



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009146339/04**, 07.05.2008(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.05.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
16.05.2007 DE 102007023319.3(43) Дата публикации заявки: **27.06.2011** Бюл. № 18(45) Опубликовано: **27.01.2013** Бюл. № 3(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0669352 A1**, 30.08.1995. **US 5710209 A**, 20.01.1998. **US 2006/0211815 A1**, 21.09.2006. **EP 792900 A1**, 03.09.1997. **RU 2252942 C2**, 27.05.2005. **RU 95115520 A**, 27.08.1997.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **16.12.2009**(86) Заявка РСТ:
EP 2008/003634 (07.05.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/138518 (20.11.2008)

Адрес для переписки:

**105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", В.П. Квашнину**

(72) Автор(ы):

**БЛЮМ Харальд (DE),
МЮЛЛЕР Хайно (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)**(54) ПОДКИСЛЕННЫЕ ПОЛИЭФИРПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ДИСПЕРСИИ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к гидроксилсодержащим полиэфирполиуретановым дисперсиям для получения лаков, покрытий и клеевых материалов. Дисперсии содержат продукты взаимодействия (а) по меньшей мере одного, по меньшей мере бифункционального полиола, (b) по меньшей мере одного (потенциально) ионного соединения с по меньшей мере одной кислотной группой и по меньшей мере одной группой, способной реагировать с изоцианатами и выбранной из ряда ди-, три-

или моно-оксикарбоновых кислот, (с) по меньшей мере одного ангидрида кислоты и (d) по меньшей мере одного, по меньшей мере бифункционального полиизоцианатного компонента. Также описаны способы получения таких дисперсий и средства для покрытий, их содержащие. Технический результат - легкое и экономичное получение гидроксилсодержащих полиэфирполиуретановых дисперсий, которые способствуют получению покрытий, обладающих отличными оптическими свойствами и растеканием, незначительной

склонностью к образованию раковин, хорошей устойчивостью по отношению к растворителям

и регулируемые соотношениями между твердостью и эластичностью. 5 н. и 5 з.п. ф-лы.

RU 2 4 7 3 5 7 0 C 2

RU 2 4 7 3 5 7 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08G 18/12 (2006.01)*C08G 18/34* (2006.01)*C08G 18/66* (2006.01)*C09D 175/06* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009146339/04, 07.05.2008**(24) Effective date for property rights:
07.05.2008

Priority:

(30) Convention priority:
16.05.2007 DE 102007023319.3(43) Application published: **27.06.2011 Bull. 18**(45) Date of publication: **27.01.2013 Bull. 3**(85) Commencement of national phase: **16.12.2009**(86) PCT application:
EP 2008/003634 (07.05.2008)(87) PCT publication:
WO 2008/138518 (20.11.2008)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", V.P. Kvashninu**

(72) Inventor(s):

**BLJuM Kharal'd (DE),
MJuLLER Khajno (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)**(54) ACIDIFIED POLYESTER POLYURETHANE DISPERSIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to hydroxyl containing polyester polyurethane dispersions for producing lacquer, coatings and adhesive materials. The dispersions contain products of reacting (a) at least one, at least bifunctional polyol, (b) at least one (potentially) ionic compound with at least one acid group and at least one group capable of reacting with isocyanates and selected from di-, tri- or mono-oxycarboxylic acids, (c) at

least one acid anhydride and (d) at least one, at least bifunctional polyisocyanate component. Also described are methods of producing said dispersions and coating agents containing said dispersions.

EFFECT: easy and cheap production of hydroxyl containing polyester polyurethane dispersions which enable to obtain coatings having excellent optical properties and flow, low susceptibility to pitting, good resistance to solvents and controlled relationship between hardness and elasticity.

10 cl

Изобретение касается новых подкисленных полиэфирполиуретановых дисперсий с гидроксильными группами, способа их получения и применения их в комбинации с отверждающими смолами для изготовления лаков, покрытий и клеевых материалов.

Разбавляемые водой полиэфиры получают благодаря тому, что гидроксильные группы полиэфира реагируют с ангидридами кислот, в результате чего карбоксильные группы встраиваются в полиэфиры, которые после нейтрализации превращаются в продукты с гидрофильными солевыми группировками. Такие продукты описаны, например, в европейской заявке на патент EP-A 0330139 и в немецкой заявке на патент DE-A 37,39,332. Поскольку встроенные таким образом карбоксильные группы в водном растворе или дисперсии проявляют склонность к омылению, возрастающую с увеличением показателя pH, такие продукты в относительно больших количествах растворяют в органических растворителях и диспергируют в воде только перед самым приготовлением или нанесением лака. Таким образом, минимизируются возможные проблемы, связанные со склонностью к омылению. Правда, это достигается с помощью очень высокого содержания органических растворителей, что не соответствует современным требованиям к малотоксичным покрытиям (с ограниченным выделением токсичных веществ в атмосферу). Кроме того, дополнительная стадия диспергирования относительно затруднительна и требует больших затрат.

Водные полиэфирные дисперсии часто получают взаимодействием гидроксилсодержащих полиэфиров с оксикарбоновыми кислотами и полиизоцианатами. Благодаря этому удается через промежуточное образование устойчивых к гидролизу уретановых группировок встраивать в полимер кислотные группы, необходимые для гидрофиллизации. Такие продукты описаны, например, в европейских заявках на патент EP-A 0498156, EP-A 0495205, в немецких заявках на патент DE-A 39,36,288 или DE-A 35,45,618. Такие полиэфирные дисперсии с уретановыми группировками обычно проявляют хороший уровень устойчивости при хранении, а также хорошие механические или оптические свойства пленок. Недостаток, однако, состоит в том, что для получения этих полиэфирных дисперсий с уретановыми группировками, как правило, требуются повышенные количества растворителей, которые затем нужно вновь отгонять. Кроме того, продукты обнаруживают заметно более высокие, чем чистые полиэфиры, молекулярные веса, что может отрицательно отразиться на смачивании пигмента, оптических свойствах пленок, а также на сцеплении с проблемными грунтовыми покрытиями по сравнению с чистыми полиэфирами.

По-прежнему существует потребность в водных полиэфирполиуретановых дисперсиях, которые могут быть получены простым путем, не нуждаются в необычных исходных полиэфирных материалах, обнаруживают очень хорошую окрашиваемость пигментами и представляют возможность получения высококачественных прозрачных лаков и покрытий с очень хорошим растеканием, регулируемой степенью твердости/гибкости, а также стабильностью и хорошими защитными свойствами, предохраняющими от действия ударов камней и от коррозии. Дисперсии также должны быть устойчивыми при хранении при 40°C в комбинации с различными отверждающими смолами, причем это не должно приводить к повышенным изменениям вязкости, тем более - к образованию осадка. Часто это происходит в том случае, если дисперсия и сшивающий агент недостаточно совместимы или реакции сшивания протекают замедленно.

Неожиданно было обнаружено, что особые гидроксилсодержащие

полиэфирполиуретановые дисперсии, подкисленные ангидридами кислот, очень хорошо удовлетворяют установленным требованиям и в комбинации с отверждающими смолами, как, например, меламиновые смолы и/или полиизоцианаты, затвердевают в лаки и покрытия с требуемыми свойствами.

Объектом изобретения являются гидроксилсодержащие полиэфирполиуретановые дисперсии, содержащие продукты взаимодействия

а) по меньшей мере одного, по меньшей мере бифункционального полиола,

б) по меньшей мере одного (потенциально) ионного соединения, имеющего хотя бы одну кислотную группу и хотя бы одну группу, способную реагировать с изоцианатами и выбранную из ряда: ди-, три- или моноокси-карбоновые кислоты, гидроксисульфоновые кислоты, аминосульфоновые кислоты или аминокарбоновые кислоты,

с) по меньшей мере одного ангидрида кислоты и

д) по меньшей мере одного, по меньшей мере бифункционального полиизоцианатного компонента.

В другом варианте исполнения полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению дополнительно содержат

е) по меньшей мере один, по меньшей мере моно-гидроксилсодержащий, полиоксипропиленовый компонент в качестве структурного элемента

При необходимости, полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению могут содержать также другие компоненты f).

Полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению предпочтительно являются продуктами взаимодействия

от 70 до 93 вес.%, предпочтительно от 75 до 90 вес.% компонента а),

от 0,1 до 3 вес.%, предпочтительно от 0,5 до 1,5 вес.% компонента б),

от 2 до 12 вес.%, предпочтительно от 3 до 7,5 вес.% компонента с),

от 2 до 12 вес.%, предпочтительно от 3 до 7 вес.% компонента д),

от 0,1 до 5 вес.%, предпочтительно от 0,25 до 3,5 вес.% компонента е) и

от 0 до 20 вес.%, предпочтительно от 0 до 10 вес.% компонента f),

причем процентные данные компонентов а)-f) в сумме составляют 100 вес.%

Подходящими полиолами для компонента а) являются гидроксилсодержащие полиэфиры, поликарбонаты, простые полиэфиры, полиэфирамиды и полиэфиримиды (сложные и простые), полиэфирполиолы и/или поликарбонатполиэфиры (сложные и простые). Подходящие полиолы а) обнаруживают функциональность от 1,5 до 4.

Предпочтительно полиол-компонент а) состоит из смеси по меньшей мере двух полиолов, причем полиолы выбраны из группы гидроксилсодержащих полиэфиров, поликарбонатов, простых полиэфиров, полиэфирполиолов и/или поликарбонатполиэфиров (сложных и простых), со средним молекулярным весом от 800 до 6000 г/моль, предпочтительно от 650 до 2500 г/моль и функциональностью от 2 до 3,5, предпочтительно от 1,8 до 2,5, причем по меньшей мере один полиол представляет собой полиэфир. Предпочтительные простые полиэфирполиолы имеют молекулярные веса от 344 до 2500 г/моль и среднюю функциональность от 2 до 3.

Особенно предпочтительные компоненты а) по меньшей мере на 75 вес.% состоят из одного полиэфирполиола и не более чем на 25 вес.%, из простых полиэфирполиолов, и/или поликарбонатполиолов, и/или второго полиэфирполиола, отличного от первого (полиэфирполиола).

Теоретическая функциональность полиэфирполиолов определяется по формуле:

$$\text{Val}[\text{OH}] - \text{Val}[\text{COOH}] / (\text{Mol}[\text{COOH}] + \text{Mol}[\text{OH}]) - \text{Val}[\text{COOH}].$$

Полиэфирполиолы, используемые в качестве компонента а), имеют рассчитанные теоретические молекулярные веса от 500 до 5000 г/моль, предпочтительно от 750 до 4000 г/моль.

Теоретический молекулярный вес полиэфира определяется по формуле:

Масса исходной смеси [г] / (моль [COOH] + моль [OH]) - Val[COOH].

Предпочтительные полиэфиры, используемые в полиол-компоненте а), являются продуктами взаимодействия

а1) от 30 до 70 вес.% дикарбоновых кислот,

а2) от 20 до 60 вес.% диолов,

а3) от 0 до 50 вес.% триолов и/или тетраолов, а также

а4) от 0 до 50 вес.% монокарбоновых кислот.

Подходящими исходными материалами а1) для полиэфиров являются, например, фталевый ангидрид, изофталевая и терефталевая кислоты, адипиновая, себациновая, пробковая и янтарная кислоты, малеиновый ангидрид, димерные жирные кислоты, тетрагидрофталевый ангидрид, гексагидрофталевый ангидрид, циклогександикарбоновая кислота или тримеллитовый ангидрид и их смеси.

Предпочтительными компонентами а1) являются адипиновая кислота, фталевый ангидрид, тетрагидрофталевый ангидрид или изофталевая кислота.

Подходящими исходными веществами а2) для полиэфиров являются, например, 1,2-этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, 1,4-диметил-циклогексан, 1,4-циклогексан-диол, бутендиол, 1,3-бутиндиол, гидрированные бисфенолы, триметил-пентандиол, 1,8-октандиол или трициклодекандиметанол и их смеси. Предпочтительными компонентами а2) являются 1,4-бутандиол, неопентилгликоль, 1,2-пропиленгликоль, этиленгликоль, диэтилен-гликоль или 1,6-гександиол.

Подходящими исходными веществами а3) для полиэфиров являются, например, триметилпропан, этоксилированный триметилпропан, пропоксилированные триметилпропан и глицерин, этоксилированный глицерин, глицерин, пентаэритрит, касторовое масло или их смеси. Предпочтительными компонентами а3) являются триметилпропан, глицерин, касторовое масло или пентаэритрит.

Подходящими исходными веществами а4) для полиэфиров являются, например, жирные кислоты с 8-22 атомами углерода, например, 2-этилгексановая кислота, стеариновая кислота, масляная кислота, линолевая кислота (из соевого масла), арахидовая кислота, другие ненасыщенные жирные кислоты, гидрированные жирные кислоты, бензойная кислота или их смеси.

Предпочтительные полиэфирполиолы а) имеют средние молекулярные веса от 900 до 2500 г/моль и среднюю функциональность от 2 до 3,5 и гидроксильное число от 120 до 170, предпочтительно от 130 до 160 мг КОН/г.

Компонент б) представляет собой (потенциально) ионное соединение, содержащее по меньшей мере одну кислотную группу и по меньшей мере одну группу, способную реагировать с изоцианатами. Подходящими кислотными группами являются, например, карбоксильные и сульфокислотные группы. Подходящими группами, способными реагировать с изоцианатами, являются, например, гидроксильная и/или аминогруппы.

Подходящими соединениями для компонента б) являются: ди-, или три-, или монооксикарбоновые кислоты, гидроксисульфоновые кислоты, амино-сульфоновые

кислоты или аминокарбоновые кислоты, например, 2,2-бис(окси-метил)-алканкарбоновые кислоты, как диметилोलуксусная кислота, 2,2-диметилолмасляная кислота или 2,2-диметилолпентановая кислота, дигидрокси-янтарная кислота, продукты присоединения по реакции Михаэля акриловой кислоты к аминам, например, изофторондиамину или гексаметилендиамину, или смеси подобных кислот и/или диметилолпропионовой кислоты, и/или окси-пивалиновой кислоты. Возможно также применение сульфокислот с двумя гидроксильными группами, при необходимости, содержащих группировки простого эфира, такого типа, который описан в заявке на патент США US-A 4108814, или также 2-аминоэтил-аминоэтансульфокислоты.

Предпочтительно в случае компонента b) речь идет о карбоновой кислоте, содержащей одну или две гидроксильные и/или аминогруппы. Особенно предпочтительно в качестве компонента b) применяют диметилолпропионовую кислоту и/или оксипивалиновую кислоту.

Кислотные числа полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению, введенные с компонентом b), составляют менее 17,0 мг КОН/г вещества, предпочтительно менее 7,0 мг КОН/г вещества.

Компонент c) состоит по меньшей мере из одного ангидрида кислоты, например, фталевого ангидрида, тетрагидрофталевого ангидрида, гекса-гидрофталевого ангидрида, малеинового ангидрида, тримеллитового ангидрида или пиро-меллитового ангидрида. Предпочтительным является тримеллитовый ангидрид.

Кислотные числа полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению, введенные с компонентом c), составляют от 1 до 69 мг КОН/г вещества, предпочтительно от 17,0 до 45 мг КОН/г вещества, и особенно предпочтительно от 28 до 36 мг КОН/г вещества.

Свободные кислотные группы компонентов b) и c) представляют собой "потенциально ионные группы", тогда как в случае солеподобных групп - карбоксилатов или сульфонов, получаемых в результате нейтрализации с помощью нейтрализующих средств, - речь идет об "ионных" группах.

Компонент d) представляет собой по меньшей мере один, по меньшей мере бифункциональный полиизоцианат. Это могут быть ди-, три- или, при необходимости, полифункциональные алифатические изоцианаты, например, гексаметилендиизоцианат, бутандиизоцианат, изофторондиизоцианат, 1-метил-2,4(2,6)-диизоцианатодигексан, норборнандиизоцианат, тетраметил-ксилилендиизоцианат, гексагидроксилилендиизоцианат, нонантриизоцианат, 4,4'-диизоцианатодигексилметан. Подходящими являются также ароматические изоцианаты, например, 2,4(2,6)-диизоцианатотолуол или 2,4- или 4,4'-диизоцианатодифенилметан, а также высокомолекулярные или олигомерные полиизоцианаты на основе вышеназванных, с молекулярными весами от 336 до 1500. Можно применять также смеси этих изоцианатов.

Предпочтительно применяют изофторондиизоцианат, и/или гексаметилендиизоцианат, и/или 2,4 (2,6)-диизоцианатотолуол.

Подходящими моно-гидроксилсодержащими полиоксиэтиленовыми компонентами e) являются полимеры из оксида этилена или сополимеры, или блок-сополимеры оксида этилена с оксидом пропилена, например, моногидроксил-содержащие полиоксиэтиленовые полиэфиры, моно-гидроксил содержащие оксипропиленовые/оксиэтиленовые полиэфиры (сополимеры или блок-сополимеры), причем в качестве молекул-инициаторов подходящими являются, например, метанол,

бутанол, этанол, метоксипропанол, бутилгликоль или моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля. Компоненты е) имеют молекулярный вес от 350 до 2500 г/моль, предпочтительно от 500 до 2300 г/моль.

Предпочтительными компонентами е) являются моно-гидроксил-содержащие полиоксиэтиленовые компоненты, как, например, Polyether LB 25 [бутоксиполиэтиленгликоль; МВ 2250 г/моль; Bayer MaterialScience AG, Deutschland] или метоксиполиэтиленгликоли с молекулярными весами от 500 до 1500 г/моль [например, MPEG 750, DOW Chemical Company, USA],

Подходящими компонентами f) могут быть моноамины, диамины, полиамины, аминокспирты, диолы, триолы, тетраолы, моно-спирты, ди- или трифункциональные полиэфиры, бифункциональные поликарбонат-полиолы, как, например, гидразин(гидрат), дигидразид адипиновой кислоты, этилендиамин, изофорон-диамин, диэтилентриамин, этиленгликоль, пропиленгликоль, неопентилгликоль, бутандиол, гександиол, тримети-лолпропан, бутилгликоль, бутилдигликоль или метоксипропанол, 2-этил-гексанол, стеариловый спирт, бензиловый спирт, полиоксипропиленовые диолы или триолы, или поли-ТГФ-диолы, или алифатические поликарбонатдиолы, с молекулярными весами от 600 до 3000 г/моль, или смеси указанных или иных компонентов f).

Для получения полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению в принципе можно использовать различные способы.

Объектом изобретения является способ (I) получения полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению, отличающийся тем, что на первой стадии полиол-компонент а) и кислотный компонент b) реагируют с поли-изоцианатным компонентом d) до содержания NCO-групп = 0%; на второй стадии продукт реакции взаимодействует с ангидридным компонентом c) при температуре от 80°C до 180°C до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии перестанут обнаруживаться полосы поглощения ангидридов, затем добавляют нейтрализующее средство и при необходимости органический растворитель и/или вспомогательное вещество и с помощью добавки воды к полимеру, или полимера к воде получают дисперсию.

В том случае, если используют гидроксилсодержащий полиокси-этиленовый компонент е) или, при необходимости, компоненты f), они реагируют с компонентами а), b) и d) на первой стадии способа (I) согласно изобретению.

При необходимости, в процессе способа (I) согласно изобретению уже на первой стадии могут присутствовать органические растворители или добавляться подходящие катализаторы. Избыточные количества растворителя затем можно полностью или частично удалить путем дистилляции.

В другом варианте исполнения способа (I) согласно изобретению на первой стадии с кислотным компонентом b) и полиизоцианатным компонентом d) реагирует часть общего количества полиол-компонента а), а на второй стадии добавляют оставшееся количество этого компонента, причем на первой стадии в реакции используют от 15 до 75 вес.%, предпочтительно от 25 до 60 вес.% общего количества полиол-компонента а). Такой способ действия является предпочтительным.

Объектом изобретения является также способ (II) получения полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению, отличающийся тем, что на первой стадии полиол-компонент а) взаимодействует с ангидридным компонентом c) при температуре от 80°C до 180°C до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии перестанут обнаруживаться полосы поглощения ангидридов; на второй стадии продукт реакции взаимодействует с кислотным компонентом b) и полиизоцианатным

компонентом d) до содержания NCO-групп = 0%, а затем добавляют нейтрализующее средство и, при необходимости, органический растворитель и/или вспомогательное вещество и с помощью добавки воды к полимеру, или полимера к воде получают дисперсию.

В том случае, если используют гидроксилсодержащий полиоксиэтиленовый компонент е) или, при необходимости, компоненты f), они реагируют с компонентами b) и d) на второй стадии способа (II) согласно изобретению.

При необходимости, в процессе способа (II) согласно изобретению уже на второй стадии могут присутствовать органические растворители или добавляться подходящие катализаторы. Избыточные количества растворителя затем можно полностью или частично удалить путем дистилляции.

В другом варианте исполнения способа (II) согласно изобретению на первой стадии с ангидридным компонентом c) реагирует часть общего количества полиол-компонента а), а на второй стадии добавляют оставшееся количество этого компонента, причем на первой стадии в реакции используют от 15 до 75 вес.%, предпочтительно от 25 до 60 вес.% общего количества полиол-компонента а). Такой способ действия для способа (II) также является предпочтительным.

Подходящими катализаторами являются, например, дилаурат дибутил-олова, 2-октоат олова, дибутилоловооксид, диазабициклононан, диазабициклоундецен, соли цинка или висмута, третичные амины, например, триэтиламин, диметилциклогексиламин или этилдиизопропиламин.

Подходящими нейтрализующими средствами являются, например, триэтиламин, N-метилморфолин, диметилизопропиламин, этилдиизопропиламин, диметилэтанолламин, метилдиэтанолламин, триэтанолламин, диэтанолламин, этанолламин, 2-амино-2-метил-1-пропанол, аммиак, диметилциклогексиламин, морфолин, гидроксид калия или натрия, или их смеси.

В целом нейтрализующие средства добавляют в таком количестве, чтобы степень нейтрализации, в пересчете на введенные кислотные группы, составляла от 40 до 150%, предпочтительно от 60 до 100%. Особенно предпочтительно степень нейтрализации выбирают таким образом, чтобы значение pH дисперсии согласно изобретению составляло от 6,7 до 7,3.

Подходящими растворителями для получения полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению в принципе являются все растворители, не активные по отношению к изоцианатам, например, N-этилпирролидон, N-метилпирролидон, диалкиловые эфиры диэтиленгликоля, метокси-пропилацетат, растворитель Naphta®, ацетон или метилэтилкетон. После реакции с ангидридом кислоты можно добавлять и другие растворители, например, бутилгликоль, метоксипропанол, диэтиленгликоль или бутилдигликоль. Избыточные количества растворителей можно удалять путем дистилляции, причем этот процесс удаления можно производить в вакууме, при температуре, например, от 20 до 80°C во время или после диспергирования в дистиллированной воде. Предпочтительно, однако, растворители применяют только в таких количествах, чтобы получающиеся в результате дисперсии согласно изобретению содержали не более 5 вес.% органических растворителей.

Содержание твердой фазы в полиэфирполиуретановых дисперсиях согласно изобретению составляет от 30 до 55 вес.%, предпочтительно от 35 до 45 вес.%.

Размер частиц полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению (диаметр определен с помощью LKS-измерений) составляет от 10 до 300 нм, предпочтительно от 15 до 60 нм, особенно предпочтительно от 15 до 40 нм.

Полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению можно также смешивать с другими ионными или неионными дисперсиями и применять совместно; в принципе подходящими являются, например, дисперсии поливинилацетата, полиэтилена, полистирола, полибутадиена, поливинилхлорида, полиуретана, других

полиэфиров, полиакрилатов и/или сополимеров.

Объектом настоящего изобретения являются также средства для покрытия, содержащие полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению.

Средства для покрытия могут содержать также обычные вспомогательные вещества и добавки. Сюда относятся, например, сшивающие агенты, как карбодиимиды, полиизоцианаты, блокированные полиизоцианаты, а также аминоксодержащие отверждающие смолы, например, частично или полностью этерифицированные меламиновые смолы, или мочевино-формальдегидные продукты конденсации, или отверждающие аминопластовые смолы; органические или неорганические пигменты, например, металлсодержащие пигменты на основе хлопьевидного алюминия; наполнители, например сажа, кремниевая кислота, тальк, каолин, стекло в виде порошка или волокон, целлюлоза, и их смеси, или другие обычные добавки для получения лаков, покрытий и клеевых материалов, например, поверхностно-активные вещества, эмульгаторы, стабилизаторы, противоосадочные средства, стабилизаторы стойкости к УФ, пеногасители, антиоксиданты, вещества, предотвращающие образование пленки, средства, способствующие растеканию, загустители или бактерициды.

Объектом изобретения является также применение полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению для получения лаков, покрытий, клеевых материалов или герметиков.

Объектом изобретения являются также средства для покрытия, содержащие

А) гидроксилсодержащие полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению,

В) полиизоцианаты, блокированные или содержащие свободные изоцианатные группы, или аминоксодержащие отверждающие смолы, причем полиизоцианаты, при необходимости, могут быть модифицированы гидрофильными группами.

Подходящими блокированными полиизоцианатами являются, например, продукты взаимодействия бифункциональных изоцианатов, как изофорон диизоцианат, гексаметилендиизоцианат, 2,4- или 2,6-диизоцианато-толуол, 4,4'-дифенилметандиизоцианат или их тримеры большего молекулярного веса, биуреты, уретаны или аллофанаты, - с блокирующим реагентом, как метанол, этанол, бутанол, гексанол, бензиловый спирт, ацетоксим, бутаноноксим, капролатам, фенол, диметилмалонат, диэтилмалонат, диметилпиразол, триазол, диметилтриазол, ацетоуксусный эфир, диизопропиламин, дибутиламин, трет.-бутилбензиламин, этилциклопентанонкарбоксилат, дициклогексил-амин или трет.-бутилизопропиламин.

Указанные блокированные полиизоцианаты путем введения гидрофильных групп, как, например, сульфонат- или карбоксилат-группы, и/или полиоксиэтиленовые структуры, можно перевести в водно-диспергируемую форму и применять в таком виде совместно с полиэфирполиуретановыми дисперсиями согласно изобретению. Указанные блокированные полиизоцианаты можно также получать при совместном применении гидрокси- или аминоксодержащих, а также высокомолекулярных компонентов, как, например, диолы, триолы, аминокспирты, сложные полиэфиры, простые полиэфиры, поликарбонаты и смеси названных или других исходных веществ.

Полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению можно применять для

получения лаков и покрытий горячей сушки, которые затвердевают при температурах от 80°C до 230°C. Предпочтительными областями применения при этом являются наполненные лаковые покрытия горячей сушки, лаки однослойного покрытия, защитные грунтовые покрытия от ударов камней и пигментированные покровные лаки.

Полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению можно применять также для получения реактивных водных двухкомпонентных (2К) полиуретановых лаков и покрытий.

Предпочтительными являются водные реактивные двухкомпонентные средства для покрытия, содержащие

А) от 60 до 98 вес.% полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению,

В) от 2 до 40 вес.% содержащих свободные изоцианатные группы полиизоцианатов, которые при необходимости могут быть модифицированы гидрофильными группами.

Полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению в принципе пригодны для покрытия, лакирования, склеивания, обработки и герметизации различных субстратов, особенно металлов, дерева, керамики, камня, бетона, битума, жесткого волокна, стекла, фарфора, пластмасс, кожи или текстиля самого разного рода.

Средства для покрытия, содержащие полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению, отличаются очень хорошими технологическими свойствами и образуют покрытия, которые показывают отличные оптические свойства и растекание, очень незначительную склонность к образованию раковин, хорошую устойчивость и сбалансированное соотношение степени жесткости/эластичности.

Если наносить на субстраты одни полиэфирполиуретановые дисперсии согласно изобретению, то получаются прозрачные, очень хорошо растекающиеся слои, без проплешин или раковин, и можно получать слои очень большой толщины.

Примеры

Полиэфирполиол PES1)

В 5 л-реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, насадкой для дистилляции и газопроводной трубкой, при 190°C 2486 г фталевого ангидрида этерифицируют 563 г триметилпропана, 874 г неопентилгликоля и 890 г диэтиленгликоля в присутствии 2 г катализатора Fascat® 4100 (оловянный катализатор, Arkema Inc., USA), до тех пор, пока кислотное число не достигнет значения 2,4. Полиэфир PES1) имеет ОН-число 148 мг КОН/г вещества.

Полиэфирполиол PES2)

В 5 л-реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, насадкой для дистилляции и газопроводной трубкой, при 190°C 1743 г изофталевой кислоты этерифицируют 563 г триметилпропана, 1747 г неопентилгликоля и 920 г адипиновой кислоты в присутствии 2 г катализатора Fascat® 4100 (оловянный катализатор, Arkema Inc., USA), до тех пор, пока кислотное число не достигнет значения 2,4. Полиэфир PES2) имеет ОН-число 146 мг КОН/г вещества.

Полиэфирполиол PES3)

В 5 л-реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, насадкой для дистилляции и газопроводной трубкой, при 190°C 932 г фталевого ангидрида этерифицируют 549 г триметилпропана, 1765 г диэтиленгликоля и 1743 г изофталевой кислоты в присутствии 2 г катализатора Fascat® 4100 (оловянный катализатор, Arkema Inc., USA), до тех пор, пока кислотное число не достигнет значения 2,1. Полиэфир PES3) имеет ОН-число 136 мг КОН/г вещества.

Полиэфирполиол PES4)

В 15 л-реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, насадкой для дистилляции и газовой трубкой, при 190°C 7104 г фталевого ангидрида этерифицируют 1568 г триметилпропана, 5043 г диэтиленгликоля и 856 г касторового масла в присутствии 2 г катализатора Fascat® 4100 (оловянный катализатор, Arkema Inc., USA), до тех пор, пока кислотное число не достигнет значения 2,2. Полиэфир PES1) имеет ОН-число 150 мг КОН/г вещества.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 1)

В 4-л реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 444 г полиэфирполиола PES4), 10 г диметилпропионовой кислоты и 15,5 г полиэфира LB 25 (моногидроксилзамещенный полиэтиленоксид, MB 2250 г/моль; Bayer Materialscience AG, Deutschland) и гомогенизируют при 100°C. Затем добавляют смесь из 12,8 г изофорондиизоцианата и 38,6 г гекса-метиленадиизоцианата и перемешивают при 120°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют 57,3 г тримеллитового ангидрида и дополнительно 444 г полиэфирполиола PES4), смесь нагревают до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии больше не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Тогда при перемешивании добавляют 113 г бутилгликоля, смесь охлаждают до 80°C, нейтрализуют действием 52 г диметилэтанолamina и диспергируют с помощью добавки 1246 г дистиллированной воды.

Получают PES-PUR-дисперсию 1), с содержанием твердой фазы 41,2%, значением pH 6,8 и средним размером частиц 27 нм.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 2)

В 4-л реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 443 г полиэфирполиола PES2), 10 г диметилпропионовой кислоты и 7,7 г полиэфира LB 25 (моногидроксилзамещенный полиэтиленоксид, MB 2250 г/моль; Bayer Materialscience AG, Deutschland) и гомогенизируют при 100°C. Затем добавляют смесь из 12,8 г изофорондиизоцианата и 38,6 г гекса-метиленадиизоцианата, а затем - 56 г N-этилпирролидона и смесь перемешивают при 120°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют 57,3 г тримеллитового ангидрида и дополнительно 442 г полиэфирполиола PES4) и 28 г N-этилпирролидона, смесь нагревают до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии больше не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Тогда при перемешивании добавляют 28 г бутилгликоля, смесь охлаждают до 80°C, нейтрализуют действием 55 г диметилэтанолamina и диспергируют с помощью добавки 1230 г дистиллированной воды.

Получают PES-PUR-дисперсию 2), с содержанием твердой фазы 43,2%, значением pH 7,3 и средним размером частиц 19 нм.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 3)

В 4-л реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 437 г полиэфирполиола PES1), 10 г диметилпропионовой кислоты и 7,8 г полиэфира LB 25 (моногидроксилзамещенный полиэтиленоксид, MB 2250 г/моль; Bayer Materialscience AG, Deutschland) и гомогенизируют при 100°C. Затем добавляют смесь из 12,8 г изофорондиизоцианата и 38,6 г гекса-метиленадиизоцианата, а затем - 55 г N-этилпирролидона и смесь перемешивают при 120°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют 57,3 г тримеллитового ангидрида и дополнительно 436 г полиэфирполиола PES1) и смесь нагревают до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии больше не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Тогда при

перемешивании добавляют 55 г бутилгликоля, смесь охлаждают до 80°C, нейтрализуют действием 55 г диметилэтаноламина и диспергируют с помощью добавки 1217 г дистиллированной воды.

Получают PES-PUR-дисперсию 3), с содержанием твердой фазы 41,1%, значением pH 7,3 и средним размером частиц 24 нм.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 4)

В 4-л реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 476 г полиэфирполиола PES3), 10 г диметилпропионовой кислоты и 7,8 г полиэфира LB 25 (моногидроксилзамещенный полиэтиленоксид, MB 2250 г/моль; Bayer Materialscience AG, Deutschland) и гомогенизируют при 100°C. Затем добавляют смесь из 31,9 г изофорондиизоцианата и 24,2 г гексаметилендиизоцианата, а затем - 57 г N-этилпирролидона и смесь перемешивают при 120°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют 57,3 г тримеллитового ангидрида и дополнительно 475 г полиэфирполиола PES3) и смесь нагревают до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии больше не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Тогда при перемешивании добавляют 63 г бутилгликоля, смесь охлаждают до 80°C, нейтрализуют с помощью 54 г диметилэтаноламина и диспергируют под действием добавки 1320 г дистиллированной воды.

Получают PES-PUR-дисперсию 4), с содержанием твердой фазы 40,2%, значением pH 6,8 и средним размером частиц 21 нм.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 5)

В 4-л реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 402 г полиэфирполиола PES4), 69 г полиэфира, полученного из адипиновой кислоты/гександиола/неопентигликоля, с OH-числом 66 г/моль, и 11,3 г диметилпропионовой кислоты и гомогенизируют при 100°C. Затем добавляют смесь из 37,3 г изофорондиизоцианата и 18,8 г гексаметилендиизоцианата и перемешивают при 120°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют 57,4 г тримеллитового ангидрида и дополнительно 433 г полиэфирполиола PES4), смесь нагревают до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии больше не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Тогда при перемешивании добавляют 114 г бутилгликоля, смесь охлаждают до 80°C, нейтрализуют действием 53 г диметилэтаноламина и диспергируют с помощью добавки 1253 г дистиллированной воды.

Получают PES-PUR-дисперсию 5), с содержанием твердой фазы 43,0%, значением pH 6,7 и средним размером частиц 23 нм.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 6)

В 4-л реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 261 г полиэфирполиола PES4) и 6,8 г диметилпропионовой кислоты и гомогенизируют при 100°C. Затем добавляют 37,5 г изофорондиизоцианата и перемешивают при 120°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют 34,1 г тримеллитового ангидрида и дополнительно 261 г полиэфирполиола PES4), смесь нагревают до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии больше не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Тогда при перемешивании добавляют 66 г бутилгликоля, смесь охлаждают до 80°C, нейтрализуют действием 31 г диметилэтаноламина и диспергируют с помощью добавки 635 г дистиллированной воды.

Получают PES-PUR-дисперсию 6), с содержанием твердой фазы 44,3%, значением pH

6,7 и средним размером частиц 25 нм.

Результаты технологических испытаний

Испытание на растекание

5 PES-PUR-дисперсии 1), 2), 3), 4), 5) и 6), разбавляют добавкой 20% воды каждую, и эти разбавленные растворы наливают, соответственно, на очищенную стеклянную пластинку таким образом, чтобы раствор мог стекать. Затем визуально оценивают растекание (оценка: в порядке = i.O./в П., или не в порядке = n.i.O./н.в П.) и склонность к образованию раковин (оценка: m = количество раковин, от m1 [отсутствие раковин
10 или совершенно единичные раковины] до m5 [очень много раковин] и g = размер раковины, от g1 [отсутствие раковин или очень маленькие раковины] до g5 [очень большие раковины]).

15 Испытание на растекание PES-PUR-дисперсии 1)
раковины: m1/g1; растекание: i.O./в П.

Испытание на растекание PES-PUR-дисперсии 2)
раковины: m1/g1; растекание: i.O./в П.

Испытание на растекание PES-PUR-дисперсии 3)
раковины: m1/g1; растекание: i.O./в П.

20 Испытание на растекание PES-PUR-дисперсии 4)
раковины: m1/g1; растекание: i.O./в П.

Испытание на растекание PES-PUR-дисперсии 5)
раковины: m1/g1; растекание: i.O./в П.

25 Испытание на растекание PES-PUR-дисперсии 6)
раковины: m1/g2; растекание: i.O./в П.

Из полиэфирполиуретановых дисперсий согласно изобретению получают прозрачные лаки

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 1)

30 Компоненты: 207 г PES-PUR-дисперсии 1), 15,5 г Maprenal® MF 904 (меламиновая смола Ineos Melamins GmbH, Frankfurt, Deutschland); 1,7 г Additol® XW 395 (смачивающая добавка, Cytec Surface Specialities; USA), 1,7 г Surfynol® 104E (сурфактант, Air Products Chemicals Europe B.V., Niederlande), 4,5 г 10%-ного водного раствора диметилэтанолamina и 58 г дистиллированной воды.

35 Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут обжигают (подвергают горячей сушке) при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 35%, продолжительность растекания (по ISO 5) 38 сек. Продолжительность растекания
40 остается постоянной и через 10 дней хранения при 40°C. После горячей сушки получают лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 113 сек по DIN 53157 и растворимость - 0123*.

45 Испытания растворимости: загрузка отвержденной лаковой пленки, в течение 1 минуты в каждом случае 4 различными растворителями

Оценки: 0 = хорошее состояние (без изменений), 1 = незначительное размягчение (обратимое), 2 = среднее размягчение (обратимое), 3 = сильное размягчение, 4 = слабое повреждение лака, 5 = лак растворяется.
50

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 2): Компоненты: 197 г PES-PUR-дисперсии 1), 15,5 г Maprenal® MF 904; 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 3,9 г 10%-ного водного раствора диметилэтанолamina и 20 г дистиллированной воды.

Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут подвергают горячей сушке при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 42%, продолжительность растекания (по ISO 5) 40 сек. После горячей сушки получают лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 168 сек и растворимость - 2222.

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 3): Компоненты: 207 г PES-PUR-дисперсии 1), 15,5 г Maprenal® MF 904; 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 4,5 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 35 г дистиллированной воды.

Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут обжигают (подвергают горячей сушке) при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 38%, продолжительность растекания (по ISO 5) 32 сек. После горячей сушки (обжига) получают лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 224 сек и растворимость - 0124.

Испытание в течение 144 часов в камере с солевым туманом по DIN 53167, лака на листовой стали, после отверждения, приводит к нарушению однородности в лаковом слое только на 13 мм в разрезе.

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 4): Компоненты: 211,4 г PES-PUR-дисперсии 1), 15,5 г Maprenal® MF 904; 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 5,2 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 34 г дистиллированной воды.

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 5): Компоненты: 198 г PES-PUR-дисперсии 5), 15,5 г Maprenal® MF 904; 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 5,2 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 52 г дистиллированной воды.

Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут подвергают горячей сушке при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 37%, продолжительность растекания (по ISO 5) 41 секунд. Продолжительность растекания почти не изменяется и через 10 дней хранения при 40°C (37 сек). После горячей сушки получают лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 104 секунды и растворимость - 0134.

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 6) с меламинам в качестве сшивающего агента: Компоненты: 170,5 г PES-PUR-дисперсии 6), 29,4 г Cymel® 328 (меламиновая отверждающая смола, Cytec Industries, USA); 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 4,1 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 53 г дистиллированной воды.

Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут подвергают горячей сушке при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 39%, продолжительность растекания (по ISO 5) 41 секунда. После горячей сушки получают лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 198 сек и растворимость - 0000.

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 6) с блокированным изоцианатом в качестве сшивающего агента: Компоненты: 100 г PES-PUR-дисперсии 6), 97,1 г Bayhydur® BL 5140 (полимерная дисперсия с блокированными изоцианатными группами, Bayer Materialscience, Leverkusen, Deutschland); 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 4,1 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 53 г дистиллированной воды.

Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут подвергают горячей сушке при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 36%, продолжительность растекания (по ISO 5) 40 секунд. После горячей сушки получают высокоэластичную лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 171 сек и растворимость - 0333.

Испытание в течение 144 часов в камере с солевым туманом приводит к нарушению однородности в лаковом слое на 18 мм в разрезе.

Окрашенный пигментом лак (степень окрашивания 100%) из PES-PUR-дисперсии 1): Компоненты: 99,5 г пигментной пасты, 119 г PES-PUR-дисперсии 1), 9,5 г Maprenal® MF 904, 1,8 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 32 г дистиллированной воды, - растирают в мельнице мелкого дробления (грануляторе).

Затем наносят лаковую пленку и отверждают 8 минут при комнатной температуре, 10 минут при 80°C, а потом 22 минуты при 165°. Содержание твердой фазы в лаке составляет 49%, продолжительность растекания (по ISO 5) 40 секунд. После горячей сушки получают лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 140 секунд и растворимость - 1122. Значение яркости по Гарднеру составляет 78% (60°), вытяжка по Эриксену - 9,5 мм, параметры ударных испытаний - >80/>80 (внутри/наружу), испытания прочности сцепления покрытия решетчатым надрезом по DIN 53151 (0 = благоприятное значение; 5 = неблагоприятное значение) = 0.

Испытание покрытия на стали в течение 144 часов в камере с солевым туманом приводит к нарушению однородности в лаковом слое на 13 мм в разрезе.

В полной лакокрасочной системе, состоящей из KTL-слоя, наполнителя, соответствующего вышеописанному пигментированному лаку на основе PES-PUR-дисперсии 1), бриллиантово-черного базисного лака и прозрачного лака, проведены испытания на прочность при ударах мелкими камнями, с очень хорошими результатами:

VDA-Beschuss nach DIN 55996-1/B (2×500 г; 2 бар, 45°):

Beschussgrad (степень разрушения) (Оценка от 0 до 5; 0 = благоприятное значение) = 1,5; основная плоскость разреза (?) = KTL

BMW Keil (расслаивание клином) по DIN 55996-2 (3 бар, -20°C):

Площадь скола (мм) = 2,1; основная плоскость разреза (Haupttrennebene) = KTL

DC-Beschuss по DIN 55996-2 (250 км/час; -20°C):

Площадь скола (мм) = 2,1; основная плоскость разреза (?) = листовой металл

Полиэфирполиол PES5):

В 5 л-реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником и газовой трубкой, при 190°C этерифицируют 1570 г изофталевой кислоты, 576 г триметилпропана, 1789 г неопентилгликоля и 1146 г адипиновой кислоты в присутствии 2 г катализатора Fascat® 4100 (оловянный катализатор, Arkema Inc., USA) до тех пор, пока кислотное число не достигнет значения 2,0. ОН-число полиэфира PES5) составляет 155 мг КОН/г вещества.

Полиэфирполиол PES6):

В 5 л-реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником и газовой трубкой, при 190°C этерифицируют 2279 г фталевого ангидрида, 590 г триметилпропана, 698 г неопентилгликоля, 1166 г диэтиленгликоля и 321 г адипиновой кислоты в присутствии 2 г катализатора Fascat® 4100 (оловянный катализатор, Arkema Inc., USA) до тех пор, пока кислотное число не достигнет

значения 2,4. ОН-число полиэфира PES6) составляет 149 мг КОН/г вещества.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 7)

В 4 л-реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 448 г полиэфирполиола PES5), 7,8 г полиэфира LB 25, 10 г диметилпропионовой кислоты и 55,8 г N-этилпирролидона и гомогенизируют при 100°C. Затем добавляют 48,3 г гексаметилен-диизоцианата и перемешивают при 120°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют 57,3 г тримеллитового ангидрида и дополнительно 448 г полиэфирполиола PES5), нагревают смесь до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии больше не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Затем при перемешивании добавляют 55 г бутилгликоля, охлаждают смесь до 80°C, нейтрализуют действием 50,8 г диметилэтаноламина и диспергируют с помощью добавки 1190 г дистиллированной воды.

Получают PES-PUR-дисперсию 7) с содержанием твердой фазы 42,7%, значением pH 7,2 и средним размером частиц 23 нм.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 8)

В 4 л-реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 448 г полиэфирполиола PES6), 7,8 г полиэфира LB 25, 6,8 г диметилпропионовой кислоты и 55,8 г N-этилпирролидона и гомогенизируют при 100°C. Затем добавляют 48,3 г гексаметилен-диизоцианата и перемешивают при 120°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют 57,3 г тримеллитового ангидрида и дополнительно 448 г полиэфирполиола PES6), нагревают смесь до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии больше не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Затем при перемешивании добавляют 55 г бутилгликоля, охлаждают смесь до 80°C, нейтрализуют действием 54 г диметилэтаноламина и диспергируют с помощью добавки 1290 г дистиллированной воды.

Получают дисперсию 8) с содержанием твердой фазы 41,7%, значением pH 7,1 и средним размером частиц 25 нм.

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 7): Компоненты: 199 г дисперсии 7), 15,5 г Maprenal® MF 904; 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 5,1 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 26 г дистиллированной воды.

Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут подвергают горячей сушке при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 36%, продолжительность растекания (по ISO 5) 41 секунда. После горячей сушки получают лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 88 секунд и растворимость - 2224.

Испытание в течение 144 часов в камере с солевым туманом приводит к нарушению однородности в лаковом слое на 20 мм в разрезе.

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 8): Компоненты: 204 г дисперсии 8), 15,5 г Maprenal® MF 904; 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 4,5 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 46 г дистиллированной воды.

Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут подвергают горячей сушке при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 37%, продолжительность растекания (по ISO 5) 40 секунд. После горячей сушки получают лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость

составляет 162 сек и растворимость - 1124.

Испытание в течение 144 часов в камере с солевым туманом приводит к нарушению однородности в лаковом слое на 10 мм в разрезе.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 9)

5 В 4 л-реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 581 г полиэфирполиола PES5), 7,8 г полиэфира LB 25, 10 г диметилпропионовой кислоты и 24 г Proglide® DMM (растворитель из ряда гликолевых эфиров, DOW, UK) и гомогенизируют при 100°C. Затем добавляют 48,3 г
10 гексаметилендиизоцианата и перемешивают при 120°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют 57,3 г тримеллитового ангидрида и дополнительно 315 г полиэфирполиола PES5), нагревают смесь до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-спектроскопии больше
15 не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Затем при перемешивании добавляют 95 г бутилгликоля, охлаждают смесь до 80°C, нейтрализуют действием 51 г диметилэтаноламина и диспергируют с помощью добавки 1190 г дистиллированной воды.

Получают дисперсию 9) с содержанием твердой фазы 42%, значением pH 7,1 и
20 средним размером частиц 25 нм.

Подкисленная, гидроксилсодержащая PES-PUR-дисперсия 10)

В 4 л-реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и вводом для азота, загружают 448 г полиэфирполиола PES5) и 57,3 г тримеллитового ангидрида, нагревают смесь до 160°C и перемешивают до тех пор, пока методом ИК-
25 спектроскопии больше не обнаруживаются полосы поглощения ангидрида. Затем охлаждают смесь до 110°C и загружают 24,5 г Solvesso® 100 (смесь углеводородов, Exxon Mobile, USA), дополнительно 448 г полиэфирполиола PES5), 7,8 г полиэфира LB 25, 10 г диметилпропионовой кислоты и гомогенизируют. Затем добавляют 63,8 г
30 изофорондиизоцианата и перемешивают при 135°C до тех пор, пока содержание NCO-групп не достигнет значения 0%. Тогда добавляют при перемешивании 96,4 г бутилгликоля, смесь охлаждают до 80°C, нейтрализуют действием 52 г диметилэтаноламина и диспергируют с помощью добавки 1200 г дистиллированной воды.

35 Получают дисперсию 10) с содержанием твердой фазы 42%, значением pH 7,3 и средним размером частиц 25 нм.

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 9): Компоненты: 202 г PES-PUR-дисперсии 9), 15,5 г Maprenal® MF 904; 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 6,3
40 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 29 г дистиллированной воды.

Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут подвергают горячей сушке при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 39%, продолжительность растекания (по ISO 5) 37 секунд. После горячей сушки получают лаковую пленку с очень
45 хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 132 секунды и растворимость - 2244.

Испытание в течение 144 часов в камере с солевым туманом приводит к нарушению однородности в лаковом слое на 12 мм в разрезе. В комбинации с заблокированным
50 полиизоцианатным сшивающим агентом (Bayhydur® BL 5140) также получают лак, стабильный при хранении при температуре 40°C, и очень хорошо растекающуюся пленку с очень хорошими оптическими свойствами, маятниковой твердостью 135 секунд и вытяжкой по Эриксену >9 мм.

Прозрачный лак из PES-PUR-дисперсии 10): Компоненты: 202 г PES-PUR-дисперсии 10), 15,5 г Maprenal® MF 904; 1,7 г Additol® XW 395, 1,7 г Surfynol® 104E, 3,2 г 10%-ного водного раствора диметилэтаноламина и 24 г дистиллированной воды.

Компоненты гомогенизируют, наносят лаковую пленку и после 10 минут обтекания при комнатной температуре в течение 30 минут подвергают горячей сушке при 140°C. Содержание твердой фазы в лаке составляет 40%, продолжительность растекания (по ISO 5) 42 секунд. После горячей сушки получают лаковую пленку с очень хорошими растеканием и оптическими свойствами, причем маятниковая твердость составляет 173 секунды и растворимость - 2244.

Испытание в течение 144 часов в камере с солевым туманом приводит к нарушению однородности в лаковом слое на 17 мм в разрезе. В комбинации с блокированным полиизоцианатным сшивающим агентом (Bayhydur® BL 5140) также получают лак, стабильный при хранении при температуре 40°C, и очень хорошо растекающуюся пленку с очень хорошими оптическими свойствами и очень высокой маятниковой твердостью 195 секунд.

В целом PES-PUR-дисперсии согласно изобретению представляют собой экономичные, легко получаемые дисперсии, которые в комбинации с различными отверждающими смолами устойчивы при хранении также при 40°C и после нанесения и горячей сушки приводят к получению лаков и покрытий с очень хорошим растеканием, очень хорошими оптическими свойствами и регулируемые соотношениями между твердостью и эластичностью. Устойчивость по отношению к растворителям также варьируется в широком интервале; дисперсии пригодны, например, для получения высококачественных наполнителей горячей сушки или покрытий для защиты от ударов камней.

Формула изобретения

1. Гидроксилсодержащие полиэфирполиуретановые дисперсии для получения лаков, покрытий и клеевых материалов, содержащие продукты взаимодействия

- a) по меньшей мере одного по меньшей мере бифункционального полиола,
- b) по меньшей мере одного (потенциально) ионного соединения с по меньшей мере одной кислотной группой и по меньшей мере одной группой, способной реагировать с изоцианатами и выбранной из ряда ди-, три- или моно-оксикарбоновых кислот,
- c) по меньшей мере одного ангидрида кислоты и
- d) по меньшей мере одного по меньшей мере бифункционального полиизоцианатного компонента.

2. Гидроксилсодержащие полиэфирполиуретановые дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что они дополнительно содержат

- e) по меньшей мере один по меньшей мере моногидроксилсодержащий полиэтиленоксидный компонент в качестве структурного элемента.

3. Гидроксилсодержащие полиэфирполиуретановые дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что полиолы a) по меньшей мере на 75 вес.% состоят из одного (сложного) полиэфирполиола и не более чем на 25 вес.% из простых полиэфирполиолов, и/или поликарбонатполиолов, и/или второго (сложного) полиэфирполиола, отличного от первого.

4. Гидроксилсодержащие полиэфирполиуретановые дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что компонентом b) является диметилпропионовая кислота и/или оксипивалиновая кислота.

5. Гидроксилсодержащие полиэфирполиуретановые дисперсии по п.1,

отличающиеся тем, что компонентом с) является тримеллитовый ангидрид.

6. Способ получения полиэфирполиуретановых дисперсий по п.1, отличающийся тем, что на первой стадии полиол-компонент а) и кислотный компонент б) реагируют с полиизоцианатным компонентом d) до концентрации NCO-групп = 0%; на второй стадии продукт реакции взаимодействует с ангидридным компонентом с) при температурах от 80 до 180°C до исчезновения полос поглощения ангидрида в ИК-спектре (реакционной смеси), затем добавляют нейтрализующее средство и, при необходимости, органический растворитель и/или вспомогательное вещество и посредством добавки воды к полимеру, или полимера к воде получают дисперсию.

7. Способ получения полиэфирполиуретановых дисперсий по п.2, отличающийся тем, что на первой стадии полиол-компонент а), кислотный компонент б) и гидроксилсодержащий полиэтиленоксидный компонент е) реагируют с полиизоцианатным компонентом d) до концентрации NCO-групп = 0%; на второй стадии продукт реакции взаимодействует с ангидридным компонентом с) при температурах от 80 до 180°C до исчезновения полос поглощения ангидрида в ИК-спектрах, затем добавляют нейтрализующее средство и, при необходимости, органический растворитель и/или вспомогательное вещество и посредством добавки воды к полимеру, или полимера к воде получают дисперсию.

8. Способ по п.6 или 7, отличающийся тем, что на первой стадии реагирует только часть общего количества полиол-компонента а) и кислотный компонент б) реагируют с полиизоцианатным компонентом d), а на второй стадии добавляют оставшееся количество полиол-компонента а), причем на первой стадии используют от 15 до 75 вес.% общего количества компонента а).

9. Средство для покрытий, содержащее полиэфирполиуретановые дисперсии по п.1.

10. Средство для покрытий, содержащее

А) гидроксисодержащие полиэфирполиуретановые дисперсии по п.1,

В) блокированные полиизоцианаты и/или полиизоцианаты, содержащие свободные изоцианатные группы, и/или аминосодержащую отверждающую смолу, причем при необходимости полиизоцианаты могут быть гидрофильно модифицированы.