



(51) МПК

C08G 18/10 (2006.01)*C08G 18/08* (2006.01)*C09D 5/00* (2006.01)*C09D 175/04* (2006.01)*C03C 25/26* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2005128344/04**, 31.01.2004(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.01.2004(30) Конвенционный приоритет:
14.02.2003 DE 10306243.2(43) Дата публикации заявки: **20.03.2007**(45) Опубликовано: **27.04.2009** Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **WO 02/14395 A2**, 21.02.2002. **EP 0075775**
A1, 06.04.1983. **US 4192937 A**, 11.03.1980. **JP**
04-216815 A, 06.08.1992. **JP 07-207224 A**,
08.08.1995. **JP 08060031 A**, 05.03.1996. **SU**
836060 A, 07.06.1981. **SU 482092 A**,
25.02.1979. **SU 413822 A1**, 25.02.1979. **WO**
00/59973 A1, 12.10.2000.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **14.09.2005**(86) Заявка РСТ:
EP 2004/000883 (31.01.2004)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/072143 (26.08.2004)

Адрес для переписки:
**101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", Н.В.Кузенковой**

(72) Автор(ы):

**РИШЕ Торстен (DE),
МЕЛЬХИОРС Мартин (DE),
НАУЙОКС Карин (DE),
ФЕЛЛЕР Томас (DE),
МАЙКСНЕР Юрген (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛСАЙЕНС АГ (DE)**(54) ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к водным
однокомпонентным системам для покрытий,
находящим свое применение в клеевых
составах, в герметиках, лаках и шпихте.
Данные системы содержат (I) по меньшей мере
один полиуретан (А), содержащий химически
связанные гидрофильные группы, и в котором
присутствуют содержащие активные по
Церевитинову атомы водорода группы в
количестве от 0 до 0,53 ммоль/г в пересчете на

относительное содержание нелетучих
компонентов дисперсии, (II) по меньшей мере
один блокированный полиизоцианат (Б),
который не содержит гидрофильных групп,
и (III) воду, причём массовое соотношение
между компонентами (А) и (Б) выбрано с
таким расчётом, что содержание
блокированного изоцианата составляет от 0,01
до 1,0 моля на 100 г твердой смолы. Также
описан способ получения таких систем, их
применение в шпихтах для стекловолокна,

способ получения из них покрытий на подложках, а также подложки с нанесенными на них средствами для покрытий, содержащими системы для покрытий, представленного выше состава. Заявленные водные однокомпонентные системы для

покрытий являются стойкими при хранении и придают полученным из них покрытиям сниженное влагопоглощение, повышенную водостойкость и улучшенную адгезионную прочность в мокром состоянии. 5 н. и 6 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 3 5 3 6 2 8 C 2

RU 2 3 5 3 6 2 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)*C08G 18/08* (2006.01)*C09D 5/00* (2006.01)*C09D 175/04* (2006.01)*C03C 25/26* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005128344/04**, 31.01.2004(24) Effective date for property rights:
31.01.2004(30) Priority:
14.02.2003 DE 10306243.2(43) Application published: **20.03.2007**(45) Date of publication: **27.04.2009 Bull. 12**(85) Commencement of national phase: **14.09.2005**(86) PCT application:
EP 2004/000883 (31.01.2004)(87) PCT publication:
WO 2004/072143 (26.08.2004)Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,
"EVROMARKPAT", N.V.Kuzenkovo**

(72) Inventor(s):

**RIShE Torsten (DE),
MEL'KhIORS Martin (DE),
NAUJOKS Karin (DE),
FELLER Tomas (DE),
MAJKSNER Jorgen (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIALSAJENS AG (DE)**(54) ONE-COMPONENT SYSTEMS FOR COVERING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to water one-component systems for covering, which are used in glue compositions, in sealants, lacquers and size. Said systems contain (I) at least one polyurethane (A), which contains chemically bound hydrophilic groups, and, in which groups containing active by Tzerevitinov hydrogen atoms are present in amount from 0 to 0.53 mmole/g in terms of relative content of non-volatile dispersion components, (II) at least one blocked polyisocyanate (B), which does not contain hydrophilic groups, and (III) water, weight component ratio between components A and B being

chosen in such way that content of blocked isocyanate constitutes from 0.01 to 1.0 mole per 100 g of hard resin. Also described are method of obtaining said systems, their application in sizes for glass fibre, method of obtaining from them covering on carriers, as well as carriers with applied on them preparations for covering, containing systems for covering of composition described above.

EFFECT: obtaining system which ensures stability in storage, reduced water-absorption, higher water-resistance and improved adhesive strength in wet state.

11 cl, 1 tbl, 10 ex

Настоящее изобретение относится к водным однокомпонентным системам для покрытий на основе не обладающих реакционной способностью по отношению к изоцианатным группам полиуретановых дисперсий и блокированных гидрофобных полиизоцианатов, а также к способу их получения и к их применению.

При получении наносимых на соответствующие подложки покрытий содержащие растворители связующие все чаще заменяют на экологически безвредные водные системы. При этом все более широкое применение благодаря их исключительно хорошим свойствам находят прежде всего связующие на основе дисперсий, в состав которых входят полиуретан и полимочевина.

Получение полиуретановых дисперсий (далее ПУР-дисперсии) в принципе известно. Различные возможности получения таких дисперсий описаны, например, в обзорной статье D.Dieterich (опубликованной в Prog. Org. Coatings 9, 1981, с.281).

Для дальнейшего улучшения некоторых свойств этих дисперсий последние во многих случаях используют в комбинации со сшивающими агентами на основе блокированных полиизоцианатов.

Так, например, в заявке WO 02/14395 описано получение средств для покрытия, построенных из содержащих полиуретановые группы полиолов и гидрофобных, блокированных пиразольными производными полиизоцианатов. В результате термоиндуцированного деблокирования происходит сшивание полиола и полиизоцианата с образованием полиуретана. Полученные таким путем покрытия особенно пригодны для применения в тех случаях, когда требуется обеспечить высокую прочность при ударе камнями и исключить склонность к пожелтению.

Однокомпонентные системы для покрытий на основе ПУР-дисперсий, содержащие блокированные изоцианатные группы и не содержащие в сколько-нибудь заметных количествах реакционноспособных по отношению к изоцианатам групп, могут сшиваться при термической нагрузке с подложкой, на которую они нанесены или в которую они заделаны.

Поэтому во многих областях применения, например, при нанесении покрытия на стекловолокнистые материалы или при изготовлении пластиков, армированных стекловолокном, дисперсии состава полиуретан-полимочевина, не содержащие реакционноспособных по отношению к изоцианатам групп, используют в комбинации с блокированными диспергируемыми в воде или водорастворимыми полиизоцианатами, получение которых описано, например, в DE-A 2456469 и DE-A 2853937.

Однако известные из уровня техники водные однокомпонентные системы для покрытий не удовлетворяют высоким требованиям, предъявляемым прежде всего к таким свойствам, как водостойкость и адгезионная прочность в мокром состоянии.

Исходя из вышеизложенного, в основу настоящего изобретения была положена задача предложить водные, стойкие при хранении системы для покрытий, которые по сравнению с традиционными, известными из уровня техники средствами для покрытий обладали бы после пленкообразования более высокой водостойкостью и более высокой адгезионной прочностью в мокром состоянии.

При создании изобретения было установлено, что гидрофобные, блокированные полиизоцианаты с помощью диспергируемых в воде соответственно водорастворимых полиуретанов, не содержащих в сколько-нибудь значительных количествах активных по Церевитинову атомов водорода, поддаются стабильному диспергированию в воде и придают полученным из них покрытиям существенно улучшенные свойства, такие как водостойкость и адгезионная прочность в мокром состоянии. При этом

диспергируемые в воде или водорастворимые полиуретаны выполняют функцию своего рода "эмульгатора" блокированных полиизоцианатов. Поскольку полиуретаны не содержат в сколько-нибудь значительных количествах активных по Церевитинову атомов водорода, они совместно с блокированными полиизоцианатами не образуют
5 самосшивающихся дисперсий. После отщепления при высокой температуре блокирующего агента функциональные группы полиизоцианатного сшивающего агента могут образовывать сетчатую структуру с реакционноспособными по отношению к изоцианатам группами подложки, на которую нанесено покрытие. В
10 отличие от традиционных комбинаций связующих и сшивающих агентов, в которых связующим и сшивающим агентам придана гидрофильность, предлагаемые в изобретении покрытия обладают в целом намного более низкой гидрофильностью, благодаря чему покрытие после нанесения на подложку отличается заметно
15 сниженным влагопоглощением, повышенной водостойкостью, а также улучшенной адгезионной прочностью в мокром состоянии.

Объектом изобретения в соответствии с этим являются водные однокомпонентные системы для покрытий, в состав которых входят (I) по меньшей мере один полиуретан (А), который содержит химически связанные гидрофильные группы и в
20 котором присутствуют содержащие активные по Церевитинову атомы водорода группы в количестве от 0 до 0,53 ммоль/г, предпочтительно от 0 до 0,4 ммоль/г, особенно предпочтительно от 0 до 0,25 ммоль/г, в пересчете на относительное содержание нелетучих компонентов дисперсии, и

(II) по меньшей мере один полиизоцианат (Б), в котором NCO-группы обратимо
25 блокированы и который не содержит гидрофильных групп, и

(III) воду,

при этом массовое соотношение между компонентами (А) и (Б) выбрано с таким расчетом, что содержащие блокированного изоцианата составляет от 0,01 до 1,0 моля
30 на 100 г твердой смолы.

Согласно изобретению группы с активными по Церевитинову Н-атомами представляют собой гидроксильные, первичные либо вторичные аминогруппы или тиольные группы.

В контексте настоящего описания ионогенные и неионогенные группы объединены
35 понятием "гидрофильные группы".

Пригодные для применения в предлагаемых в изобретении однокомпонентных системах для покрытий полиуретаны (А) представляют собой продукты реакции, полученные из

40 А1) полиизоцианатов,

А2) полимерных полиолов и/или полиаминов со средней молекулярной массой от 400 до 8000,

А3) необязательно моно-, соответственно полиспиртов или моно-, соответственно полиаминов либо аминокспиртов с молекулярной массой вплоть до 400,

45 а также по меньшей мере одного соединения, выбранного из группы, включающей

А4) соединения, содержащие по меньшей мере одну ионогенную или потенциально ионогенную группу, и/или

А5) неионогенные гидрофильные соединения.

50 Под понятием "потенциально ионогенная группа" согласно изобретению подразумевается такая группа, которая способна образовывать ионогенную группу.

Предпочтительно полиуретаны (А) получают из 7-45 мас.% соединений А1), 50-91 мас.% соединений А2), 0-15 мас.% соединений А5), 0,1-12 мас.% ионогенных или

потенциально ионогенных соединений А4), а также 0-30 мас.% необязательно используемых соединений А3), при этом суммарное количество соединений А4) и А5) составляет от 0,1 до 27 мас.%, а суммарное количество всех компонентов должно составлять 100 мас.%.

Особенно предпочтительны полиуретаны (А), построенные из 10-30 мас.% соединений А1), 65-90 мас.% соединений А2), 0-10 мас.% соединений А5), 0,1-9 мас.% ионогенных или потенциально ионогенных соединений А4), а также 0-10 мас.% обязательно используемых соединений А3), при этом суммарное количество соединений А4) и А5) составляет от 0,1 до 19 мас.%, а суммарное количество всех компонентов должно составлять 100 мас.%.

Наиболее предпочтительно полиуретаны (А) получают из 8-27 мас.% соединений А1), 65-85 мас.% соединений А2), 0-8 мас.% соединений А5), 0,1-8 мас.% ионогенных или потенциально ионогенных соединений А4), а также 0-8 мас.% необязательно используемых соединений А3), при этом суммарное количество соединений А4) и А5) составляет от 0,1 до 16 мас.%, а суммарное количество всех компонентов должно составлять 100 мас.%.

Пригодные для использования в указанных целях полиизоцианаты (А1) представляют собой ароматические, арилифатические, алифатические или циклоалифатические соединения. В равной степени могут использоваться также смеси таких полиизоцианатов. В качестве примеров подобных полиизоцианатов можно назвать бутилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат (ГДИ), изофорондиизоцианат (ИФДИ), 2,2,4- и/или 2,4,4-триметилгексаметилендиизоцианат, изомерные бис(4,4'-изоцианатоциклогексил)метаны или их смеси с любым содержанием изомеров, изоцианатометил-1,8-октандиизоцианат, 1,4-циклогексиленидиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,4- и/или 2,6-толуиленидиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат, 2,4'- или 4,4'-дифенилметандиизоцианат, трифенилметан-4,4',4''-триизоцианат или его производные с уретановой, изоциануратной, аллофанатной, биуретной, уретдионовой, иминооксадиазиндионовой структурой и их смеси. Предпочтительными из названных являются гексаметилендиизоцианат, изофорондиизоцианат и изомерные бис(4,4'-изоцианатоциклогексил)метаны, а также их смеси.

Предпочтительно применять полиизоцианаты или смеси полиизоцианатов указанного вида с исключительно алифатически и/или циклоалифатически связанными изоцианатными группами. К наиболее предпочтительным исходным компонентам (А1) относятся полиизоцианаты, соответственно смеси полиизоцианатов на основе ГДИ, ИФДИ и/или 4,4'-диизоцианатодиициклогексил-метана.

Помимо названных в качестве полиизоцианатов (А1) могут использоваться любые, полученные модификацией простых алифатических, циклоалифатических арилифатических и/или ароматических диизоцианатов, построенные из по меньшей мере двух диизоцианатов полиизоцианаты с уретдионовой, изоциануратной, уретановой, аллофанатной, биуретной, иминооксадиазиндионовой и/или оксадиазинтрионовой структурой, описанные, например, в *Journ. Prakt. Chem.* 336, 1994, сс.185-200.

В качестве полимерных полиолов или полиаминов (А2) можно использовать таковые с ОН-функциональностью по меньшей мере от 1,5 до 4, такие, например, как полиакрилаты, сложные полиэфиры, полилактоны, простые полиэфиры, поликарбонаты, полиэфиркарбонаты, полиацетали, полиолефины и полисилоксаны. Предпочтительны полиолы с молекулярной массой в пределах от 600 до 2500 и

ОН-функциональностью 2-3.

Предлагаемые для использования поликарбонаты, содержащие гидроксильные группы, можно получать реакцией производных угольной кислоты, например дифенилкарбоната, диметилкарбоната или фосгена, с диолами. В качестве подобных диолов можно использовать, например, этиленгликоль, 1,2- и 1,3-пропандиол, 1,3- и 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,8-октандиол, неопентилгликоль, 1,4-бисгидроксиметилциклогексан, 2-метил-1,3-пропандиол, 2,2,4-триметилпентандиол-1,3, дипропиленгликоль, полипропиленгликоли, дибутиленгликоль, полибутиленгликоли, бисфенол А, тетрабромбисфенол А, а также лактонмодифицированные диолы. Предпочтительно диоловый компонент содержит от 40 до 100 мас.% гександиола, предпочтительно 1,6-гександиола и/или производных гександиола, предпочтительно такие, которые наряду с концевыми ОН-группами содержат группы простых или сложных эфиров, например продукты, получаемые согласно DE-A 1770245 взаимодействием 1 моля гександиола с по меньшей мере 1 молем, предпочтительно 1-2 молями, капролактона или получаемые этерификацией гександиола гександиолом же с образованием ди- или тригексиленгликоля. Получение подобных производных известно, например, из DE-A 1570540. Возможно также использование описанных в DE-A 3717060 простых полиэфиров поликарбонатдиолов.

Содержащие гидроксильные группы поликарбонаты предпочтительно должны быть прямоцепочечными. При необходимости, однако, встраиванием полифункциональных компонентов, прежде всего низкомолекулярных полиолов, их легко можно преобразовать в разветвленные. Пригодными для этой цели являются, например, глицерин, триметилолпропан, 1,2,6-гексантириол, 1,2,4-бутантириол, пентаэритрит, хинит, маннит, сорбит, метилгликозид и 1,3,4,6-диангидрогекситы.

В качестве простых полиэфиров полиолов пригодны известные из химии полиуретанов простые полиэфиры политетраметиленгликоля, которые можно получать, например, полимеризацией тетрагидрофурана за счет катионного размыкания кольца.

Пригодными для использования простыми полиэфирами полиолов являются, кроме того, простые полиэфиры, как, например, полученные с использованием исходных молекул полиолы из стиролоксида, пропиленоксида, бутиленоксида или эпихлоргидрина, прежде всего пропиленоксида.

В качестве сложных полиэфиров полиолов пригодны, например, продукты взаимодействия многоатомных, предпочтительно двухатомных и необязательно используемых дополнительно трехатомных спиртов с многоосновными, предпочтительно двухосновными карбоновыми кислотами. Для получения сложных полиэфиров вместо свободных поликарбоновых кислот могут использоваться также соответствующие ангидриды поликарбоновых кислот или соответствующие эфиры поликарбоновых кислот и низших спиртов либо их смеси. Поликарбоновые кислоты могут обладать алифатическими, циклоалифатическими, ароматическими и/или гетероциклическими свойствами и при определенных условиях могут быть, например, замещены атомами галогена и/или быть ненасыщенными.

Компоненты (А3) пригодны для образования концевых полиуретановых форполимера. В этих целях могут использоваться монофункциональные спирты и моноамины. Предпочтительно использовать в качестве моноспиртов алифатические моноспирты с 1-18 атомами углерода, такие, например, как этанол, н-бутанол, монобутиловый эфир этиленгликоля, 2-этилгексанол, 1-октанол, 1-додеканол или 1-гексадеканол. Предпочтительными моноаминами являются алифатические

моноамины, такие, например, как диэтиламин, дибутиламин, этаноламин, N-метилэтанолламин или N, N-диэтанолламин, и амины, выпускаемые под названием Jeffamin® M (фирма Huntsman Corp. Europe, Бельгия), или

аминофункциональные полиэтиленоксиды и полипропиленоксиды.

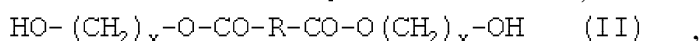
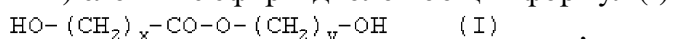
В качестве компонента (A3) можно также использовать полиолы, аминопалиолы или полиамины с молекулярной массой менее 400, многократно описанные в соответствующей литературе.

К предпочтительным компонентам (A3) относятся среди прочих следующие:

а) алкандиолы, соответственно триолы, такие как этандиол, 1,2- и 1,3-пропандиол, 1,4- и 2,3-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,3-диметилпропандиол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, 1,4-циклогександиметанол, 2-метил-1,3-пропандиол, 2-этил-2-бутилпропандиол, триметилпентандиол, изомерные по положению диэтилоктандиолы, 1,2- и 1,4-циклогександиол, гидрированный бисфенол А [2,2-бис(4-гидроксициклогексил)пропан], 2,2-диметил-3-гидроксипропиловый эфир 2,2-диметил-3-гидроксипропионовой кислоты, триметилэтан, триметилпропан или глицерин,

б) простые эфиры диолов, такие как диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, 1,3-бутиленгликоль или дигидроксиэтиловый эфир гидрохинона,

в) сложные эфиры диолов общих формул (I) и (II)



в которых R представляет собой алкиленовый или ариленовый остаток с 1-10, предпочтительно 2-6 атомами углерода,

x обозначает число от 2 до 6 и

y обозначает число от 3 до 5,

такие, например, как эфир δ-гидроксипропил-ε-гидроксипропионовой кислоты, эфир ω-гидроксигексил-γ-гидроксипропионовой кислоты, (β-гидроксиэтиловый) эфир адипиновой кислоты и бис (β-гидроксиэтиловый) эфир терефталевой кислоты, и

г) ди- и полиамины, такие, например, как 1,2-диаминоэтан, 1,3-диаминопропан, 1,6-диаминогексан, 1,3- и 1,4-фенилендиамин, 4,4'-дифенилметандиамин, изофторондиамин, смесь изомеров 2,2,4- и 2,4,4-триметилгексаметилендиамина, 2-метилпентаметилендиамин, диэтилентриамин, 1,3- и 1,4-ксилилендиамин, α,α',α',α'-тетраметил-1,3- и -1,4-ксилилендиамин, 4,4-диаминодициклогексилметан, аминофункциональные полиэтиленоксиды или полипропиленоксиды, которые

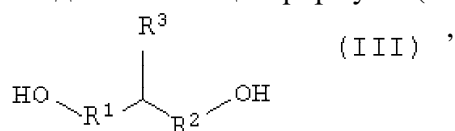
представляют собой коммерчески доступные продукты, выпускаемые под названием Jeffamin® D (фирма Huntsman Corp. Europe, Бельгия), диэтилентриамин и триэтилентетрамин. Согласно изобретению в качестве диаминов можно также использовать гидразин, гидразингидрат и замещенные гидразины, такие, например, как N-метилгидразин, N,N'-диметилгидразин и их гомологи, а также дигидразиды кислот, адипиновая кислота, β-метиладипиновая кислота, себадиновая кислота, гидракриловая кислота и терефталевая кислота, семикарбазидоалкиленгидразиды, такие, например, как гидразиды β-семикарбазидопротопионовой кислоты (описанные, например, в DE-A 1770591), семикарбазидоалкиленкарбазиновый эфир, такой, например, как 2-семикарбазидоэтилкарбазиновый эфир (описанный, например, в DE-A 1918504) или же аминоксемикарбазидные соединения, такие, например, как β-аминоэтилсемикарбазидокарбонат (описанный, например, в DE-A 1902931).

Компонент (A4) содержит ионогенные группы либо катионной либо анионной

природы. К соединениям, обладающим диспергирующим действием в виде катионов или анионов, относятся такие соединения, которые содержат, например, сульфониевые, аммониевые, фосфониевые, карбоксилатные, сульфонатные, фосфонатные группы или группы, которые путем солеобразования можно переводить в вышеназванные группы (потенциально ионогенные группы) и за счет имеющихся реакционноспособных по отношению к изоцианатам групп могут встраиваться в макромолекулы. Предпочтительными реакционноспособными по отношению к изоцианатам группами являются гидроксильные группы и аминогруппы.

В качестве ионогенных или потенциально ионогенных групп (А4) пригодны среди прочих моно- и дигидроксикарбоновые кислоты, моно- и диаминокарбоновые кислоты, моно- и дигидроксисульфоновые кислоты, моно- и диаминосульфоновые кислоты, а также моно- и дигидроксифосфоновые кислоты или моно- и диаминофосфоновые кислоты (включая их соли), такие как диметилпропионовая кислота, диметилмасляная кислота, гидроксипивалиновая кислота, N-(2-аминоэтил)-β-аланин, 2-(2-аминоэтиламино)этансульфоновая кислота, этилендиаминпропил- или -бутилсульфоновая кислота, 1,2- или 1,3-пропилендиамин-β-этилсульфоновая кислота, яблочная кислота, лимонная кислота, гликолевая кислота, молочная кислота, глицин, аланин, таурин, лизин, 3,5-диаминобензойная кислота, продукт присоединения ИФДИ и акриловой кислоты (ЕР-А 0916647, пример 1) и его соли с щелочными металлами и/или аммониевые соли, продукт присоединения бисульфита натрия к 1,4-полиэфиросульфонату бутен-2-диола, пропоксилированный аддукт 2-бутендиола и NaHSO₃, описанный, например, в DE-A 2446440 (с.5-9, формулы I-III), а также переводимые в катионные группы структурные фрагменты, такие как N-метилдиэтаноламин, служащие гидрофильными структурными компонентами. Предпочтительными ионогенными или потенциально ионогенными соединениями являются таковые, в состав которых входят карбоксильные либо карбоксилатные и/или сульфонатные группы и/или аммониевые группы. Особенно предпочтительны такие ионогенные соединения, которые содержат карбоксильные и/или сульфонатные группы в качестве ионогенных или потенциально ионогенных групп, например соли N-(2-аминоэтил)-β-аланина, 2-(2-аминоэтиламино)этан-сульфоновой кислоты или продукта присоединения ИФДИ и акриловой кислоты (ЕР-А 0916647, пример 1), а также диметилпропионовой кислоты.

В качестве неионогенных гидрофильных соединений (А5) пригодны среди прочих простые эфиры полиоксипропиленов, содержащие по меньшей мере одну гидроксильную или аминогруппу. Такие простые полиэфиры содержат от 30 до 100 мас.% структурных фрагментов, являющихся производными этиленоксида. При этом имеются в виду простые полиэфиры с прямой цепью и с функциональностью от 1 до 3, а также соединения общей формулы (III),



в которой R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой двухвалентный алифатический, циклоалифатический или ароматический остаток с 1-18 атомами углерода, который может быть прерван атомами кислорода и/или азота, и

R³ представляет собой полиоксиэтиленовый остаток с концевыми алкоксигруппами. В качестве неионогенных, обладающих гидрофильным действием соединений могут

использоваться также, например, простые полиэфиры полиоксиалкиленов и одноатомных спиртов, содержащие в статистическом среднем от 5 до 70, предпочтительно от 7 до 55 этиленоксидных звеньев из расчета на одну молекулу и получаемые по известной методике путем алкоксилирования соответствующих исходных молекул (см., например, Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4-е изд., т.19, изд-во Verlag Chemie, Weinheim, с.31-38).

Пригодными для указанных целей исходными молекулами являются, например, насыщенные моноспирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, втор-бутанол, изомерные пентанолы, гексанолы, октанолы и нонанолы, н-деканол, н-додеканол, н-тетрадеканол, н-гексадеканол, н-октадеканол, циклогексанол, изомерные метилциклогексанолы или гидроксиметилциклогексан, 3-этил-3-гидроксиметилоксетан или тетрагидрофурфуриловый спирт, моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля, такие, например, как монобутиловый эфир диэтиленгликоля, ненасыщенные спирты, такие как аллиловый спирт, 1,1-диметилаллиловый спирт или олеиновый спирт, ароматические спирты, такие как фенол, изомерные крезолы или метоксифенолы, арилифатические спирты, такие как бензиловый спирт, анисовый спирт или коричный спирт, вторичные амины, такие как диметиламин, диэтиламин, дипропиламин, диизопропиламин, дибутиламин, бис(2-этилгексил)амин, N-метил- и N-этилциклогексиламин или дициклогексиламин, а также гетероциклические вторичные амины, такие как морфолин, пирролидин, пиперидин или 1Н-пиразол. Предпочтительны в качестве исходных молекул насыщенные моноспирты. Особенно предпочтительно использовать в качестве исходной молекулы монобутиловый эфир диэтиленгликоля.

Пригодными для реакции алкоксилирования оксиалкиленами являются прежде всего этиленоксид и пропиленоксид, которые при проведении реакции алкоксилирования можно использовать в любой последовательности или же в смеси между собой.

Под простыми полиэфирами полиоксиалиленов и спиртов подразумеваются либо чистые простые полиэфиры полиоксиалкиленов либо смешанные простые полиэфиры полиоксиалкиленов, оксиалкиленовые звенья которых по меньшей мере на 30 мол.%, предпочтительно по меньшей мере на 40 мол.% состоят из этиленооксидных звеньев. Предпочтительные неионогенные соединения представляют собой многофункциональные смешанные простые полиэфиры полиоксиалкиленов, содержащие по меньшей мере 40 мол.% этиленооксидных звеньев и максимум 60 мол.% пропиленоксидных звеньев.

Для получения полиуретана (А) предпочтительно использовать комбинацию из неионогенного (А4) и ионогенного (А5) гидрофильных агентов. Особенно предпочтительны комбинации из неионогенных и анионных гидрофильных агентов.

Водный полиуретан (А) можно получать в одну или несколько стадий путем гомогенной либо многостадийной реакции, частично в дисперсной фазе. По завершении реакции полиприсоединения либо после ее частичного проведения следует операция по диспергированию, эмульгированию или растворению. Далее при необходимости осуществляют последующую реакцию полиприсоединения или вносят соответствующие изменения в дисперсной фазе.

Для получения полиуретана (А) могут использоваться все известные из уровня техники методы, такие, в частности, как основанный на применении эмульгатора и воздействии сдвигового усилия метод, основанный на применении ацетона метод, преполимерный смешанный метод, метод эмульгирования в расплаве, кетиминовый

метод и метод спонтанного диспергирования твердой фазы или их модификации. Обзор этих методов представлен в разделе, посвященном методам органической химии (Houben-Weyl, дополненные и последующие тома к 4-му изданию, т.Е20, под ред. Н.Барт и Ж.Фальбе, Stuttgart, New York, Thieme 1987, сс.1671-1682). Предпочтительны из вышеуказанных метод эмульгирования в расплаве, преполимерный смешанный метод и основанный на применении ацетона метод. Особенно предпочтительным является основанный на применении ацетона метод

Для получения полиуретанового форполимера не содержащие первичных или вторичных аминогрупп компоненты (А2)-(А5) и полиизоцианат (А1) полностью либо частично загружают в реактор и при необходимости разбавляют с не смешивающимся с водой и вместе с тем инертным по отношению к изоцианатным группам растворителем (предпочтительно, однако, работать без растворителя) и нагревают до определенной температуры, предпочтительно в интервале от 50 до 120°C.

При использовании растворителей таковыми могут служить, например, ацетон, бутанон, тетрагидрофуран, диоксан, ацетонитрил, диметиловый эфир дипропиленгликоля и 1-метил-2-пирролидон, которые можно добавлять не только в начале процесса получения, но и при необходимости отдельными порциями в более поздний момент времени. Предпочтительны из названных ацетон и бутанон. Реакцию можно проводить при нормальном или повышенном давлении, например, при давлении выше давления паров кипящего растворителя, такого как ацетон.

Кроме того, для ускорения реакции присоединения изоцианатов в реактор одновременно с указанными выше компонентами можно загружать или дозировать в последующем известные катализаторы, такие, например, как триэтиламин, 1,4-диазабицикло-[2,2,2]октан, оксид дибутилолова, диоктоат олова, дилаурат дибутилолова, бис(2-этилгексаноат) олова или другие металлоорганические соединения. Предпочтителен из них дилаурат дибутилолова.

Затем добавляют возможно еще не добавленные в начале реакции компоненты (А1), (А2), необязательно (А3) и (А4) и/или (А5), не содержащие первичных или вторичных аминогрупп. При получении полиуретановых форполимеров соотношение между содержащимся в веществе количеством изоцианатных групп и содержащимся в веществе количеством групп, вступающих в реакцию с изоцианатами (или соотношение между молярными количествами), составляет от 0,90 до 3, предпочтительно от 0,95 до 2,5, особенно предпочтительно от 1,05 до 2,0. Превращение компонентов (А1)-(А5) осуществляют частично либо полностью, предпочтительно полностью, в пересчете на общее количество вступающих в реакцию с изоцианатами групп той части смеси компонентов (А2)-(А5), где отсутствуют первичные или вторичные аминогруппы. Степень превращения отслеживают обычно по содержанию NCO в реакционной смеси. В этих целях отобранные для исследования образцы можно анализировать спектроскопическими методами, например методами анализа по спектрам инфракрасного излучения или излучения в ближней инфракрасной области спектра и методами определения индекса преломления, и химическими методами, такими как титрование. В результате получают полиуретановые форполимеры, содержащие свободные изоцианатные группы, в виде твердых веществ или в растворенном виде. После получения либо в процессе получения полиуретановых форполимеров из компонентов (А1) и (А2)-(А5) осуществляют, если таковое не было еще проведено в исходных молекулах, частичное или полное солеобразование групп, обладающих диспергирующим действием в виде анионов и/или катионов. В случае анионных групп с этой целью используют

основания, такие как аммиак, карбонат либо гидрокарбонат аммония, триметиламин, трэтиламин, трибутиламин, диизопропилэтиламин, диметилэтанолламин, диэтилэтанолламин, триэтанолламин, гидроксид калия или карбонат натрия, предпочтительно триэтиламин, триэтанолламин, диметилэтанолламин или диизопропилэтиламин. Содержащееся в веществе количество групп оснований (или молярное количество) составляет от 50 до 100%, предпочтительно от 60 до 90% от количества содержащегося в веществе количества анионных групп. В случае катионных групп используют диметилловые эфиры серной кислоты или янтарной кислоты. При использовании только неионогенных гидрофильных соединений (А5) с (простыми) эфирными группами отпадает необходимость в проведении операции по нейтрализации. Нейтрализацию можно проводить также одновременно с диспергированием благодаря тому, что диспергатор, которым служит вода, уже содержит нейтрализатор.

Возможными аминными компонентами являются соединения (А2), (А3) и (А4), взаимодействием с которыми можно превращать непрореагировавшие изоцианатные группы, если таковые еще остались. Удлинять таким путем цепь можно при этом в растворителе перед диспергированием, во время диспергирования или в воде по завершении процесса диспергирования. При использовании в качестве соединений (А4) аминных компонентов указанную реакцию по удлинению цепи предпочтительно проводить перед диспергированием.

Аминные компоненты (А2), (А3) или (А4) можно добавлять к реакционной смеси в разбавленном органическими растворителями и/или водой виде. Предпочтительно использовать в этих целях 70-95 мас.% растворителей и/или воды. При наличии нескольких аминных компонентов обменную реакцию можно проводить поэтапно в любой последовательности или же одновременно за счет добавления соответствующей смеси указанных компонентов.

Для получения полиуретановой дисперсии (А) полиуретановые форполимеры необязательно при высоких сдвиговых усилиях, например, при интенсивном перемешивании, либо вводят в воду-диспергатор, либо, наоборот, воду-диспергатор примешивают к форполимерам. Затем, если это не достигнуто в гомогенной фазе, молекулярную массу можно увеличивать путем реакции между изоцианатными группами (при их наличии) и компонентом (А2), (А3). Используемое количество полиамина (А2), (А3) зависит от еще имеющихся в наличии непрореагировавших изоцианатных групп. Предпочтительно 50-100%, особенно предпочтительно 75-95% молярного количества изоцианатных групп превращают взаимодействием с полиаминами (А2), (А3).

При необходимости органический растворитель можно отгонять. Содержание твердых веществ в дисперсиях составляет от 10 до 70 мас.%, предпочтительно от 25 до 65 мас.%, особенно предпочтительно от 30 до 60 мас.%.

Соответствующие блокированные полиизоцианаты (Б) получают взаимодействием (Б1) по меньшей мере одного полиизоцианата с алифатически, циклоалифатически, арилифатически и/или ароматически связанными изоцианатными группами, который не содержит гидрофильных групп, с

(Б2) по меньшей мере одним блокирующим агентом.

Блокированные полиизоцианаты (Б) необязательно могут содержать растворители (Б3).

Пригодные для получения блокированных полиизоцианатов (Б) полиизоцианаты (Б1) можно получать модификацией простых алифатических, циклоалифатических,

аралифатических и/или ароматических диизоцианатов и последующим синтезом из по меньшей мере двух таких диизоцианатов полиизоцианатов с уретдионовой, изоциануратной, аллофанатной, биуретной, иминооксадиазиндионовой и/или оксадиазинтрионовой структурой, описанных, например, в Journ. Prakt. Chem. 336, 1994, с.185-200.

Пригодными для получения полиизоцианатов (Б1) диизоцианатами являются получаемые путем фосгенирования или другими способами без использования фосгена, например путем термического расщепления уретана, диизоцианаты с молекулярной массой от 140 до 400 с алифатически, циклоалифатически, аралифатически и/или ароматически связанными изоцианатными группами, такие, например, как 1,4-диизоцианатобутан, 1,6-диизоцианатогексан (ДИГ), 2-метил-1,5-диизоцианатопентан, 1,5-диизоцианато-2,2-диметилпентан, 2,2,4-, соответственно 2,4,4-триметил-1,6-диизоцианатогексан, 1,10-диизоцианатодекан, 1,3- и 1,4-диизоцианатотетрагексан, 1,3- и 1,4-бис(изоцианатометил)циклогексан, 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан (изофорондиизоцианат, ИФДИ), 4,4'-диизоцианатодидецилметан, 1-изоцианато-1-метил-4(3)изоцианатометилциклогексан, бис(изоцианатометил)норборнан, 1,3- и 1,4-бис(2-изоцианатопроп-2-ил)бензол (TMXDI), 2,4- и 2,6-диизоцианатотолуол (ДИТ), 2,4'- и 4,4'-диизоцианатодифенилметан, 1,5-диизоцианатонафталин или любые смеси таких диизоцианатов.

Помимо названных пригодны также триизоцианаты, такие как трифенилметан-4,4',4''-триизоцианат и/или 4-изоцианатометил-1,8-октандиизоцианат.

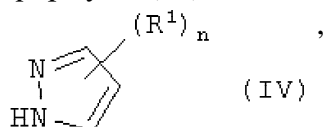
Предпочтительно под исходными компонентами (Б1) имеются в виду полиизоцианаты или смеси полиизоцианатов указанного типа с исключительно алифатически и/или циклоалифатически связанными изоцианатными группами.

К особенно предпочтительным исходным компонентам (Б1) относятся полиизоцианаты или смеси полиизоцианатов с изоциануратной и/или биуретной структурой на основе ДИГ, ИФДИ и/или 4,4'-диизоцианатодидецилметана.

Содержание NCO в полиизоцианатах (Б1) составляет от 1 до 50%, предпочтительно от 8 до 25%. При необходимости их можно разбавлять не смешивающимся с водой и вместе с тем инертным по отношению к изоцианатам растворителем.

NCO-функциональность полиизоцианатов (Б1), используемых для получения блокированных полиизоцианатов (Б), составляет в среднем от 2,0 до 5,0, предпочтительно от 2,3 до 4,5, количество содержащихся в их составе изоцианатных групп составляет от 1,0 до 0,0 мас.%, предпочтительно от 5,0 до 27,0 мас.%, особенно предпочтительно от 14,0 до 24,0 мас.%, а содержание мономерных диизоцианатов составляет менее 1 мас.%, предпочтительно менее 0,5 мас.%.

В качестве блокирующих агентов (Б2) можно назвать среди прочих спирты, лактамы, оксимы, малоновые эфиры, алкилацетоацетаты, тиазолы, фенолы, имидазолы, пиразолы, а также амины, такие, например, как бутаноноксим, диизопропиламин, 1,2,4-триазол, диметил-1,2,4-триазол, имидазол, диэтиловый эфир малоновой кислоты, эфир ацетоуксусной кислоты, ацетоноксим, ε-капролактан, N-трет-бутилбензиламин, 3,5-диметилпиразол или пиразольные производные общей формулы (IV)



в которой R^1 представляет собой один или несколько (цикло) алифатических углеводородных остатков соответственно с 1-12, предпочтительно 1-4 атомами углерода, который(-ые) не содержит(-ат) химически связанных гидрофильных групп, и
 5 п может обозначать целое число от 0 до 3, предпочтительно 1 или 2 или любые смеси указанных блокирующих агентов.

В качестве блокирующих агентов (Б2) предпочтительно использовать бутаноноксим, соединения формулы (IV), ϵ -капролактамы и N-трет-бутилбензиламин. Особенно предпочтителен в качестве блокирующего агента (Б2) 3,5-диметилпиразол
 10 или 3-метилпиразол.

В качестве органических растворителей (Б3) могут использоваться обычные лаковые растворители, такие, например, как этилацетат, бутилацетат, 1-метоксипропил-2-ацетат, 3-метокси-*n*-бутилацетат, ацетон, 2-бутанон,
 15 4-метил-2-пентанон, циклогексанон, толуол, ксилол, хлорбензол или уайт-спирит (лаковый бензин). В равной мере пригодны также смеси, содержащие прежде всего ароматические соединения с высокой степенью замещения и поставляемые на рынок под следующие наименованиями; Solvent Naphtha, Solvesso® (фирма Exxon
 Chemicals, Houston, США), Cypar® (фирма Shell Chemicals, Eschborn, Германия), Cyclo
 20 Sol® (фирма Shell Chemicals, Eschborn, Германия), Tolu Sol® (фирма Shell Chemicals, Eschborn, Германия), Shellsol® (фирма Shell Chemicals, Eschborn, Германия). Из числа других растворителей можно назвать, например, эфиры угольной кислоты, такие как диметилкарбонат, диэтилкарбонат, 1,2-этиленкарбонат и
 25 1,2-пропиленкарбонат, лактоны, такие как β -пропиолактон, γ -бутиролактон, ϵ -капролактон, ϵ -метилкапролактон, пропиленгликольдиацетат, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир дипропиленгликоля, диэтиленгликольэтил- и
 -бутилэфироацетат, N-метилпирролидон и N-метилкапролактамы или любые смеси таких растворителей. Предпочтительными растворителями являются ацетон,
 30 2-бутанон, 1-метоксипропил-2-ацетат, ксилол, толуол, смеси, содержащие прежде всего ароматические соединения с высокой степенью замещения и поставляемые на рынок под следующими наименованиями: Solvent Naphtha, Solvesso® (фирма Exxon
 Chemicals, Houston, США), Cypar® (фирма Shell Chemicals, Eschborn, Германия), Cyclo
 35 Sol® (фирма Shell Chemicals, Eschborn, Германия), Tolu Sol® (фирма Shell Chemicals, Eschborn, Германия), Shellsol® (фирма Shell Chemicals, Eschborn, Германия), а также N-метилпирролидон. Особенно предпочтительны ацетон, 2-бутанон и N-метилпирролидон.

Блокированные полиизоцианаты (Б) получают по известным в технике методам,
 40 описанным, например, в EP-A 0159117 (с.9-11).

Объектом настоящего изобретения является также способ получения предлагаемых в нем водных однокомпонентных систем для покрытий, который отличается тем, что сшивающий компонент (Б) примешивают к полиуретану (А) до или во время его
 45 перевода в водную фазу.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения компонент (Б) смешивают с компонентом (А) до перевода в водную фазу и полученную таким путем смесь диспергируют затем в воде. Полиуретан (А) служит в этом случае эмульгатором для негидрофильно модифицированного сшивающего
 50 компонента (Б) и стабильно удерживает его в водной дисперсии. При необходимости в водной дисперсии можно проводить еще и операцию по удлинению цепи с использованием компонента (А3) и/или (А4).

Предлагаемые в изобретении системы для покрытий могут применяться как

таковые или с известными из технологии изготовления покрытий связующими, вспомогательными веществами и добавками, прежде всего светостабилизаторами, такими как УФ-стабилизаторы и стерически затрудненные амины, а также с антиоксидантами, наполнителями и вспомогательными лаковыми веществами, такими, например, как противоосадители, антивспениватели и/или смачиватели, со средствами, способствующими растеканию, реакционноспособными разбавителями, пластификаторами, катализаторами, вспомогательными растворителями и/или загустителями и другими добавками, такими, например, как дисперсии, пигменты, красители или матирующие средства. Особо следует отметить возможность беспрепятственного применения комбинаций с другими связующими, такими как полиуретановые дисперсии и полиакрилатные дисперсии, которые необязательно могут содержать также гидроксифункциональные группы. Добавки можно вводить в предлагаемые согласно изобретению системы для покрытий непосредственно перед переработкой. В другом варианте можно также вводить по меньшей мере одну часть добавок до либо во время диспергирования связующего, соответственно смеси связующего и сшивающего агента. Выбор и дозировка этих веществ, которые могут добавляться к отдельным компонентам и/или к их общей смеси, известны специалисту в данной области.

Предлагаемые в изобретении системы для покрытий после удаления воды даже без добавления вспомогательных веществ позволяют получать покрытия от сухого от пыли состояния (при котором к покрытию перестает прилипать пыль) до окончательно затвердевшего состояния и способные выносить механические нагрузки. Воду можно удалять путем испарения или ускоренной сушкой, предпочтительно при температуре вплоть до 100°C, например, под действием тепла, горячего и/или сухого воздуха и/или теплового излучения. В результате последующего термоиндуцированного сшивания при температуре в интервале от 100 до 200°C, предпочтительно от 110 до 180°C, осуществляемого при определенных условиях также вместе с подложкой, на которую нанесено покрытие, пленки отверждаются, образуя особенно высококачественные, водостойкие и устойчивые к гидролизу покрытия, в том числе лаковые покрытия.

Объектом настоящего изобретения является также способ получения покрытий, который отличается тем, что предлагаемую в изобретении водную систему для покрытий наносят на соответствующую подложку, по меньшей мере частично удаляют воду и в завершение проводят термическое отверждение.

Предлагаемые в изобретении средства для покрытий можно наносить по известной технологии на самые разные подложки, например распылением, на вальцах, с помощью ракля, обливанием, набрызгиванием, промазыванием или окунаем. В качестве подложек могут использоваться материалы из группы, включающей дерево, металл, пластмассу, бумагу, кожу, текстиль, войлок, стекло и минеральные подложки. Предпочтительны из названных стекловолокно и углеродное волокно.

Подложки с нанесенными на них покрытиями из предлагаемых в изобретении однокомпонентных систем также являются объектом настоящего изобретения.

Толщина нанесенного слоя покрытия (до отверждения) составляет обычно от 0,05 до 5000 мкм, предпочтительно от 0,05 до 1500 мкм, особенно предпочтительно от 0,05 до 1000 мкм.

Объектом изобретения является далее применение предлагаемых в нем однокомпонентных систем для покрытий в клеевых составах, в герметиках, лаках и шпихте, предпочтительно применение в шпихте или в качестве шпихтовальных

средств, предпочтительно в стекловолоконистых шлифовальных средствах.

Для получения шлифовальных средств предлагаемые в изобретении однокомпонентные системы для покрытий используют в качестве компонента - связующего - и они могут содержать, кроме того, другие компоненты, такие как эмульгаторы, дополнительные пленкообразующие смолы, промоторы адгезии, мягчители и вспомогательные добавки, такие как смачиватели или антистатика. Указанные промоторы адгезии, мягчители и вспомогательные добавки, способ получения шлифовальных средств, равно как и способ нанесения покрытий на стекловолокно и последующая обработка стекловолокна, известны и описаны, например, у K.L. Löwenstein в "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", изд-во Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983.

Примеры

Используемые продукты

Desmodur® W: 4,4'-диизоцианатодициклогексилметан, фирма Bayer AG, Лёверкузен, Германия

Desmodur® I: изофорондиизоцианат, фирма Bayer AG, Лёверкузен, Германия

Desmodur® H: 1,6-гексаметилендиизоцианат, фирма Bayer AG, Лёверкузен, Германия

Desmodur® N3200: содержащий биуретные группы полиизоцианат на основе 1,6-диизоцианатогексана (ДИГ) с содержанием NCO 23,0%, фирма Bayer AG, Лёверкузен, Германия

Desmodur® N3300: содержащий изоциануратные группы полиизоцианат на основе 1,6-диизоцианатогексана (ДИГ) с содержанием NCO 21,8%, фирма Bayer AG, Лёверкузен, Германия

Desmodur® VPLS 2376: содержащий изоциануратные группы полиизоцианат на основе 1,6-диизоцианатогексана (ДИГ), блокированный 3,5-диметилпиразолом (80%-ным в метилэтилкетоне), фирма Bayer AG, Лёверкузен, Германия

Desmorapid® SO: 2-этилгексаноат олова, фирма Bayer AG, Лёверкузен, Германия

AAS: 45%-ный водный раствор натриевой соли 2-(2-аминоэтилаино)этансульфоновой кислоты, фирма Bayer AG, Лёверкузен, Германия

Irganox® 245: этилен-бис(оксиэтилен)-бис[3-(5-трет-бутил-4-гидрокси-м-толил)пропионат], фирма Ciba Spezialitäten GmbH, Лампертгейм, Германия

Механические свойства связующих, соответственно покрытий определяют на свободных пленках, получаемых следующим образом:

В аппарат для вытягивания пленок, состоящий из двух полированных валков, зазор между которыми можно точно отрегулировать, перед задним валком помещают разделительную бумагу. С помощью соответствующего щупа бумагу помещают на требуемом расстоянии от переднего валка. Это расстояние соответствует толщине пленки (в мокром состоянии) получаемого покрытия и может регулироваться в зависимости от требуемой подложки, на которую наносится каждый (тонкий) слой покрытия. Покрытие можно наносить при определенных условиях также несколькими слоями. Для нанесения отдельных слоев продукты (вязкость водных композиций добавлением смеси аммиака и полиакриловой кислоты предварительно устанавливают равной 4500 мПа·с) заливают в зазор между бумагой и передним валком и разделительную бумагу удаляют, стягивая ее вертикально вниз с образованием на ней при этом соответствующей пленки. При нанесении нескольких слоев каждый из них сушат по отдельности и затем бумагу вновь помещают между валками.

Модуль при удлинении на 100% определяют в соответствии со стандартом DIN 53504 на пленках толщиной более 100 мкм.

Устойчивость пленок при хранении в условиях гидролиза определяют в соответствии со стандартом DIN EN 12280-3. Механику этих образцов определяют по истечении 24 ч хранения в нормальных климатических условиях (температура 20°C и влажность воздуха 65%) в соответствии со стандартом DIN 53504.

Механические свойства пленочных покрытий определяют после 30-минутной сушки при 150°C.

Блокированные полиизоцианаты

Пример 1

212,3 г продукта Desmodur® N 3300 загружают в реактор вместе с 130,5 г метилэтилкетона и нагревают до 70°C. Затем в течение 2 ч при перемешивании по каплям добавляют 179,3 г N-трет-бутилбензиламина и реакционную смесь перемешивают при 70°C до того момента, когда с помощью ИК-спектроскопии будет установлено полное отсутствие свободного изоцианата.

Пример 2

249,5 г продукта Desmodur® N 3300 загружают в реактор вместе с 125,0 г ацетона. Затем в течение 2 ч при перемешивании по каплям добавляют 125,5 г 3,5-диметилпиразола и реакционную смесь перемешивают при 20°C до того момента, когда с помощью ИК-спектроскопии будет установлено полное отсутствие свободного изоцианата.

Пример 3

270,2 г продукта Desmodur® N 3300 загружают в реактор вместе с 130,7 г метилэтилкетона и нагревают до 75°C. Затем в течение 2 ч при перемешивании по каплям добавляют 121,8 г бутаноноксима и реакционную смесь перемешивают при 75°C до того момента, когда с помощью ИК-спектроскопии будет установлено полное отсутствие свободного изоцианата.

Дисперсии

Пример 4

169,9 г сложного полиэфира PE 170 HN (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, сложный полиэфир на основе адипиновой кислоты, неопентилгликоля и гександиола со средней молекулярной массой 1700 (гидроксильное число 66)) и 77,8 г простого полиэфира LB 25 (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, монофункциональный простой полиэфир на основе этиленоксида и пропиленоксида со средней молекулярной массой 2250 (гидроксильное число 25)) загружают в реактор и нагревают до 70°C. Затем в течение 5 мин при 20°C добавляют при перемешивании 50,9 г Desmodur® W, реакционную смесь нагревают до 100°C и при этой температуре перемешивают до достижения расчетного NCO-показателя (2,17%). После охлаждения до 50°C форполимер добавлением 128,0 г ацетона растворяют в течение 5 мин. После добавления 156,5 г блокированного полиизоцианата из примера 2 смесь размешивают в течение последующих 5 мин. Диспергирование осуществляют за счет добавления 553,8 г воды (20°C) в течение 10 мин. Непосредственно после диспергирования в течение 5 мин при 40°C добавляют (через дозатор) раствор из 1,0 г моногидрата гидразина, 6,8 г изофорондиамин и 41,8 г воды. Далее при 40°C перемешивают в течение 15 мин. После удаления в вакууме растворителя получают стойкую при хранении водную дисперсию смеси полиуретана и сшивающего агента с блокированными изоцианатными группами и с содержанием твердых веществ 40,6%. Средний размер частиц дисперсии составляет 164 нм.

Пример 5

169,9 г сложного полиэфира PE 170 HN (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, сложный полиэфир на основе адипиновой кислоты, неопентилгликоля и гександиола со средней молекулярной массой 1700 (гидроксильное число 66)) и 77,8 г простого
 5 полиэфира LB 25 (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, монофункциональный простой полиэфир на основе этиленоксида и пропиленоксида со средней молекулярной массой 2250 (гидроксильное число 25)) загружают в реактор и нагревают до 70°C. Затем в течение 5 мин при 20°C добавляют при перемешивании
 10 50,9 г Desmodur® W, реакцию смесь нагревают до 100°C и при этой температуре перемешивают до достижения расчетного NCO-показателя (2,17%). После охлаждения до 50°C форполимер добавлением 128,0 г ацетона растворяют в течение 5 мин. После добавления 156,5 г блокированного полиизоцианата Desmodur® VPLS 2376 смесь
 15 размешивают в течение последующих 5 мин. Диспергирование осуществляют за счет добавления 553,8 г воды (20°C) в течение 10 мин. Непосредственно после диспергирования в течение 5 мин при 40°C добавляют (через дозатор) раствор из 1,0 г моногидрата гидразина, 6,8 г изофорондиамин и 41,8 г воды. Далее при 40°C перемешивают в течение 15 мин. После удаления в вакууме растворителя получают
 20 стойкую при хранении водную дисперсию смеси полиуретана и сшивающего агента с блокированными изоцианатными группами и с содержанием твердых веществ 40,2%. Средний размер частиц дисперсии составляет 266 нм.

Пример 6

111,6 г простого полиэфира Desmophen® 3900 (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, тригидроксифункциональный простой полиэфир на основе пропиленоксида и этиленоксида со средней молекулярной массой 4800 (гидроксильное число 35)), 11,9 г простого полиэфира LB 25 (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, монофункциональный простой полиэфир на основе этиленоксида и пропиленоксида
 30 со средней молекулярной массой 2250 (гидроксильное число 25)) и 12,8 г полиэфирсульфоната загружают в реактор и нагревают до 70°C. Затем в течение 5 мин при 70°C добавляют при перемешивании 18,7 г продукта Desmodur® I, 14,2 г Desmodur® H и 0,1 г Desmorapid® SO. Затем реакцию смесь перемешивают при 70°C до достижения расчетного NCO-показателя (5,00%). После охлаждения до 50°C форполимер добавлением 314,1 г ацетона растворяют в течение 5 мин. После
 35 добавления 177,2 г блокированного изоцианата из примера 2 и 5,0 г Irganox® 245 смесь размешивают в течение последующих 10 мин. Диспергирование осуществляют за счет добавления 489,4 г воды (20°C) в течение 5 мин. Непосредственно после диспергирования в течение 5 мин при 40°C добавляют (через дозатор) раствор из 2,5 г
 40 моногидрата гидразина, 8,4 г изофорондиамин и 205,2 г воды. Далее при 40°C перемешивают в течение 15 мин. После удаления в вакууме растворителя получают стойкую при хранении водную дисперсию смеси полиуретана и сшивающего агента с блокированными изоцианатными группами и содержанием твердых веществ 30,1%.
 45 Средний размер частиц дисперсии составляет 314 нм.

Пример 7

240,0 г сложного полиэфира PE 170 HN (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, сложный полиэфир на основе адипиновой кислоты, неопентилгликоля и гександиола со средней молекулярной массой 1700 (гидроксильное число 66)) и 8,1 г простого
 50 полиэфира LB 25 (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, монофункциональный простой полиэфир на основе этиленоксида и пропиленоксида со средней молекулярной массой 2250 (гидроксильное число 25)) загружают в реактор и

нагревают до 65°C. Затем в течение 5 мин при 6°C добавляют при перемешивании 35,6 г продукта Desmodur® I и 26,9 г продукта Desmodur® H, реакцию смесь нагревают до 110°C и при этой температуре перемешивают до достижения расчетного NCO-показателя (4,8%). После охлаждения до 50°C форполимер добавлением 552,0 г ацетона растворяют в течение 5 мин. После добавления 180,0 г блокированного полиизоцианата Desmodur® VPLS 2376 смесь размешивают в течение последующих 5 мин. Перед диспергированием сначала в течение 2 мин добавляют при 40°C (через дозатор) раствор из 20,9 г изофорондиаминa и 37,1 г ацетона, а затем в течение 5 мин добавляют раствор из 6,9 г AAS, 0,7 г моногидрата гидразина и 36,2 г воды. Далее при 40°C перемешивают в течение 15 мин. Диспергирование осуществляют за счет добавления 619,6 г воды (20°C) в течение 35 мин. После удаления в вакууме растворителя получают стойкую при хранении водную дисперсию смеси полиуретана и сшивающего агента с блокированными изоцианатными группами и содержанием твердых веществ 40,6%. Средний размер частиц дисперсии составляет 254 нм.

Пример 8

169,9 г сложного полиэфира PE 170 HN (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, сложный полиэфир на основе адипиновой кислоты, неопентилгликоля и гександиола со средней молекулярной массой 1700 (гидроксильное число 66)) и 77,8 г простого полиэфира LB 25 (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, монофункциональный простой полиэфир на основе этиленоксида и пропиленоксида со средней молекулярной массой 2250 (гидроксильное число 25)) загружают в реактор и нагревают до 70°C. Затем в течение 5 мин при 20°C добавляют при перемешивании 50,9 г продукта Desmodur® W, реакцию смесь нагревают до 100°C и при этой температуре перемешивают до достижения расчетного NCO-показателя (2,17%). После охлаждения до 50°C форполимер добавлением 128,0 г ацетона растворяют в течение 5 мин. После добавления 145,9 г блокированного полиизоцианата из примера 3 смесь размешивают в течение последующих 5 мин. Диспергирование осуществляют за счет добавления 544,6 г воды (20°C) в течение 10 мин. Непосредственно после диспергирования в течение 5 мин при 40°C добавляют (через дозатор) раствор из 1,0 г моногидрата гидразина, 6,8 г изофорондиаминa и 41,8 г воды. Далее при 40°C перемешивают в течение 15 мин. После удаления в вакууме растворителя получают стойкую при хранении водную дисперсию смеси полиуретана и сшивающего агента с блокированными изоцианатными группами и с содержанием твердых веществ 40,0%. Средний размер частиц дисперсии составляет 316 нм.

Пример 9

160,5 г сложного полиэфира PE 170 HN (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, сложный полиэфир на основе адипиновой кислоты, неопентилгликоля и гександиола со средней молекулярной массой 1700 (гидроксильное число 66)) и 73,4 г простого полиэфира LB 25 (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, монофункциональный простой полиэфир на основе этиленоксида и пропиленоксида со средней молекулярной массой 2250 (гидроксильное число 25)) загружают в реактор и нагревают до 70°C. Затем в течение 5 мин при 20°C добавляют при перемешивании 48,1 г продукта Desmodur® W, реакцию смесь нагревают до 100°C и при этой температуре перемешивают до достижения расчетного NCO-показателя (2,17%). После охлаждения до 50°C форполимер добавлением 120,9 г ацетона растворяют в течение 5 мин. После добавления 175,5 г блокированного полиизоцианата из примера 1 смесь размешивают в течение последующих 5 мин. Диспергирование осуществляют за счет добавления 547,3 г воды (20°C) в течение 10 мин. Непосредственно после

диспергирования в течение 5 мин при 40°C добавляют (через дозатор) раствор из 0,9 г моногидрата гидразина, 6,4 г изофорондиамин и 39,4 г воды. Далее при 40°C перемешивают в течение 15 мин. После удаления в вакууме растворителя получают стойкую при хранении водную дисперсию смеси полиуретана и сшивающего агента с блокированными изоцианатными группами и с содержанием твердых веществ 40,6%. Средний размер частиц дисперсии составляет 329 нм.

Пример 10: Сравнительный пример (общепринятая система связующее-сшивающий агент из уровня техники)

126,0 г продукта Baybond® PU 401 (полиуретановая дисперсия, фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия) и 74 г дисперсии сшивающего агента, получаемой по описанной ниже технологии, перемешивают совместно при 20°C в течение 30 мин.

Дисперсия сшивающего агента

147,4 г содержащего биуретные группы полиизоцианата на основе 1,6-диизоцианатогексана (ДИГ) с содержанием NCO 23,0% загружают при 40°C в реактор. Затем в течение 10 мин добавляют (через дозатор) при перемешивании 121,0 г простого полиэфира LB 25 (фирма Bayer AG, Леверкузен, Германия, монофункциональный простой эфир на основе этиленоксида и пропиленоксида со средней молекулярной массой 2250 (гидроксильное число 25)). Далее реакцию смесь нагревают до 90°C и при этой температуре перемешивают до достижения расчетного NCO-показателя. После охлаждения до 65°C в течение 30 мин при перемешивании добавляют по каплям 62,8 г бутаноноксима таким образом, чтобы температура смеси не превышала 80°C. Диспергирование осуществляют за счет добавления 726,0 г воды (температура 20°C) при 60°C в течение 30 мин. После этого перемешивают при 40°C в течение 1 ч. В результате получают стойкую при хранении водную дисперсию блокированного полиизоцианата с содержанием твердых веществ 30,0%.

Таблица 1: Результаты исследования механических свойств на свободной пленке, полученной с использованием предлагаемых в изобретении связующих из примеров 4-9 и сравнительного связующего из уровня техники (пример 10)							
Пример	4	5	6	7	8	9	10
Модуль при удлинении на 100% [МПа]	0,7	0,7	6,5	1,2	0,8	2,1	0,9
Предел прочности при растяжении [МПа]	2,5	2,3	11,7	8,4	2,8	3,4	6,1
Относительное удлинение при разрыве [%]	360	300	190	870	330	170	690
1-недельный гидролиз							
Предел прочности при растяжении [МПа]	2,6	1,8	13,0	7,8	2,8	3,8	растекание
Относительное удлинение при разрыве [%]	400	330	220	900	240	210	растекание
2-недельный гидролиз							
Предел прочности при растяжении [МПа]	3,0	2,0	12,8	8,0	3,3	3,4	растекание
Относительное удлинение при разрыве [%]	150	250	110	850	230	150	растекание
4-недельный гидролиз							
Предел прочности при растяжении [МПа]	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	2,3	3,5	растекание
Относительное удлинение при разрыве [%]	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	160	220	растекание
24-часовое воздействие H ₂ O							
Предел прочности при растяжении [МПа]	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	3,7	2,7	3,4
Относительное удлинение при разрыве [%]	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	280	220	570
Адгезионная прочность	13,0	не опр.	не опр.	не опр.	17,0	16,5	15,5
в сухом состоянии [Н/2,5 см]							
в мокром состоянии [Н/2,5 см]	6,5	не опр.	не опр.	не опр.	13,0	7,5	5,5

Примечание: сокращение "не опр." означает "не определяли".

Приведенные в таблице 1 результаты подтверждают заметное превосходство

предлагаемых в изобретении дисперсий по сопоставимым механическим свойствам (пределу прочности при растяжении и эластичности) касательно устойчивости к гидролизу, водостойкости, а также адгезионной прочности, прежде всего в мокром состоянии, над смесью связующего и сшивающего агента из уровня техники.

Формула изобретения

1. Водные однокомпонентные системы для покрытий, содержащие

(I) по меньшей мере один полиуретан (А), который содержит химически связанные гидрофильные группы и в котором присутствуют содержащие активные по Цереветинову атомы водорода группы в количестве от 0 до 0,53 ммоль/г в пересчете на относительное содержание нелетучих компонентов дисперсии, и

(II) по меньшей мере один полиизоцианат (Б), в котором NCO-группы обратимо блокированы и который не содержит гидрофильных групп, и

(III) воду,

при этом массовое соотношение между компонентами (А) и (Б) выбрано с таким расчетом, что содержание заблокированного изоцианата составляет от 0,01 до 1,0 моля на 100 г твердой смолы.

2. Системы для покрытий по п.1, отличающиеся тем, что полиуретан (А) представляет собой продукт реакции, полученный из

А1) полиизоцианатов,

А2) полимерных полиолов и/или полиаминов со средней молекулярной массой от 400 до 8000,

А3) необязательно моно-, соответственно полиспиртов или моно-, соответственно полиаминов либо аминокспиртов с молекулярной массой вплоть до 400,

а также по меньшей мере одного соединения, выбранного из группы, включающей

А4) соединения, содержащие по меньшей мере одну ионогенную или потенциально ионогенную группу, и/или

А5) неионогенные гидрофильные соединения.

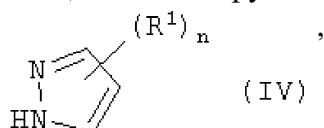
3. Системы для покрытий по п.1, отличающиеся тем, что полиуретан (А) содержит в качестве структурных фрагментов комбинацию из ионогенных соединений (А4) и неионогенных соединений (А5), представляющих собой агенты гидрофиллизации.

4. Системы для покрытий по п.1, отличающиеся тем, что полиизоцианаты (Б) получают взаимодействием

(Б1) по меньшей мере одного полиизоцианата со связанными алифатически, циклоалифатически, арилифатически и/или ароматически изоцианатными группами, который не содержит гидрофильных групп, с

(Б2) по меньшей мере одним блокирующим агентом.

5. Системы для покрытий по п.4, отличающиеся тем, что блокирующим агентом для изоцианатных групп являются пиразольные производные общей формулы (IV)



в которой R¹ представляет собой один или несколько (цикло)алифатических углеводородных остатков соответственно с 1-12 атомами углерода, который(-ые) не содержит(-ат) химически связанных гидрофильных групп, и n может обозначать целое число от 0 до 3, предпочтительно 1 или 2.

6. Системы для покрытия по п.4, отличающиеся тем, что блокирующий агент

представляет собой 3,5-диметилпиразол или 3-метилпиразол.

7. Способ получения водных однокомпонентных систем для покрытий по п.1, отличающийся тем, что компонент (Б) смешивают с компонентом (А) до перевода в водную фазу и полученную таким путем смесь диспергируют затем в воде.

8. Способ получения покрытий, отличающийся тем, что водные однокомпонентные системы для покрытий по п.1 наносят на соответствующую подложку, по меньшей мере частично удаляют воду и затем проводят термическое отверждение.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что в качестве подложки используют стекловолокно или углеродное волокно.

10. Подложки с нанесенными на них средствами для покрытий, содержащими однокомпонентные системы для покрытий по п.1.

11. Применение водных однокомпонентных систем для покрытий по п.1 в шлихтах для стекловолокна.