные эфиры на основе гидроксипивалиновой кислоты и неопентилгликоля, причем предпочтительными являются три последних соединения. При этом к полиолам, при необходимости подлежащим совместному

50 использованию, относятся, например, триметилпропан, глицерин, эритрит, пентаэритрит, триметилбензол или трисгидроксиэтилизоцианурат.

К пригодным дикарбоновым кислотам относятся, например, фталевая кислота, изофталевая кислота, терефталевая кислота, тетрагидрофталевая кислота,

гексагидрофталева́я кислота, циклогександикарбо́новая кислота, адипи́новая кислота, азелаи́новая кислота, себа́циновая кислота, глутаро́вая кислота, тетрахло́рфталева́я кислота, малеи́новая кислота, фу́маровая кислота, итако́новая кислота, мало́новая кислота, пробко́вая кислота, 2-метиля́нтарная кислота, 3,3-диэтилглюта́ровая кислота и 2,2-диметиля́нтарная кислота. Можно использовать также ангидриды указанных кислот (если они существуют). Следовательно, в соответствии с настоящим изобретением под кислотами подразумевают также ангидриды. Кроме того, в случае если средняя функциональность полиола составляет ≥ 2 , можно использовать также монокарбоновые кислоты, такие как бензойная кислота и гексанкарбо́новая кислота. Предпочтительными являются насыщенные алифатические или ароматические кислоты, такие как адипи́новая или изофта́левая кислота. При необходимости совместно используемой в незначительных количествах поликарбоновой кислотой является тримелли́товая кислота.

К гидроксикислотам, которые можно использовать в качестве реагентов для синтеза сложных полиэфирполиолов с концевыми гидроксильными группами, относятся, например, гидроксикапро́новая кислота, гидроксима́сляная кислота, гидроксидека́новая кислота, гидроксистеари́новая кислота и другие. Пригодными лакто́нами являются, в частности, капрола́ктон, бутирола́ктон и соответствующие гомологи.

Используемыми в качестве компонента В) сложными полиэфирполиолами предпочтительно являются продукты поликонденсации бутандиола, неопентилглико́ля, гександио́ля, этиленглико́ля и/или диэтиленглико́ля и адипи́новой кислоты, фта́левой кислоты и/или изофта́левой кислоты. Особенно предпочтительными являются сложные полиэфирполиолы В) на основе бутандиола, неопентилглико́ля и/или гександио́ля и адипи́новой кислоты и/или фта́левой кислоты.

Пригодные поликарбонатполиолы могут быть получены путем взаимодействия производных угольной кислоты, например, дифенилкарбоната, диметилкарбоната или фосгена, с диолами. При этом в качестве диола можно использовать, например, этиленглико́ль, 1,2-пропандио́л, 1,3-пропандио́л, 1,3-бутандио́л, 1,4-бутандио́л, 1,6-гександио́л, 1,8-октандио́л, неопентилглико́ль, 1,4-бисгидроксиметилциклогексан, 2-метил-1,3-пропандио́л, 2,2,4-триметил-пентандио́л-1,3, дипропиленглико́ль, полипропиленглико́ли, дибутиленглико́ль, полибутиленглико́ли, бисфено́л-А, тетрабромбисфено́л-А, а также диолы, модифицированные лактоном. Диольный компонент предпочтительно содержит от 40 до 100% масс. 1,6-гександио́ля и/или производных гександио́ля, которыми предпочтительно являются соединения, содержащие помимо концевых гидроксильных групп группы простого эфира или сложноэфирные группы, например, продукты взаимодействия одного моля гександио́ля с ϵ -капролакто́ном, количество которого составляет по меньшей мере 1 моль, предпочтительно от 1 до 2 молей, или продукты самоэтерификации гександио́ля (дигексиленглико́ль или тригексиленглико́ль). Можно использовать также полиэфирполикарбонатполиолы с простыми эфирными группами.

Предпочтительными являются поликарбонатполиолы В) на основе диметилкарбоната и гександио́ля, бутандио́ля и/или капролакто́на. Еще более предпочтительными являются поликарбонатполиолы В) на основе диметилкарбоната и гександио́ля и/или капролакто́на.

Неионно гидрофилизующими моnofункциональными соединениями, пригодными для использования в качестве компонента С), являются, например, простые полиоксиалкиленэфиры, содержащие только одну гидроксильную или

аминогруппу. Подобные простые полиэфиры содержат от 50 до 100% масс., предпочтительно от 70 до 100% масс., особенно предпочтительно от 80 до 100% масс. структурных элементов, производных этиленоксида, которые образуются известным

образом в результате упомянутого при рассмотрении компонента В) алкоксилирования молекул стартового соединения. К алкиленоксидам, пригодным для осуществления реакции алкоксилирования, прежде всего относятся этиленоксид и пропиленоксид, которые можно использовать для алкоксилирования в произвольной последовательности или также в виде смеси.

Среднечисленная молекулярная масса M_n указанных выше структурных элементов составляет от 1200 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1500 до 3000 г/моль, особенно предпочтительно от 2000 до 3000 г/моль.

К пригодным неионно гидрофилизующим монофункциональным соединениям указанного типа относятся, например, монофункциональные алкоксиполиэтиленгликоли, например, такие как метоксиполиэтиленгликоли (MPEG Carbowax[®] 2000 или Methoxy PEG-40 с молекулярной массой от 1800 до 2200, фирма The Dow Chemical Company), монофункциональные полиэфирмоноалкиловые эфиры, например, такие как продукт LB 25 на основе бутанола, этиленоксида и пропиленоксида (среднечисленная молекулярная масса M_n 2250 г/моль, фирма Bayer Material Science), и монофункциональные полиэфирамины (Jeffamine[®] M 1000 с мольным отношением пропиленоксида к этиленоксиду 3:19 и Jeffamine[®] M 2070 с мольным отношением пропиленоксида к этиленоксиду 10:31, фирма Huntsman Corp.).

В качестве компонента С) предпочтительно используют MPEG Carbowax[®] 2000, LB 25 или Jeffamine[®] M 2070. Особенно предпочтительными являются MPEG Carbowax[®] 2000 или LB 25.

К используемым для удлинения цепей полиаминам D) относятся диамины или полиамины, а также гидразиды, например, этилендиамин, 1,2-диаминопропан, 1,3-диаминопропан, 1,4-диаминобутан, 1,6-диаминогексан, изофорондиамин, изомерная смесь 2,2,4-триметилгексаметилендиамин/2,4,4-три-метилгексаметилендиамин, 2-метилпентаметилендиамин, диэтилентриамин, 1,3-ксилилендиамин, 1,4-ксилилендиамин, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -метил-1,3-ксилилендиамин, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -метил-1,4-ксилилендиамин, 4,4-диаминодициклогексилметан, диметилэтилендиамин, гидразин или дигидразид адипиновой кислоты.

Кроме того, в качестве компонента D) в принципе можно использовать содержащие активный атом водорода соединения, которые обладают разной реакционной способностью по отношению к изоцианатным группам, например, соединения, которые кроме первичной аминогруппы содержат также вторичные аминогруппы или кроме аминогруппы (первичной или вторичной) содержат также гидроксильные группы. Примером подобных соединений являются первичные и вторичные амины, такие как 3-амино-1-метиламино-пропан, 3-амино-1-этиламинопропан, 3-амино-1-циклогексиламинопропан или 3-амино-1-метиламинобутан, а также алканоламины, такие как N-аминоэтил-этанолламин, этанолламин, 3-аминопропанол или неопентаноламин. Предпочтительным компонентом D) является диэтанолламин, гидразин, изофорондиамин и/или этилендиамин. Особенно предпочтительным компонентом D) является гидразин, изофорондиамин и/или этилендиамин. Еще более предпочтительно используют смесь гидразингидрата с изофорондиамином.

Используемые для синтеза полиуретанов низкомолекулярные полиолы Е) как правило обеспечивают жесткость и/или разветвленность полимерных цепей.

Молекулярная масса подобных соединений предпочтительно находится в интервале от 62 и 200. Пригодные полиолы могут содержать алифатические, алициклические или ароматические группы. Примером подобных полиолов являются низкомолекулярные многоатомные спирты, содержащие до 20 атомов углерода в молекуле, например, такие как этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,3-бутиленгликоль, циклогександиол, 1,4-циклогександиметанол, 1,6-гександиол, простой дигидроксиэтиловый эфир гидрохинона, бисфенол-А (2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан), гидрированный бисфенол-А (2,2-бис(4-гидрокси-циклогексил)пропан), смеси указанных соединений, а также триметилпропан, глицерин или пентаэритрит. Можно использовать также эфирдиолы, например, такие как сложные эфиры δ -гидроксипропановой кислоты, сложные эфиры ω -гидроксигексил- γ -гидроксимасляной кислоты, сложные β -гидроксиэтиловые эфиры адипиновой кислоты или сложные бис(β -гидроксиэтиловые) эфиры терефталевой кислоты. Предпочтительными полиолами являются гександиол, триметилпропан и/или бутандиол. Особенно предпочтительными полиолами являются триметилпропан и/или бутандиол.

При необходимости можно использовать также вспомогательные вещества или добавки F), которые растворяют в водной непрерывной фазе непосредственно после получения водной полиуретановой дисперсии или добавляют перед диспергированием в виде раствора в органической фазе, а затем диспергируют совместно с последней. К пригодным вспомогательным веществам или добавкам относятся, например, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы, средства для улучшения текучести, биоциды, антистатики и вещества, повышающие адгезию.

Для получения предлагаемых в изобретении полиуретановых дисперсий можно использовать любые известные из уровня техники методы, например метод смешивания форполимеров, ацетоновый метод или диспергирование в расплаве.

Полиуретановую дисперсию предпочтительно получают ацетоновым методом.

В случае использования для получения полиуретановой дисперсии ацетонового метода компоненты A), B), C), E) и при необходимости F), в которых могут отсутствовать первичные или вторичные аминогруппы, причем полиизоцианатный компонент A) предназначен для синтеза полиуретанового форполимера с изоцианатными функциональными группами, обычно полностью или частично загружают в реактор, при необходимости разбавляют смешивающимся с водой, однако инертным по отношению к изоцианатным группам растворителем и нагревают до температуры от 50 до 120°C. Для ускорения реакции изоцианатного присоединения можно использовать известные из химии полиуретанов катализаторы. При этом предпочтительным катализатором является дибутилоловодилаурат.

Пригодными растворителями являются обычные алифатические кетоны, например, такие как ацетон или бутанон, которые можно вводить как на начальной стадии синтеза, так и при необходимости порциями на более поздних стадиях.

Предпочтительными растворителями являются ацетон и бутанон.

После этого в реактор при необходимости загружают не введенные в начале синтеза компоненты A)-F).

В случае получения полиуретанового форполимера количественное отношение изоцианатных групп к реакционно-способным по отношению к ним группам составляет от 1,0:1,0 до 3,5:1,0, предпочтительно от 1,1:1,0 до 3,0:1,0, особенно предпочтительно от 1,1:1,0 до 2,5:1,0.

Превращение компонентов A), B), C) и E) в форполимер осуществляют частично

или полностью, предпочтительно полностью. В результате реализуемого в массе или растворе превращения получают полиуретановые форполимеры, которые содержат свободные изоцианатные группы.

5 На реализуемой непосредственно после этого стадии полученный выше форполимер (в случае отсутствия его растворения или частичного растворения) растворяют в алифатических кетонах, таких как ацетон или бутанон.

После этого реализуют взаимодействие возможно присутствующих компонентов, содержащих функциональные первичные и/или вторичные аминогруппы, с не прореагировавшими изоцианатными группами. Подобное удлинение цепей/снабжение цепей концевыми группами можно осуществлять в растворителе перед диспергированием, в процессе диспергирования или в воде после диспергирования. Удлинение цепей предпочтительно осуществляют перед диспергированием в воде.

15 В случае использования для удлинения цепей соединений D), содержащих первичные или вторичные аминогруппы, удлинение цепей форполимеров предпочтительно реализуют перед диспергированием.

Степень удлинения цепей, то есть эквивалентное отношение обладающих реакционной способностью к изоцианатам групп, содержащихся в используемых для удлинения цепей соединениях, к свободным изоцианатным группам форполимера составляет от 40 до 100%, предпочтительно от 60 до 100%, особенно предпочтительно от 70 до 100%.

25 Согласно изобретению содержащие аминогруппы соединения D) при необходимости можно использовать в виде раствора в воде или ином растворителе по отдельности или в виде смесей и вводить их в реакционную систему в принципе в произвольной последовательности.

В случае разбавления указанных соединений D) водой или органическим растворителем содержание последних предпочтительно составляет от 70 до 95% масс.

30 Полиуретановую дисперсию формируют из форполимеров непосредственно по завершении реакции удлинения цепей. С этой целью растворенный полиуретан с удлиненными цепями при необходимости при воздействии сильного сдвига, например при энергичном перемешивании, вводят в диспергирующую воду или, наоборот, диспергирующую воду вводят в раствор форполимера. При этом предпочтительным является введение воды в растворенный форполимер.

35 Растворитель, остающийся в дисперсии после реализации стадии диспергирования, обычно удаляют путем последующей дистилляции. Растворитель можно удалять также в процессе диспергирования.

40 Содержание твердого вещества в предлагаемой в изобретении полиуретанполикарбамидной дисперсии составляет от 20 до 70% масс., предпочтительно от 30 до 65% масс., особенно предпочтительно от 35 до 62% масс.

Другим объектом настоящего изобретения является применение предлагаемых в изобретении полиуретанполикарбамидных дисперсий для изготовления средств покрытия, предпочтительно шлихтов для стеклянных волокон.

45 Основами, пригодными для нанесения соответствующих средств покрытия, являются, например, полимеры, металлы и стекло. Предлагаемые в изобретении полиуретанполикарбамидные дисперсии можно использовать также в комбинации со сшивающими водными блокированными полиизоцианатами и перерабатывать в шлихты для стеклянных волокон.

Объектом настоящего изобретения являются также водные средства покрытия, содержащие предлагаемую в изобретении полиуретанполикарбамидную дисперсию, а

также сшивающий агент, выбранный из группы, включающей вододиспергируемые или водорастворимые блокированные полиизоцианаты.

В качестве сшивающего агента используют блокированные полиизоцианаты, которые при необходимости находятся в вододиспергируемой или соответственно водорастворимой форме, или которые используют в виде водной дисперсии, или соответственно водного раствора. Средняя NCO-функциональность подобных блокированных полиизоцианатов находится в интервале от 2,0 до 5,0, предпочтительно от 2,3 до 4,5, содержание изоцианатных групп (неблокированных и блокированных) составляет от 5,0 до 27,0% масс., предпочтительно от 14,0 до 24,0% масс., содержание мономерных диизоцианатов составляет менее 1% масс., предпочтительно менее 0,5% масс. По меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 60% и особенно предпочтительно по меньшей мере 70% изоцианатных групп, содержащихся в вододиспергируемых, или соответственно водорастворимых блокированных полиизоцианатах, находятся в блокированной форме.

Вододиспергируемые блокированные полиизоцианаты II) могут быть синтезированы известными из уровня техники методами (смотри, например, немецкие заявки на патент DE-A 2456469, колонки 7-8, примеры 1-5, и DE-A 2853937, с.21-26, примеры 1-9).

Предлагаемые в изобретении водные средства покрытия в качестве дополнительного компонента могут содержать вспомогательные вещества и добавки. К ним относятся вещества, повышающие адгезию, смазки, антистатика, а также хорошо известные специалистам добавки к лакам, например, такие как красители, пигменты, средства для улучшения текучести, светостабилизаторы, противостарители и ультрафиолетовые поглотители.

В качестве веществ, повышающих адгезию, можно использовать соответствующие известные силаны, например, такие как 3-аминопропилтриметоксисилан, аминопропилтриэтоксисилан, N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан, 3-глицидилпропилтриметоксисилан, винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан или 3-метакрилоксипропилтриэтоксисилан.

Кроме того, предлагаемые в изобретении средства покрытия могут содержать одну или несколько неионных и/или ионных смазок, таких как полиалкиленгликолевые эфиры алифатических спиртов или алифатических аминов, полиалкиленгликолевые эфиры и эфиры глицерина и жирных кислот с 12-18 атомами углерода, полиалкиленгликоли, амиды высших жирных кислот с 12-18 атомами углерода и полиалкиленгликолей и/или алкиленаминов, четвертичные соединения азота, например этоксилированные соли имидазолиниума, минеральные масла или воска.

Предлагаемые в изобретении средства покрытия могут содержать также один или несколько антистатиков. Примерами пригодных антистатиков являются хлорид лития, хлорид аммония, соли трехвалентного хрома, органические соединения титана, арилалкилсульфаты, арилалкилсульфонаты, арилсульфонаты полигликолевого эфира или четвертичные соединения азота.

Средства покрытия можно изготавливать известными методами. В соответствии с предпочтительным методом в надлежащий смесительный резервуар загружают воду и при перемешивании добавляют связующее, отвердитель, смазку и при необходимости другие вспомогательные вещества. После этого показатель pH устанавливают в диапазоне от 5 до 7 и добавляют гидролизат повышающего адгезию вещества. В результате дополнительного 15-минутного перемешивания получают готовое для использования средство покрытия, которое можно наносить после при необходимости реализуемого регулирования его показателя pH.

Средства покрытия, предпочтительно используемые в качестве шлихтовальных композиций, можно наносить на соответствующую основу и отверждать любыми методами, например, посредством используемых для нанесения покрытий разбрызгивающих или валковых устройств.

Для изготовления шлихтованных стеклянных волокон пригодны как известные типы стекол, используемых в производстве стеклянных филаментных нитей, в частности стекла типа Е, А, С или S согласно DIN 1259-1, так и другая известная продукция поставщиков стекловолокон. Среди указанных типов стекол, которые используют для производства предназначенных для усиления полимеров стеклянных филаментных нитей, наибольшее значение имеют Е-стекловолокна, что обусловлено отсутствием в них щелочных компонентов, а также их высокой разрывной прочностью и высоким модулем упругости.

Технология изготовления, шлихтования и дополнительной обработки стекловолокон известна и описана, например, в K.L.Loewenstein „The Manufacturing Technology of Continous Glass Fibres", издательство Elsevier Scientific Publishing Corp., Амстердам, Лондон, Нью-Йорк, 1983.

Примеры

Измерение электропроводности: Электропроводность дисперсий измеряют посредством кондуктометра типа 703 (фирма Knick).

Определение температуры коагуляции: Для определения температуры коагуляции 50 мл дисперсии загружают в колбу с мешалкой и при перемешивании нагревают со скоростью 2°C/мин. Определяют температуру, при которой наступает желирование дисперсии.

Используемые материалы

Impranil® DLU	анионная/неионная дисперсия алифатического поликарбонатполиэфирполиуретана с содержанием твердого вещества 60% (фирма Bayer Material-science AG, Германия).
Impranil® DLS	анионная/неионная дисперсия алифатического поликарбонатполиэфирполиуретана с содержанием твердого вещества 50% (фирма Bayer Material-science AG, Германия).
Impranil® DLN	анионная дисперсия алифатического полиэфирполиуретана с содержанием твердого вещества 50% (фирма Bayer Materialscience AG, Германия).
Desmodur® H	1,6-гексаметилендиизоцианат (фирма Bayer Materialscience AG, Германия).
Desmophen® PE 170 HN	сложный полиэфир на основе адипиновой кислоты, гександиола и неопентилгликоля, гидроксильное число 66, M_n 1700 г·моль ⁻¹ (фирма Bayer Material-science AG, Леверкузен).
Полиэфир LB 25	монофункциональный полиэфир на основе этиленоксида/пропиленоксида (84% этиленоксида), гидроксильное число 25, M_n 2250 г·моль ⁻¹ (фирма Bayer Materialscience AG, Германия).
MPEG 2000	монофункциональный монометилвый эфир полиэтиленгликоля, номер в Chemical Abstracts 9004-74-4, молекулярная масса 2000 г·моль ⁻¹ (фирма Fluka).
MPEG 1000	монофункциональный монометилвый эфир полиэтиленгликоля, номер в Chemical Abstracts 9004-74-4, молекулярная масса 1000 г·моль ⁻¹ (фирма Fluka).
MPEG 550	монофункциональный метилвый эфир полиэтиленгликоля, номер CAS 9004-74-4, молекулярная масса 550 г·моль ⁻¹ (фирма Fluka).
PEG 2000	бифункциональный полиэтиленгликоль, номер CAS 25322-68-3, молекулярная масса 2000 г·моль ⁻¹ (фирма Sigma-Aldrich).

Tegomer® D3403

бифункциональный полиэтиленгликоль с концевыми группами, молекулярная масса 1200 г·моль⁻¹ (фирма Tego Chemie Service GmbH, Эссен).

Изофорондиамин

1-амино-3,3,5-триметил-5-аминометилциклогексан (фирма Bayer Materialscience AG, Германия).

5 НуНу

гидразин H₂N-NH₂ (фирма Bayer Materialscience AG, Германия).

BDO

1,4-бутандиол (фирма Bayer Materialscience AG, Германия).

Получение дисперсий

Пример 1 (согласно изобретению)

10 209 г полиэфирполиола PE 170 HN и 75 г монофункционального гидрофилизующего средства LB25 при 50°C смешивают с 68 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, после чего при 100°C осуществляют превращение полиэфирполиола в форполимер с достигающим теоретического значения
15 содержанием NCO-групп (NCO-1=6,43%). Добавляют 7,6 г бутандиола и реагенты перемешивают при 50°C до постоянного содержания NCO-групп (NCO-2). После этого вводят 641 г ацетона и смесь охлаждают до 40°C. Для диспергирования в течение 20 минут при энергичном перемешивании по каплям добавляют 520 г воды. С целью удлинения цепей в течение 5 минут, базирясь на NCO-2, добавляют смесь
20 гидразингидрата и изофорондиамин в 177 г воды, при этом 46% остаточных NCO-групп реагирует с гидразингидратом и 45% с изофорондиамином. После этого смесь подвергают дополнительному пятиминутному перемешиванию. Затем при 120 мбар и температуре 40°C отгоняют ацетон. Получают водную дисперсию с содержанием
25 твердого вещества 34,7%, вязкостью 537 мПа·с, показателем pH 5,8 и средним размером частиц 580 нм.

Пример 2 (согласно изобретению)

211 г полиэфирполиола PE 170 HN и 76,4 г монофункционального гидрофилизующего средства MPEG 2000 при 50°C смешивают с 70,6 г 1,6-гекса-
30 метилendiизоцианата, после чего при 100°C осуществляют превращение полиэфирполиола в форполимер с достигающим теоретического значения содержанием NCO-групп (NCO-1=6,50%). Добавляют 7,8 г бутандиола и реагенты перемешивают при 50°C до постоянного содержания NCO-групп (NCO-2). После
35 этого вводят 650,1 г ацетона и смесь охлаждают до 40°C. Для диспергирования в течение 20 минут при энергичном перемешивании по каплям добавляют 526 г воды. С целью удлинения цепей в течение 5 минут, базирясь на NCO-2, добавляют смесь гидразингидрата и изофорондиамин в 181 г воды, при этом 46% остаточных NCO-групп реагирует с гидразингидратом и 45% с изофорондиамином. После этого смесь
40 подвергают дополнительному пятиминутному перемешиванию. Затем при 120 мбар и температуре 40°C отгоняют ацетон. Получают водную дисперсию с содержанием твердого вещества 36,0%, вязкостью 560 мПа·с, показателем pH 5,7 и средним размером частиц 102 нм.

Пример 3 (согласно изобретению)

45 214,4 г полиэфирполиола PE 170 HN и 72,4 г монофункционального гидрофилизующего средства LB25 при 50°C смешивают с 70,4 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, после чего при 100°C осуществляют превращение полиэфирполиола в форполимер с достигающим теоретического значения содержанием NCO-групп (NCO-
50 1=6,51%). Добавляют 7,8 г бутандиола и реагенты перемешивают при 50°C до постоянного содержания NCO-групп (NCO-2). После этого вводят 649 г ацетона и смесь охлаждают до 40°C. Для диспергирования в течение 20 минут при энергичном перемешивании по каплям добавляют 524 г воды. С целью удлинения цепей в течение 5

минут, базируясь на NCO-2, добавляют смесь гидразингидрата и изофторондиамин в 181 г воды, при этом 46% остаточных NCO-групп реагирует с гидразингидратом и 45% с изофторондиамином. После этого смесь подвергают дополнительному
 5 пятиминутному перемешиванию. Затем при 120 мбар и температуре 40°C отгоняют ацетон. Получают водную дисперсию с содержанием твердого вещества 34,9%, вязкостью 423 мПа·с, показателем pH 6,0 и средним размером частиц 650 нм.

Пример 4 (сравнительный)

214 г полиэфирполиола PE 170 HN и 63,1 г монофункционального
 10 гидрофилизирующего средства LB25 при 50°C смешивают с 70,0 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, после чего осуществляют превращение полиэфирполиола в форполимер с достигающим теоретического значения содержанием NCO-групп (NCO-1=6,43%). Добавляют 7,8 г бутандиола и реагенты перемешивают при
 15 50°C до постоянного содержания NCO-групп (NCO-2). После этого вводят 632 г ацетона и смесь охлаждают до 40°C. Для диспергирования в течение 20 минут при энергичном перемешивании по каплям добавляют 507 г воды. С целью удлинения цепей в течение 5 минут, базируясь на NCO-2, добавляют смесь гидразингидрата и изофторондиамин в 181 г воды, при этом 46% остаточных NCO-групп реагирует с
 20 гидразингидратом и 45% с изофторондиамином. После этого смесь подвергают дополнительному пятиминутному перемешиванию. Затем при 120 мбар и температуре 40°C отгоняют ацетон. Получают водную дисперсию с содержанием твердого вещества 33,1%, вязкостью 395 мПа·с, показателем pH 6,2 и средним размером частиц 880 нм.

Пример 5 (сравнительный)

225,1 г полиэфирполиола PE 170 HN и 57,0 г монофункционального
 гидрофилизирующего средства LB25 при 50°C смешивают с 73,2 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, после чего при 100°C осуществляют превращение
 30 полиэфирполиола в форполимер с достигающим теоретического значения содержанием NCO-групп (NCO-1=6,87%). Добавляют 8,2 г бутандиола и реагенты перемешивают при 50°C до постоянного содержания NCO-групп (NCO-2). После этого вводят 646 г ацетона и смесь охлаждают до 40°C. Для диспергирования в течение 20 минут при энергичном перемешивании по каплям добавляют 514 г воды. С целью
 35 удлинения цепей в течение 5 минут, базируясь на NCO-2, добавляют смесь гидразингидрата и изофторондиамин в 190 г воды, при этом 46% остаточных NCO-групп реагирует с гидразингидратом и 45% с изофторондиамином. После этого смесь подвергают дополнительному пятиминутному перемешиванию. Затем при 120 мбар и
 40 температуре 40°C отгоняют ацетон. Получают водную дисперсию с содержанием твердого вещества 37,2%, вязкостью 96 мПа·с, показателем pH 5,8 и средним размером частиц 1800 нм.

Пример 6 (сравнительный)

193,5 г полиэфирполиола PE 170 HN и 73,1 г монофункционального
 45 гидрофилизирующего средства MPEG 2000 при 50°C смешивают с 74,2 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, после чего при 100°C осуществляют превращение полиэфирполиола в форполимер с достигающим теоретического значения содержанием NCO-групп (NCO-1=7,17%). Добавляют 8,2 г бутандиола и реагенты
 50 перемешивают при 50°C до постоянного содержания NCO-групп (NCO-2). После этого вводят 620 г ацетона и смесь охлаждают до 40°C. Для диспергирования в течение 20 минут при энергичном перемешивании по каплям добавляют 487 г воды. С целью удлинения цепей в течение 5 минут, базируясь на NCO-2, добавляют смесь

гидразингидрата и изофторондиамин в 190 г воды, при этом 46% остаточных NCO-групп реагирует с гидразингидратом и 45% с изофторондиамином. После этого смесь подвергают дополнительному пятиминутному перемешиванию. Затем при 120 мбар и температуре 40°C отгоняют ацетон. Получают водную дисперсию с содержанием

5 твердого вещества 32,3%, вязкостью 71 мПа·с, показателем pH 7,1 и средним размером частиц 230 нм.

Пример 7 (сравнительный)

202,7 г полиэфирполиола PE 170 HN и 76,6 г монофункционального

10 гидрофилизирующего средства MPEG 2000 при 50°C смешивают с 77,6 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, после чего при 100°C осуществляют превращение полиэфирполиола в форполимер с достигающим теоретического значения содержанием NCO-групп (NCO-1=7,17%). Добавляют 8,6 г бутандиола и реагенты перемешивают при 50°C до постоянного содержания NCO-групп (NCO-2). После этого

15 вводят 645 г ацетона и смесь охлаждают до 40°C. Для диспергирования в течение 20 минут при энергичном перемешивании по каплям добавляют 510 г воды. С целью удлинения цепей в течение 5 минут, базирясь на NCO-2, добавляют смесь гидразингидрата и изофторондиамин в 199 г воды, при этом 46% остаточных NCO-

20 групп реагирует с гидразингидратом и 45% с изофторондиамином. После этого смесь подвергают дополнительному пятиминутному перемешиванию. Затем при 120 мбар и температуре 40°C отгоняют ацетон. Получают частично скоагулировавшую дисперсию, которую не подвергают анализу.

Пример 8 (сравнительный)

186,6 г полиэфирполиола PE 170 HN и 76,2 г монофункционального

25 гидрофилизирующего средства MPEG 550 при 50°C смешивают с 88,2 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, после чего при 100°C осуществляют превращение полиэфирполиола в форполимер с достигающим теоретического значения содержанием NCO-групп (NCO-1=8,07%). Добавляют 9,3 г бутандиола и реагенты перемешивают при 50°C до постоянного содержания NCO-групп (NCO-2). После этого

30 вводят 641 г ацетона и смесь охлаждают до 40°C. Для диспергирования в течение 20 минут при энергичном перемешивании по каплям добавляют 478 г воды. С целью удлинения цепей в течение 5 минут, базирясь на NCO-2, добавляют смесь

35 гидразингидрата и изофторондиамин в 227 г воды, при этом 46% остаточных NCO-групп реагирует с гидразингидратом и 45% с изофторондиамином. После этого смесь подвергают дополнительному пятиминутному перемешиванию. Затем при 120 мбар и температуре 40°C отгоняют ацетон. Получают водную дисперсию с содержанием

40 твердого вещества 29,7%, вязкостью 107 мПа·с, показателем pH 5,5 и средним размером частиц 99 нм.

Пример 9 (сравнительный)

186 г полиэфирполиола PE 170 HN и 74,9 г бифункционального

45 гидрофилизирующего средства Tegomer D3403 при 50°C смешивают с 84,7 г 1,6-гексаметилендиизоцианата, после чего при 100°C осуществляют превращение полиэфирполиола в форполимер с достигающим теоретического значения содержанием NCO-групп (NCO-1=8,07%). Добавляют 9,3 г бутандиола и реагенты перемешивают при 50°C до постоянного содержания NCO-групп (NCO-2). После этого

50 вводят 631 г ацетона и смесь охлаждают до 40°C. Для диспергирования в течение 20 минут при энергичном перемешивании по каплям добавляют 475 г воды. С целью удлинения цепей в течение 5 минут, базирясь на NCO-2, добавляют смесь гидразингидрата и изофторондиамин в 218 г воды, при этом 46% остаточных NCO-

групп реагирует с гидразингидратом и 45% с изофорондиамином. После этого смесь подвергают дополнительному пятиминутному перемешиванию. Затем при 120 мбар и температуре 40°C отгоняют ацетон. Получают водную дисперсию с содержанием твердого вещества 34,9%, вязкостью 320 мПа·с, показателем pH 5,4 и средним размером частиц 277 нм.

Таблицы с результатами:

Таблица 1					
Обзор используемых, соответственно полученных, водных полиуретановых дисперсий					
Опыт	Стабилизация	Гидрофилизация	Концентрация, % масс.	Функциональность	Молекулярная масса
Impranil® DLN*	Анионная	x	x	x	x
Impranil® DLS*	Анионная/неионная	x	x	x	x
Impranil® DLU*	Анионная/неионная	x	x	x	x
1	Неионная	LB25	20	1	2250
2	Неионная	MPEG	20	1	2000
3	Неионная	LB25	19	1	2250
4*	Неионная	LB25	17	1	2250
5*	Неионная	LB25	15	1	2250
6*	Неионная	MPEG	20	1	1000
7*	Неионная	PEG	20	2	2000
8*	Неионная	MPEG	20	1	550
9*	Неионная	D3403	20	2	1200
* Сравнительный пример					

Таблица 2		
Температура коагуляции и электропроводность полиуретановых дисперсий		
Опыт	Температура коагуляции, °C	Электропроводность, мкСм/см
Impranil® DLN*	>80	1702
Impranil® DLS*	>75	620
Impranil® DLU*	>75	855
1	>75	150
2	>75	107
3	>75	87
4*	68	91
5*	62	105
6*	72	136
7*	Дисперсия не образуется	Дисперсия не образуется
8*	52	112
9*	67	96
* Сравнительный пример		

Из приведенных в таблицах данных следует, что предлагаемые в изобретении дисперсии обладают температурой коагуляции выше 75°C и низкой электропроводностью.

Формула изобретения

1. Водные полиуретанкарбамидные дисперсии для изготовления средств покрытия и шлихтов для стеклянных волокон, содержащие следующие структурные элементы:

А) от 10 до 40 мас.% одного или нескольких алифатических полиизоцианатных соединений,

В) от 40 до 70 мас.%, по меньшей мере, одного полигидроксильного соединения с

молекулярной массой M_n от 400 до 8000 г/моль,

С) от 19 до 49 мас.% неионно-гидрофилизующего монофункционального простого полиоксиалкиленэфира, содержащего только одну гидроксильную или
5 аминогруппу и от 50 до 100 мас.% структурных элементов, производных этиленоксида, и обладающего молекулярной массой M_n от 1200 до 3000 г/моль,

Д) от 0,5 до 10 мас.%, по меньшей мере, одного полиаминного соединения с молекулярной массой M_n от 32 до 400 г/моль и функциональностью ≥ 1 ,

10 Е) от 0,5 до 10 мас.% полигидроксильного соединения с молекулярной массой M_n от 62 до 320 г/моль и функциональностью ≥ 1 , а также

Ф) при необходимости от 0 до 10 мас.% вспомогательных веществ и добавок, причем сумма структурных элементов А)-Ф) всегда составляет 100 мас.%.

2. Водные полиуретанкарбамидные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что
15 компонентом С) являются простые полиоксиалкиленэфиры с молекулярной массой M_n от 1500 до 3000 г/моль.

3. Водные полиуретанкарбамидные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что компонентом Д) является соединение, выбранное из группы, включающей диэтаноламин, гидразин, изофторондиамин и/или этилендиамин.

20 4. Водные полиуретанкарбамидные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что компонентом Д) являются два соединения, выбранные из группы, включающей диэтаноламин, гидразин, изофторондиамин и/или этилендиамин.

5. Водные полиуретанкарбамидные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что
25 компонентом Д) является смесь гидразингидрата с изофторондиамином.

6. Водные средства покрытия, содержащие водные полиуретанполикарбамидные дисперсии по п.1, а также сшивающий агент, выбранный из группы вододиспергируемых или водорастворимых блокированных полиизоцианатов.

30

35

40

45

50