



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005141416/04, 02.07.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
02.07.2004(30) Конвенционный приоритет:  
03.07.2003 (пп.1-8) NL 1023817

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2006

(45) Опубликовано: 27.12.2007 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: JP 10-036668 A, 10.02.1998. EP 0686626  
A1, 13.12.1995. EP 0628582 B1, 14.12.1994. US  
6248819 B1, 19.06.2001. US 6184410 B1,  
14.12.1994. RU 2139852 C1, 20.10.1999.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
28.12.2005(86) Заявка РСТ:  
NL 2004/000470 (02.07.2004)(87) Публикация РСТ:  
WO 2005/003204 (13.01.2005)Адрес для переписки:  
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент", пат.пов. А.Ю.Соболеву(72) Автор(ы):  
ХЕССЕЛМАНС Лаурентиус Корнелиус Йосеф  
(NL),  
ДЕРКСЕН Андрис Йоханнес (NL),  
МЮННЕКЕ Якоб Христиан (NL)(73) Патентообладатель(и):  
СТАХЛ ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ  
ПОЛИКАРБОДИИМИДОВ, КОТОРЫЕ НЕ СОДЕРЖАТ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И  
МОГУТ БЫТЬ ИСПОЛЬЗОВАНЫ В КАЧЕСТВЕ ПОПЕРЕЧНО-СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу приготовления стабильных водных дисперсий поликарбодиимида для использования в качестве поперечно-сшивающего агента, которые свободны от органических растворителей. Способ осуществляют путем проведения взаимодействия полиизоцианата в присутствии 0,5-3% катализатора образования карбодиимида с образованием поликарбодиимидного интермедиата при 120-180°C для алифатического полиизоцианата и 80-120°C для ароматического полиизоцианата, до тех пор, пока не будет получено количество NCO 5-10%, где полиизоцианат является толуол-2,4-диизоцианатом, толуол-2,6-диизоцианатом и их

смесью, дифенилметан-4,4'-диизоцианатом, 1,4-фенилендиизоцианатом, дициклогексилметан-4,4'-диизоцианатом, 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексидиизоцианатом, 1,6-гексилдиизоцианатом, 1,4-циклогексилдиизоцианатом, норборнилдиизоцианатом или их смесью. Затем проводят обрыв и/или удлинение цепи поликарбодиимидного интермедиата путем добавления эквивалентного соединения, содержащего гидрофильную группу и одну или более amino и/или гидроксильных функциональных групп, во время образования поликарбодиимидного интермедиата или после образования поликарбодиимида при 70-100°C для алифатического поликарбодиимидного

интермедиата и 40-70°C для ароматического поликарбодиимидного интермедиата и проводят реакцию в смеси до тех пор, пока не исчезнет изоцианатная функциональная группа, где соединение, содержащее гидрофильную группу, является полиэтоксимоно- или диолом, полиэтокси/полипропоксимоно- или диолом, полиэтоксимоно- или диамином, полиэтокси/полипропоксимоно- или диамином, диолом или диамином с полиалкокси боковой цепью, гидрокси- или аминоалкилсульфонатом, или диалкиламиноалкилспиртом или -амином, или их смесью; диспергируют полученное соединение в воде при температуре 40-100°C, где pH доведен до значений между 11 и 14 путем добавления основания и/или буфера к воде, используемой для

диспергирования, и/или к полученной водной дисперсии, где основание является гидроксидом щелочного металла, таким как гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, или триалкиламинол, или триалкиламинол, содержащим гидроксигруппы, и где буфер является обычно используемым буфером с эффективным pH диапазоном между 11 и 14. Полученные согласно вышеописанному способу поликарбодиимидные дисперсии стабильны в течение, по крайней мере, 8 недель при 50°C. Описана также покровная смесь, включающая поликарбодиимидные дисперсии и отвержденный материал, полученный путем нанесения названной покровной смеси на субстрат и выпаривание воды. 3 н. и 5 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 3 1 3 5 4 1 C 2

RU 2 3 1 3 5 4 1 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

**C08G 18/02** (2006.01)**C08G 18/28** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005141416/04, 02.07.2004**(24) Effective date for property rights: **02.07.2004**(30) Priority:  
**03.07.2003 (cl.1-8) NL 1023817**(43) Application published: **10.08.2006**(45) Date of publication: **27.12.2007 Bull. 36**(85) Commencement of national phase: **28.12.2005**(86) PCT application:  
**NL 2004/000470 (02.07.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2005/003204 (13.01.2005)**Mail address:  
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO  
"Sojuzpatent", pat.pov. A.Ju.Sobolevu**(72) Inventor(s):  
**KhESSELMANS Laurentius Kornelius Josef (NL),  
DERKSEN Andris Jokhannes (NL),  
MJUNNEKE Jakob Khristian (NL)**(73) Proprietor(s):  
**STAKhL INTERNEhShNL B.V. (NL)**(54) **METHOD FOR PREPARING STABLE AQUEOUS DISPERSION OF POLYCARBODIIMIDE THAT DO NOT CONTAIN ORGANIC SOLVENTS AND CAN BE USED AS CROSS-LINKING AGENTS**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to a method for preparing stable aqueous dispersions of polycarbodiimide for using as a cross-linking agent and no containing organic solvents. Method is realized by carrying out interaction of polyisocyanate in the presence of 0.5-3% of catalyst in reaction for formation of carbodiimide to form polycarbodiimide intermediate substance at 120-180<sup>0</sup>C for aliphatic polyisocyanate and at 80-120<sup>0</sup>C for aromatic polyisocyanate up to preparing 5-10% of NCO wherein polyisocyanate is represented by toluene-2,4-diisocyanate, toluene-2,6-diisocyanate or their mixture, diphenyl-4,4'-diisocyanate, 1,4-phenylenediisocyanate, dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate, 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanate, 1,6-hexyldiisocyanate, 1,4-cyclohexyldiisocyanate, norbornyldiisocyanate or their mixture. Then method involves carrying out break and/or elongation of polycarbodiimide chain of intermediate substance by addition of equivalent compound comprising hydrophilic group and one or

more amino- and/or hydroxyl functional groups during formation of polycarbodiimide intermediate substance or after formation of polycarbodiimide at temperature 70-100<sup>0</sup>C for aliphatic polycarbodiimide intermediate substance and at temperature 40-70<sup>0</sup>C for aromatic polycarbodiimide intermediate substance. Then reaction in mixture is carried out up to disappearance of isocyanate functional group wherein a hydrophilic group-containing compound is represented by polyethoxymono- or diol, polyethoxy/polypropoxymono- or diol, polyethoxymono- or diamine, polyethoxy/polypropoxymono- or diamine, diol or diamine with polyalkoxy-containing by-side chain, hydroxy- or aminoalkylsulfonate, or dialkylaminoalkyl alcohol or -amine, or their mixture. Prepared compound is dispersed in water at temperature 40-100<sup>0</sup>C at pH 11-14 by addition of a base and/or buffer to water used for dispersing, and/or to prepared aqueous dispersion wherein a base is represented by alkaline metal hydroxide, such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, or trialkylamine, or trialkylamine containing hydroxy-groups, and

wherein buffer is represented by usually used buffer with effective pH value 11-14. Polycarbodiimide dispersions prepared by above described method are stable for at least some weeks at temperature 50<sup>0</sup>C. Also, invention describes a covering mixture comprising

polycarbodiimide dispersions and solidified material prepared by applying abovementioned covering mixture on substrate and evaporation of water.

EFFECT: improved preparing method of dispersions.

3 cl, 2 tbl, 15 ex

R U 2 3 1 3 5 4 1 C 2

R U 2 3 1 3 5 4 1 C 2

## Уровень техники

Поликарбодиимиды - хорошо известные поперечно-сшивающие агенты для водных смол, содержащих функциональные карбоксильные группы. Большинство коммерчески доступных поликарбодиимидов, используемых в качестве поперечно-сшивающих агентов, растворяют в органических растворителях, что является недостатком по причине их воздействия на окружающую среду. Далее, они должны быть смешаны с водой или с водой и сурфактантом еще до того, как могут быть смешаны с водной смолой. В основном, эти водные дисперсии нестабильны, и их нужно готовить ежедневно. Только поликарбодиимиды на основе водного тетраметилксиллолдиизоцианата стабильны в воде, как описано в патентах США 568875 (= EP 0686626) и 5859166. Однако недостаток этих поликарбодиимидов заключается в том, что условия образования карбодиимидов из тетраметилксиллолдиизоцианата достаточно экстремальны: для этого необходима инкубация при 180°C в течение 22 ч и 2% катализатора образования карбодиимида. Далее, поликарбодиимиды на основе тетраметилксиллолдиизоцианата являются более медленными и менее эффективными поперечно-сшивающими агентами, чем поперечно-сшивающие агенты на основе изофорондиизоцианата или 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата.

Водные дисперсии поликарбодиимидов, полученные из изофорондиизоцианата и из 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата, как описано в патентах США 5856014, 5958516, 6127029 и 6127477, являются нестабильными. Количества карбодиимидов в коммерческих водных карбодиимидных продуктах (Carcodilites from Nsshinbo Industries) уменьшаются в тесте стабильности при 50°C в течение 6 недель до 15-70% от первоначального значения.

Цель настоящего изобретения состоит в обеспечении способа получения продукта, в котором перечисленные выше недостатки будут отсутствовать.

## Раскрытие изобретения

В соответствии с настоящим изобретением обеспечивается способ приготовления стабильных водных поликарбодиимидных дисперсий для использования в качестве поперечно-сшивающего агента, которые не содержат органических растворителей, характеризующийся:

- проведением реакции полиизоцианата в присутствии катализатора образование карбодиимида с образованием поликарбодиимида,
- обрывом и/или удлинением поликарбодиимидной цепи путем добавления соединения, содержащего гидрофильную группу и одну или более амино и/или функциональных гидроксильных групп во время или после образования поликарбодиимида,
- диспергированием полученного соединения в воде, где pH доводится до значений между 9 и 14 путем добавления основания или буфера к воде, используемой для диспергирования, и/или к полученной водной дисперсии. Альтернативно стабильные водные поликарбодиимидные дисперсии на основе полиизоцианатов могут быть получены, когда введение концевой группы (capping) или удлинение цепи соединением, содержащим гидрофильную группу и одну или более аминокрупп, не осуществляется во время или после формирования поликарбодиимидов, но происходит во время или после диспергирования поликарбодиимида в воде.

Неожиданно стабильность поликарбодиимидных дисперсий была значительно увеличена при более высоких значениях pH, и концентрация карбодиимида не уменьшалась в течение 8 недель при 50°C. Предпочтительно, если в конце процесса pH будет доведен до значения между 11 и 13.

Может быть использован обычный катализатор образования карбодиимида, как описано в Европейском патенте 878496. Неожиданно оказалось, что температура реакции и время реакции могли бы быть уменьшены, когда в качестве катализатора был использован 1-метилфосфолен-1-оксид, и по этой причине этот катализатор является предпочтительным.

Полиизоцианат, который используется для приготовления поликарбодиимида, является обычным полиизоцианатом и может быть толуол-2,4-диизоцианатом, толуол-2,6-диизоцианатом и их смесями, дифенилметан-4,4-диизоцианатом, 1,4-

фенилендиизоцианатом, дициклогексилметан-4,4'-диизоцианатом, 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексизоцианатом, 1,6-гексилдиизоцианатом, 1,4-циклогексилдиизоцианатом, норбонилдиизоцианатом или их смесью, и предпочтительно дициклогексилметан-4,4'-диизоцианатом.

5 Основание, которое может быть использовано для доведения рН, может быть гидроксидом щелочного металла, таким как гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия или триалкиламино, или триалкиламино, содержащим гидроксильные функциональные группы. Необязательно, основание или часть основания могут быть включены в поликарбодиимидную цепь путем введения концевой группы в

10 поликарбодиимидную цепь за счет диалкиламиноалкиламина или - спирта, и/или путем добавления 0,01-0,3 эквивалентов относительно диизоцианата, содержащего третичный амин полиола или полиамина во время или после образования поликарбодиимида.

Для поддержания значения рН может быть использован буфер. Полезными буферами являются буферы с эффективным рН-диапазоном между 9 и 14.

15 Соединения, содержащие гидрофильную группу и одну или более амино и/или гидроксильных групп, являются полиэтоксимоно- или диолом, полиэтокси/полипропоксимоно- или диолом, полиэтоксимоно- или диамином, полиэтокси/полипропоксимоно- или диамином, диолом или диамином с полиалкоксийной боковой цепью, гидрокси- или аминоксилсульфонатом, или диалкиламиноалкилспиртом

20 или -амином.

Поликарбодиимидные дисперсии изобретения могут быть использованы в качестве поперечно-сшивающих агентов для смол, содержащих карбоксильную группу, традиционным образом: приготавливается покровная смесь, включающая

25 поликарбодиимидную дисперсию изобретения и гидрофильную смолу, содержащую карбоксильные функциональные группы. Материал отверждают путем нанесения покровной смеси на субстрат, например, кожу или искусственную кожу, и выпаривания воды. Могут быть представлены многочисленные добавочные ингредиенты, например, наполнители, красители, пигменты, силиконы, сурфактанты и тому подобное.

Для некоторых применений предпочтительно, чтобы расстояние между

30 карбодиимидными группировками в молекуле было увеличенным. Таким образом, поперечное сшивание является менее жестким, покрытия будут более гибкими, и могут быть преодолены такие проблемы, как появление серого оттенка, что является результатом того, что покрытие становится сероватым и матовым при растягивании, или может быть предупреждена хрупкость покрытия. Таким образом, в карбодиимидную цепь

35 могут быть включены гибкие сегменты, такие как "спейсеры", разделяющие карбодиимидные группировки. С этой целью добавляется 0,01-0,3 эквивалента (относительно полиизоцианата) моно- или полиола, или моно- или полиамина до, во время или после образования поликарбодиимида, причем полиол или полиамин являются, например, моно- или полигидроксиалканом, простым полиэфиром моно- или полиолом,

40 сложным полиэфиром полиолом, поликарбонатом полиолом, поликапролактамом полиолом, моно- или полиаминоалканом, простым полиэфиром моно- или полиамином.

Поликарбодиимидные дисперсии изобретения имеют несколько преимуществ:

дисперсии являются стабильными, поликарбодиимиды представляют собой водную дисперсию и могут быть легко смешаны с водной смолой, содержащей карбоксильные

45 группировки - продукты свободны от растворителя и никакие летучие органические пары не уходят во время нанесения - образование карбодиимида с 4,4'-дициклогексилметиленидиизоцианатом (и изофорондиизоцианатом) и с 1-метилфосфорен-1-оксидом в качестве катализатора образования карбодиимида происходит в менее экстремальных условиях, чем в способе с диизоцианатом, описанном в патентах США

50 5688875 и 5859166.

Примеры

Примеры 1A-1F

Приготовление водных дисперсий поликарбодиимидов на основе дициклогексилметан-

4,4'-диизоцианата.

В атмосфере азота 262 г дициклогексилметан-4,4'-диизоцианата (в последующем называемый HMDI) и 4 г 1-метилфосфолон-1-оксида были нагреты при перемешивании до 140°C, и нагревание было продолжено до тех пор, пока содержание изоцианата не

5 достигло 8,20%. Затем смесь была охлаждена до 90-100°C. Время реакции составило 8 ч. Были добавлены гидрофильные соединения, как указано в таблице 1. Когда были использованы соединения с гидроксильной группировкой, было добавлено 0,01% (по весу) лауреата дибутилолова в качестве катализатора, и далее смеси продолжали реагировать при 90-100°C до тех пор, пока не исчезал NCO-сигнал в инфракрасном спектре. В случае

10 Примера 1E через 1 ч после начала реакции было добавлено аминоксодержащее соединение. Смеси были охлаждены до 60-65°C и диспергированы в воде при 60-65°C, при доведении количества твердого вещества до 35%. В случае примера 1F соединение, содержавшее аминоксодержащую группу, добавляли к дисперсии после, и смесь перемешивали в течение 10 мин. Был добавлен 10% раствор основания в воде, как представлено в таблице

15 1, до тех пор, пока pH не достигал 11-12. Образцы были подвергнуты тесту на стабильность при 50°C. Количество карбодиимидов проверяли каждые две недели. Продукты были стабильны в течение, по крайней мере, 8 недель при 50°C.

Таблица 1			
Номер	Гидрофильные соединения I и II с функциональной гидроксильной группой	Весовые количества соединений I и II (г)	Основания, использованные для доведения pH
1A	M-PEG-350 <sup>a)</sup>	158,67	гидроксид натрия
1B	M-PEG-350	158,67	триэтанолламин
1C	M-PEG-350	158,67	аммиак
1D	M-PEG-350 + DMEA <sup>b)</sup>	79,33+20,17	гидроксид натрия
1E	M-PEG-350 + метоксиэтиламин	119,00+8,50	гидроксид натрия
1F	M-PEG-350 + Na-таурин <sup>c)</sup>	79,33+33,32	гидроксид натрия

<sup>a)</sup> M-PEG-350 представляет собой полиэтоксигликоль со средним молекулярным весом 350  
<sup>b)</sup> DMEA представляет собой N-диметилэтанолламин  
<sup>c)</sup> Na-таурин представляет собой 2-аминоэтилсульфонат натрия

### Примеры 2A-2G

30 Приготовление водных дисперсий поликарбодиимидов на основе HMDI.

Примеры 1A-1F были повторены за исключением того, что вода была заменена буферным раствором 0,01 М динатрийфосфата. Образцы были подвергнуты тесту на стабильность при 50°C. Каждые 2 недели проверяли количество карбодиимида. Продукты

35 были стабильны в течение, по крайней мере, 8 недель при 50°C.

#### Пример 3

Приготовление водных дисперсий поликарбодиимидов на основе HMDI.

Пример 1A был повторен за исключением того, что 15 г бутандиола было добавлено к диизоцианату до того, как был добавлен катализатор образования карбодиимида. Реакция продолжалась до того, как было получено содержание изоцианата 7,01 и количество M-PEG было 148,61 г.

#### Пример 4

Приготовление водных дисперсий поликарбодиимидов на основе HMDI.

45 В атмосфере азота 262 г HMDI и 4 г 1-метилфосфолон-1-оксида были нагреты с перемешиванием до 140°C, после чего нагревание было продолжено до тех пор, пока содержание изоцианата не достигало 14,26%, после чего смесь была охлаждена до 90°C. Далее были добавлены полиолы, как указано в таблице 2, плюс 0,01% (по весу) лауреата дибутилолова. Перемешивание было продолжено в течение 30 мин при 90°C, а затем было добавлено 147 г M-PEG-350. Перемешивание было продолжено до тех пор, пока не переставал наблюдаться NCO-сигнал в инфракрасном спектре. Смеси были охлаждены до

50 60-65°C и диспергированы в воде при 60-65°C, при доведении количества твердого вещества до 40%. Далее был добавлен 10% раствор NaOH в воде, пока pH не достигал 11. Образцы были подвергнуты тесту на стабильности, как упоминалось выше. Продукты были

стабильны, по крайней мере, в течение 8 недель при 50°C.

Таблица 2		
Номер	Полиол	Весовое количество спейсера (г)
4A	этиленгликоль	12,4
4B	1,6-гександиол	23,6
4C	триэтиленгликоль	30,0
4D	PPG-425 <sup>a)</sup>	85,0

a) PPG-425 является пропиленгликолем со средним молекулярным весом 425

#### Пример 5

Приготовление водных дисперсий поликарбодиимидов на основе дифенилметан-4,4'-диизоцианата.

В атмосфере азота 150 г дифенилметан-4,4'-диизоцианата и 140 г M-PEG-350 были нагреты до 80°C, смесь перемешивали в течение 60 мин при 80°C. Было добавлено 0,4 г 1-метилфосфолен-1-оксида, и нагревание с перемешиванием было продолжено до тех пор, пока не исчезал NCO-сигнал в инфракрасном спектре. Время реакции было 3 ч. Смеси охлаждали до 60-65°C, диспергировали в воде при 60-65°C при доведении количества твердого вещества до 40%. Было добавлено 5% 1 М раствора карбоната натрия в воде, и полученную смесь перемешивали до гомогенности, а затем был добавлен 10% раствор гидроксида натрия в воде до тех пор, пока pH не достигал 11-12.

#### Формула изобретения

1. Способ приготовления стабильных водных дисперсий поликарбодиимида для использования в качестве поперечно-сшивающего агента, которые свободны от органических растворителей, характеризующийся тем, что

проводят реакцию полиизоцианата в присутствии 0,5-3% катализатора образования карбодиимида с образованием поликарбодиимидного интермедиата при 120-180°C для алифатического полиизоцианата и 80-120°C для ароматического полиизоцианата, до тех пор, пока не будет получено количество NCO 5-10%, где полиизоцианат является толуол-2,4-диизоцианатом, толуол-2,6-диизоцианатом и их смесью, дифенилметан-4,4'-диизоцианатом, 1,4-фенилендиизоцианатом, дициклогексилметан-4,4'-диизоцианатом, 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексизоцианатом, 1,6-гексилдиизоцианатом, 1,4-циклогексилдиизоцианатом, норборнилдиизоцианатом или их смесью;

проводят обрыв и/или удлинение цепи поликарбодиимидного интермедиата путем добавления эквивалентного относительно оставшейся изоцианатной функциональной группы количества соединения, содержащего гидрофильную группу и одну или более amino и/или гидроксильных функциональных групп, во время образования поликарбодиимидного интермедиата или после образования поликарбодиимида при 70-100°C для алифатического поликарбодиимидного интермедиата и 40-70°C для ароматического поликарбодиимидного интермедиата и проводят реакцию в смеси до тех пор, пока не исчезнет изоцианатная функциональная группа, где соединение, содержащее гидрофильную группу, является полиэтоксимоно- или диолом, полиэтокси/полипропоксимоно- или диолом, полиэтоксимоно- или диамином, полиэтокси/полипропоксимоно- или диамином, диолом или диамином с полиалкокки боковой цепью, гидрокси- или аминоалкилсульфонатом, или диалкиламиноалкилспиртом или -амином, или их смесью;

диспергируют полученное соединение в воде при температуре 40-100°C, где pH доведен до значений между 11 и 14 путем добавления основания и/или буфера к воде, используемой для диспергирования, и/или к полученной водной дисперсии, где основание является гидроксидом щелочного металла, таким как гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, или триалкиламино, или триалкиламино, содержащим гидроксигруппы, и где буфер является обычно используемым буфером с эффективным pH диапазоном между 11 и 14.

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что названные обрыв или удлинение цепи

соединением, содержащим гидрофильную группу и одну или более аминогрупп, происходит во время или после диспергирования поликарбодиимида в воде при температуре 20-100°C.

3. Способ по пп.1 и 2, характеризующийся тем, что названный катализатор образования карбодиимида является 1-метилфосфолен-1-оксидом.

5 4. Способ по п.1, в котором предпочтительный полиизоцианат, является дициклогексилметан-4,4'-диизоцианатом.

10 5. Способ по п.1, характеризующийся тем, что названное основание или часть названного основания включено в поликарбодиимидную цепь путем введения концевой группы в цепь поликарбодиимидного интермедиата за счет диалкиламиноалкиламина или - спирта, и/или путем добавления 0,01-0,3 эквивалентов относительно изоцианатной функциональной группы содержащего третичный амин полиола или полиамина во время или после образования поликарбодиимида.

15 6. Способ по п.1, характеризующийся тем, что 0,01-0,30 эквивалентов моно- или полиола или моно- или полиамина относительно изоцианатной функциональной группы добавляются дополнительно до, во время или после образования поликарбодиимида, причем полиол или полиамин являются, например, моно- или полигидроксиалканом, простым полиэфиром моно- или полиолом, сложным полиэфиром полиолом, поликарбонатом полиолом, поликапролактамом полиолом, моно- или полиаминоалканом, простым полиэфиром моно- или полиамином.

20 7. Покровная смесь, включающая поликарбодиимидные дисперсии, полученные в соответствии с пп.1-6 в качестве поперечно-сшивающего агента, и водную смолу, содержащую карбоксильные функциональные группы.

25 8. Отвержденный материал, полученный путем нанесения покровной смеси, включающей поликарбодиимидные дисперсии, полученные в соответствии с пп.1-6, и водную смолу, содержащую карбоксильные функциональные группы, на субстрат и выпаривания воды.

30

35

40

45

50