



(19) **HU**

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG
Magyar Szabadalmi Hivatal

(11) Lajstromszám: **226 898**

(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 02 03583**

(22) A bejelentés napja: **2000. 11. 24.**

(40) A közzététel napja: **2003. 02. 28.**

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2010. 01. 28.**

(51) Int. Cl.: **C08G 18/78** (2006.01)

C08G 18/70 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

PCT/EP 00/11724

(87) A nemzetközi közzétételi szám: **WO 0140347**

(30) Elsőbbségi adatok:

199 58 170.3 1999. 12. 02. DE

(72) Feltalálók:

**Laas, Hans-Josef, Köln (DE);
Brahm, Martin, Odenthal (DE);
Halpaap, Reinhard, Odenthal (DE)**

(73) Jogosult:

Bayer AG, Leverkusen (DE)

(74) Képviseelő:

**Olchváry Gézáné, DANUBIA Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft., Budapest**

(54) **Nagy funkcionalitású vízben diszpergálható poliizocianátkeverékek**

(57) Kivonat

A találmány tárgya vízben diszpergálható, alifás, cikloalifás, aralifás és/vagy aromás diizocianátbázisú poliizocianátkeverék, amelynél

- az átlagos izocianátfunkcionalitás legalább 2,0,
- az izocianátcsoport-tartalom (NCO-ban kifejezve; molekulatömeg=42) 5,0–25,0 t% és
- a poliéterláncokon belül kötött etilén-oxid-egységek mennyisége (C₂H₄O-ban kifejezve; molekulatömeg 44) 2–50 tömeg% és a poliéterláncok statisztikus átlagban 5–35 etilén-oxid-egységet tartalmaznak,

oly módon, hogy a poliéterláncok 20–59 mol% mennyiségben allofanátcsoportokon keresztül kapcsolódnak minden esetben két poliizocianátmolekulához, amelyek legalább két diizocianátból vannak kialakítva.

A találmány vonatkozik továbbá a fenti vízben diszpergálható poliizocianátkeverékek előállítási eljárására és vízben oldható vagy vízben diszpergálható lakkbevonatok előállításánál térhálósítóként való alkalmazásra.

HU 226 898 B1

A találmány poliétermódosított, vízben diszpergálható poliizocianátkeverékekre, ezek előállítási eljárására, valamint poliuretán műanyagok előállításánál kiindulási komponensként való alkalmazásukra és különösen vízdoldható vagy vízben diszpergálható lakk kötőanyagoknál vagy kötőanyag-komponenseknél, amelyek izocianátcsoporttal reagálni képes csoportokat tartalmaznak, térhálósítóként való alkalmazásukra vonatkozik.

A környezetvédelem szempontjainak egyre fokozódó figyelembevételére miatt a vízben diszpergálható poliizocianátok az utóbbi években különböző felhasználási területeken igen nagy fontosságra tettek szert.

A vízben diszpergálható polizocianátok napjainkban fontos szerepet játszanak mint térhálósító komponensek vízzel hígítható kétkomponensű poliuretán (2C PUR) lakkoknál. Vizes polioldiszperziókkal kombinációban lehetővé teszik oldószermentes lakkrendszerek kialakítását, amelyek már szobahőmérsékleten kikeményednek és igen jó minőségű bevonatokat képeznek, amelyek semmiféle szempontból nem rosszabbak, mint a szokásos lakkok, oldószerrel és kemikáliákkal való ellenállásuk vagy mechanikai terhelhetőségük szempontjából (EP-A-0 358 20 979, EP-A-0 469 389, EP-A-0 496 210, EP-A-0 542 105, EP-A-0 543 228, EP-A-0 562 282, EP-A-0 562 436, EP-A-0 583 728, DE-A-4 129 951, DE-A-4 226 242, DE-A-4 226 243 vagy DE-A-4 226 270).

Továbbá, a vízben diszpergálható poliizocianátkeverékek szintén fontosak, mint vizes diszperziós ragasztóknál alkalmazható adalékok. Segítségükkel lehetséges például jelentősen növelni a ragasztókötések termikus ellenálló képességét, vízzel szembeni ellenálló képességét (EP-A-0 061 628 és EP-A-0 206 059).

A vízben diszpergálható poliizocianátokat továbbá, mint térhálósító komponenseket is alkalmazják textilkikészítő anyagok vizes diszperziójánál (EP-A-0 560 161 vagy WO 95/30045) vagy textilanyagoknál formaldehidmentes nyomófestékeknek (EP-A-0 571 867 vagy DE-A-19 533 218), továbbá alkalmasak például mint adalékok papír nedvesszilárdságának növelésére (EP-A-0 564 912, EP-A-0 582 166, EP-A-0 707 113, WO 96/20309 és WO 97/04169).

A gyakorlatban a nemionos poliizocianátok, amelyek poliéterekkel módosítva hidofil tulajdonságúvá lesznek, elfogadottak ezeken a felhasználási területeken is. Az ilyen vízben diszpergálható poliizocianátok előállítását számos publikációban ismertetik.

A DE-A-2 415 435 számú irat szerint a szerves, különösen aromás poliizocianátokból és polietilén-glikol-monoalkil-éterekből – amelyek legalább öt etilén-oxid-egységet tartalmaznak – nyert uretánok felületanyagként kerülnek felhasználásra, amelyek a GB-A-1 444 933 és DE-A-2 908 844 iratok szerint lehetővé teszik aromás poliizocianátok stabil vizes emulzióinak előállítását.

Az alkilén-oxid poliéterekkel módosított aromás poliizocianátok, amelyeket hidofil tulajdonságok biztosítására módosítottak, ismertek az EP-A-0 061 628 és EP-A-0 095 594 számú iratokból. Ezeket a terméke-

ket vizes emulziók formájában különösen ragasztóanyagok területén alkalmazzák.

Az EP-A-0 206 059 számú iratban vízben diszpergálható (ciklo)alifás poliizocianátkeverékeket ismertetnek emulgeálószerként, ezek a keverékek poliizocianátokból és egyértékű vagy többértékű polialkilén-oxid-alkoholokból kapott terméket tartalmaznak, amely utóbbiak legalább egy, legalább tíz etilén-oxid-egységet tartalmazó poliéterláncot tartalmaznak, ezek az anyagok szintén vizes ragasztóanyagoknál kerülnek felhasználásra adalékként.

Az EP-0 516 277 számú iratban tercier kötési izocianátcsoportokat tartalmazó poliizocianátok hidrofili-zálását ismertetik egyértékű polialkilén-oxid-poliéterekkel, ezeket a termékeket térhálósító komponensként alkalmazzák vizes bevonóanyagoknál.

Jó minőségű, fényálló lakkokhoz felhasználásra javasolták különösen a poliizocianátkeverékeket, amelyeket az EP-A-0 540 985 és US-A-5 200 489 számú iratokban ismertetnek és amelyeket alifás és/vagy cikloalifás lakk poliizocianátok átlagosan kevesebb mint tíz egységből álló rövid láncú poli(etilén-oxid) poliéter-alkohollokkal végzett uretánozásával állítanak elő.

Az EP-A-0 645 410 és EP-A-0 680 983 számú iratok szerint vízben diszpergálható poliizocianátok, amelyek vizes faanyagoknál és bútoroknál felhasználható vizes lakkok térhálósítói és amelyek 2,4(6)-diizocianáto-toluol (TDI) vagy TDI és 1,6-diizocianáto-hexán (HDI) keverék bázisúak, szintén tartalmaznak hidrofíl alkotóként uretánokat, amelyeket poliizocianátból és monofunkciós poli(etilén-oxid) poliéter-alkohollokból alakítanak ki.

Ezen tisztán nemionos hidrofili-zált poliizocianátok mellett, amelyek poliéter-uretánokat tartalmaznak, leírtak poliétermódosított, vízben diszpergálható poliizocianátokat, amelyek még az emulgeálhatósági tulajdonságok javítására vagy speciális effektek biztosítására ionos csoportokat is tartalmaznak, ezek lehetnek például szulfonátcsoportok (EP-A-0 703 255) vagy amino- vagy ammóniumcsoportok (EP-A-0 582 166 és EP-A-0 707 113). Az ilyen ionos/nemionos poliizocianátok általában kevésbé alkalmasak lakkoknál történő felhasználásra. Ezeket elsődlegesen környezetbarát textilkikészítő anyagként vagy papírok nedvesszilárdságának fokozására alkalmazzák.

Annak ellenére, hogy az ismert, poliéter-uretánokkal módosított, vízben diszpergálható poliizocianátok rendkívül széleskörűen kerülnek felhasználásra, számos alapvető hátránnyal rendelkeznek.

Így például, a vízben diszpergálható poliizocianátok, amelyeket nagy molekulatömegű poliéter-alkoholokból, például tiszta polietilén-oxid-poliéterek esetében átlagosan 700 molekulatömegű poliéter-alkoholokból kiindulva állítanak elő, az igen nagy értékű maximális viszkozitásuk miatt, amely a szétterülésüknél játszik fontos szerepet, gyakran csak nagy nyíróerő alkalmazásával, például nagy sebességű keverők alkalmazásával tudják vizes közegben homogén anyaggá feldolgozni. Továbbá, ezek a termékek különösen nagy emulgeálószer-tartalom esetén, ami viszont szükséges

a különösen finom eloszlású diszperziók előállítására, amelyek szedimentációval szemben stabilak, igen gyakran kristályosodásra hajlamosak.

Ugyanakkor, más részről, rövidebb poliéterláncok alkalmazásával lehetséges vízben diszpergálható poliizocianátokat előállítani, amelyek vízzel könnyen kézzel is elkeverhetők stabil diszperziókká, és amelyek még nagymértékű hidrofilizálás esetén, azaz nagy etilén-oxid-egység-tartalom esetén sem mutatnak kristályosodási hajlamot. Azonban, a módosításhoz alkalmazott polialkilén-oxid-poliéterek viszonylag alacsony molekulatömege miatt a hidrofilizálás növekvő mértékével mind az izocianátcsoportok mennyisége, mind az átlagos izocianátfunkcionalitás állandóan csökken. A gyakorlatban azonban, a legtöbb előzőekben említett alkalmazási területen – így például lakkok és bevonóanyagok térhálósító komponenseként történő alkalmazásnál – éppen nagymértékben hidrofilizált, különösen kis részecskék formájában emulgeálható és nagy NOC-tartalmú és a lehető legnagyobb funkcionalitású poliizocianátok szükségesek.

A DE-A-19 822 891 számú iratban ismertetnek először eljárást a fentiek szerinti hátrányokkal nem rendelkező, vízben diszpergálható poliizocianátkeverék előállítására. Ebben az esetben legalább két diizocianátmolekulából álló, kis monomertartalmú poliizocianátokat módosítanak monofunkciós poliétilén-oxid poliéter-alkoholokkal allofanatózási körülmények között úgy, hogy legalább 60 mol%, előnyösen legalább 80%, különösen előnyösen legalább 90 mol% uretáncsoport alakul át elsődlegesen az NCO/OH reakció révén allofanátcsoporttá. A kapott poliizocianátkeverékek, amelyeknél az allofanatózás mértéke legalább 60%, jelentős mértékben könnyebben keverhetők kis részecskék formájában vizes rendszerekben, még nyilvánvalóan kisebb mértékű hidrofilizálás esetén is, mint a vízben diszpergálható poliizocianátok, amelyeket hasonló szerkezetű poliéter-alkoholokkal állítottak elő és amelyeknél a poliéterláncok a poliizocianátokhoz uretánkötésekkel kapcsolódnak. Összehasonlítva a korábban ismert poliizocianátkeverékekkel, amelyek poliéterláncokat tartalmaznak és amelyek vízben való diszpergálhatósága azonos vagy akár még jobb, ezek nagyobb izocianátcsoport-tartalmúak és nagyobb funkcionalitással rendelkeznek.

Azt találtuk, hogy a poliizocianátkeverékek, amelyeket hasonlóképpen allofanatózási körülmények között, legalább két diizocianátmolekulát tartalmazó, kis monomertartalmú poliizocianátokból és monofunkciós poliétilén-oxid poliéter-alkoholokból állítunk elő, viszonyítva a DE-A-19 822 891 számú iratban leírt poliéter-allofanátokhoz, világosan kimutatható jobb vízben való diszpergálhatóságot mutatnak, ha az allofanatózási reakciót megszakítjuk, mielőtt az allofanatózás mértéke a 60%-ot elné. Ily módon olyan vízben diszpergálható poliizocianátkeverékeket nyerünk, amelyek a megnövekedett diszpergálhatóság mellett egyidejűleg a nagy NOC-tartalom előnyeit is mutatják és amelyek alkalmazhatók az összes előzőekben említett területen, ahol a hidrophil poliizocianátokat felhasználják, és

különösen alkalmazhatók poliuretán műanyagok előállításánál kiindulási komponensként és mindenekelőtt alkalmazhatók vizes kötőanyagként vagy kötőanyagkomponensként bevonórendszerekben.

Bár néhány publikációban, amelyek az allofanátcsoportokat tartalmazó poliizocianátok előállítására vonatkoznak, például EP-A-0 000 194, EP-A-0 303 150, EP-A-0 682 012, US-A-5 380 792 vagy US-A-5 086 175, megemlítik a szokásos poliéter-alkoholokat, mint az ilyen termékeknek felhasználható lehetséges alkoholos kiindulási vegyületeket, és ezek mellett az EP-A-0 000 194, EP-A-0 303 150 és EP-A-0 682 012 stb. iratokban hosszan ismertetik az alkalmas kezdeti izocianátokat, poliizocianátokat, amelyek funkcionalitása >2, így például a HDI vagy 1-izocianato-3,3,5-trimetil-5-izocianato-metil-ciklohexán (IPDI) trimerizációs termékei, a szakterületen jártas szakember egyik említett publikációból sem szerezhett semmilyen konkrét információt a kis monomertartalmú poliizocianátok és monofunkciós poliétilén-oxid poliéter-alkoholok konverziós termékeire, amelyeket allofanatózási körülmények között 20–59%-os allofanatózási mértékben nyernek és amely vízben jelentős mértékben könnyebben elkeverhető finom részecskék formájában és így stabil emulziót alkotnak, viszonyítva az azonos összetételű poliizocianátkeverékekhez, amelyeket az ismert uretanizálási eljárásokkal vagy a DE-A-19 822 891 számú iratban ismertetett eljárás szerint állítanak elő.

A találmányunk vízben diszpergálható alifás, cikloalifás, aralifás és/vagy aromás diizocianátbázisú poliizocianátokra vonatkozik, amelyeknél

- az átlagos izocianátfunkcionalitás legalább 2,0,
 - az izocianátcsoportok mennyisége (NCO-ban kifejezve; molekulatömeg=42) 5,0–25,0 t% és
 - a poliéterláncokban kötött etilén-oxid-egységek mennyisége (C₂H₄O-ban kifejezve; molekulatömeg 44) 2–50 tömeg% és a poliéterláncok statisztikus átlagban 5–35 etilén-oxid-egységet tartalmaznak,
- és jellemzőjük, hogy a poliéterláncok 20–59 mol% mennyiségben allofanátcsoportokon keresztül kapcsolódnak, minden esetben, két poliizocianátmolekulához, amelyek mindegyike legalább két diizocianátból áll.

A találmány vonatkozik továbbá ezen vízben diszpergálható poliizocianátkeverékek előállítási eljárására is, amelyre jellemző, hogy

- egy poliizocianátkomponenst, amelynek (átlagos) NCO-funkcionalitása 2,0–5,0, az alifás, cikloalifás, aralifás és/vagy aromás kötésű izocianátcsoport (NCO-ban kifejezve, molekulatömege=42) tartalma 8–27 tömeg% és a monomer diizocianát tartalma kevesebb mint 1 tömeg%,

- egy egyértékű polialkilén-oxid poliéter-alkohollal, amely statisztikai átlagban 5–35 etilén-oxid-egységet tartalmaz,

reagáltatunk, miközben az NCO/OH ekvivalens értéket 6:1 és 400:1 közötti értéken tartjuk úgy, hogy az elsődlegesen az NCO/OH reakció révén képződött uretáncsoportok 20–59%-os mennyiségét tovább reagáltatjuk allofanátcsoportokká, miközben az említett kiindulási

vegyületek típusát és kvantitatív arányát úgy választjuk meg, hogy a kapott konverziós termék kielégítse az a)–c) pont szerinti feltételeket.

A találmány oltalmi körébe tartozik továbbá ezen poliizocianátkeverékek kiindulási komponensként való alkalmazása poliuretán műanyagok előállításánál.

A találmány vonatkozik továbbá ezen poliizocianátkeverékek alkalmazására térhálósítóként vízoldható vagy vízben diszpergálható lakk kötőanyagoknál vagy lakk kötőanyag-komponenseknél bevonatok előállítására, amelynél ilyen kötőanyagokat vagy kötőanyag-komponenseket tartalmazó vizes bevonószereket alkalmaznak.

A találmány szerinti eljárásnál felhasználásra kerülő A) komponens (átlagos) NCO-funkcionalitása 2,0–5,0, előnyösen 2,3–4,5 közötti érték, az izocianát-csoportok mennyisége 8–27 t%, előnyösen 14–24 t% és a monomer diizocianátmennyiség kevesebb mint 1 tömeg%, előnyösen kevesebb mint 0,5 t%. A komponens legalább egy szerves poliizocianátot tartalmaz, amely alifás, cikloalifás, aralifás és/vagy aromás kötésű izocianátcsoporthoz tartozik.

Az A) komponens szerinti poliizocianátok vagy poliizocianátkeverékek lehetnek bármilyen uretdion, izocianurát, allofanát, biuret, imino-oxadiazindion és/vagy oxadiazintron szerkezetűek, amelyeket egyszerű alifás, cikloalifás, aralifás és/vagy aromás diizocianátok módosításával nyernek és legalább két diizocianátból állítanak elő, ilyeneket ismertetnek például a következő irodalmi helyen: J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185–200, DE–A–1 670 666, DE–A–1 954 093, DE–A–2 414 413, DE–A–2 452 532, DE–A–2 641 380, DE–A–3 700 209, DE–A–3 900 053 és DE–A–3 928 503 vagy EP–A–0 336 205, EP–A–0 339 396 és EP–A–0 798 299.

Az ilyen poliizocianátok előállítására alkalmas diizocianát lehet bármilyen tetszőleges diizocianát, amelyet foszgénezéssel nyernek vagy egy foszgénmentes eljárásban, például uretán termikus hasításával, amelyek molekulatömege 140–400 és alifás, cikloalifás, aralifás és/vagy aromás kötésű izocianátcsoporthoz tartoznak, ilyenek például az 1,4-diizocianáto-bután, 1,6-diizocianáto-hexán (HDI), 2-metil-1,5-diizocianáto-pentán, 1,5-diizocianáto-2,2-dimetil-pentán, 2,2,4-vagy 2,4,4-trimetil-1,6-diizocianáto-hexán, 1,10-diizocianáto-dekán, 1,3- vagy 1,4-diizocianáto-ciklohexán, 1,3- vagy 1,4-bisz-(izocianáto-metil)-ciklohexán, 1-izocianáto-3,3,5-trimetil-5-izocianáto-metil-ciklohexán (izoforon-diizocianát, IPDI), 4,4'-diizocianáto-diciklohexil-metán, 1-izocianáto-1-metil-4(3)-izocianáto-metil-ciklohexán, bisz-(izocianáto-metil)-norbomán, 1,3-vagy 1,4-bisz-(2-izocianáto-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 2,4- vagy 2,6-diizocianáto-toluol (TDI), 2,4'- vagy 4,4'-diizocianáto-difenil-metán, 1,5-diizocianáto-naftalin vagy ezen diizocianátok tetszőleges keveréke.

Az A) kiindulási komponensben előnyös, ha a poliizocianátok vagy poliizocianátkeverékek kizárólag alifás és/vagy cikloalifás kötésű izocianátcsoporthoz tartoznak.

Különösen előnyös az az A) kiindulási komponens, amelynél a poliizocianátok vagy poliizocianátkeverékek

izocianurát szerkezetűek és HDI, IPDI és/vagy 4,4'-diizocianáto-diciklohexil-metánt tartalmaznak.

A B) komponens esetében az egyértékű polialkilén-oxid poliéter-alkoholok statisztikus átlagban 5–35, előnyösen 7–30 etilén-oxid-egységet tartalmaznak molekulánként, ezeket ismert módon alkalmas startermolekulák alkoxilezésével nyerik (Ullmanns Enciklopädie der Technischen Chemie, 4. kiadás, 19. kötet, Verlag Chemie, Weinheim, 31–38).

A B) komponens szerinti poliéter-alkoholok előállítására alkalmas stratermolekulák között említjük például a következőket: telített egyértékű alkoholok, így metanol, etanol, propanol, izopropanol, n-butanol, izobutanol, szek-butanol, izomer pentanolok, hexanolok, oktanolok, és nonánolok, n-dekanol, n-dodekanol, n-tetradekanol, n-hexadekanol, n-oktadekanol, ciklohexanol, izomer metil-ciklohexanolok vagy hidroximetil-ciklohexán, 3-etil-3-hidroxi-metil-oxetán vagy tetrahidrofurfuril-alkohol; telítetlen alkoholok, így allil-alkohol, 1,1-dimetil-allil-alkohol vagy olein-alkohol, aromás alkoholok, így fenol, izomer krezolok vagy metoxi-fenolok, aralifás alkoholok, így benzil-alkohol, ánizs-alkohol vagy cinnamil-alkohol; szekunder monoaminok, így dimetil-amin, dietil-amin, dipropil-amin, diizopropil-amin, dibutil-amin, diizobutil-amin, bisz(2-etil-hexil)-amin, N-metil- és N-etil-ciklohexil-amin vagy diciklohexil-amin, valamint heterociklusos szekunder aminok, így morfolin, pirrolidon, piperidin vagy 1H-pirazol.

A startermolekulák közül előnyösek a telített 4 szénatomszámig terjedő monoalkoholok, különösen előnyös a metanol.

Az alkoxilezési reakcióban alkalmas alkilén-oxidok különösen az etilén-oxid és propilén-oxid, ezeket tetszőleges sorrendben vagy keverékek formájában alkalmazzuk az alkoxilezési reakciónál.

A B) komponensnél a polialkilén-oxi-poliéter-alkohol lehet tiszta polietilén-oxid-poliéter vagy kevert polialkilén-oxid-poliéter, amelyekben az alkilén-oxid-egységek legalább 30 mol%, előnyösen legalább 45 mol% mennyiségben etilén-oxid-egységek.

A B) kiindulási komponens előnyösen tiszta polietilén-glikol-monometil-éter-alkohol, amelyekben statisztikai átlagban az etilén-oxid-egységek mennyisége 7–30, különösen előnyösen 7–25.

Adott esetben, de nem kevésbé előnyös módon a fentiek szerinti B) poliéter-alkohol-komponenssel együtt még alkalmazhatók kisebb mennyiségben további vegyületek, amelyek az izocianátokkal reakcióba képesek lépni, és amelyek anionos vagy kationos csoportot tartalmaznak, ezek lehetnek karboxilát-, szulfonát- vagy ammóniumcsoportok, ezek hidrofíil szerkezetű komponensként vannak jelen.

A találmány szerinti eljárás kivitelezésénél az A) és B) kiindulási komponenseket 40–180 °C, előnyösen 50–150 °C-on reagáltatjuk, az NCO/OH arányt 6:1–400:1, előnyösen 8:1 és 140:1 közötti értéken tartjuk oly módon, hogy az elsődlegesen az NCO/OH reakció révén képződött uretáncsoportok 25–59 mol%, különösen előnyösen 30–59 mol% mennyiségét tovább reagáltatjuk allofanátcsoporthoz.

A találmány szerinti eljárásnál az allofanatózasi reakció gyorsítására adott esetben alkalmas katalizátort alkalmazhatunk. Erre a célra a szokásos ismert allofanatózasi katalizátorokat, így például fém-karboxilátokat, fém-kelátokat vagy tercier aminokat (GB-A-0 994 890), alkilezőszereket (US-A-3 769 318) vagy például savakat (EP-A-0 000 194) alkalmazhatunk.

Alkalmas allofanatózasi katalizátorok különösen például a következők: cinkvegyületek, például cink(II)-sztearát, cink(II)-n-oktanoát, cink(II)-2-etil-1-hexanoát, cink(II)-naftenát vagy cink(II)-acetyl-acetonát, ónvegyületek, így például, ón(II)-n-oktanoát, ón(II)-2-etil-1-hexanoát, ón(II)-laurát, dibutil-ón-oxid, dibutil-ón-diklorid, dibutil-ón-diacetát, dibutil-ón-dilaurát, dibutil-ón-dimaleát vagy dioktil-ón-diacetát, alumínium-tri(etil-acetacetát), vas(III)-klorid, kálium-oktoát, mangánvegyületek, kobaltvegyületek vagy nikkelvegyületek, valamint erős savak, így például trifluor-acetinsav, sósav, hidrogén-klorid, hidrogén-bromid, foszforsav vagy perklor-sav vagy ezen katalizátorok bármilyen keveréke.

Alkalmas katalizátorok, bár kevésbé előnyösek a találmány szerinti eljárásnál az olyan vegyületek, amelyek még az allofanatózasi reakció mellett katalizálják az izocianátcsoportok trimerizálását az izocianurát-szerkezetek kialakítására. Ilyen katalizátorokat ismeretnek például az EP-A-0 649 866 számú leírás 4. oldal 7. sorától az 5. oldal 15. sorig.

A találmány szerinti eljárásnál előnyösek a fentiekben említett típusú cinkvegyületek katalizátorként. Különösen előnyös a cink(II)-n-oktanoát, cink(II)-2-etil-1-hexanoát és/vagy cink(II)-sztearát.

A találmány szerinti eljárásnál a katalizátorok mennyisége, ha felhasználásra kerülnek, általában 0,001–5 tömeg%, előnyösen 0,005–1 tömeg% a reakciópartnernek össztömegére számolva.

A reakciókeverékhez való adagolást bármilyen módszerrel végezhetjük. Eljárhatunk úgy, hogy az adott esetben felhasználásra kerülő katalizátort vagy az A) poliizocianátkomponenssel és/vagy a B) poliéterkomponenssel együtt adagoljuk a reakció megindításakor. A katalizátort beadagolhatjuk továbbá az uretanizálóreakció során bármikor, vagy a kétlépéses reakciónak megfelelően az uretanizálási reakciót követően, azaz, ha az NCO-tartalom elméletileg megfelel az izocianát- és hidroxilcsoportok teljes átalakulásának.

A találmány szerinti eljárásnál a konverziót nyomon követhetjük például az NCO-tartalom titrimetriás meghatározásával. Miután a kívánt NCO-tartalmat elértük, előnyösen, ha az allofanatózasi mértéke, azaz az NCO-tartalomtól számítható uretáncsoport százalékos mennyisége, amely a poliéter-alkoholból és poliizocianátból képződött és allofanátcsoporttá alakult, a reakciókeverékben eléri a 20–59%-ot, különösen a 30–50%-ot, a reakciót leállítjuk. Ha csupán termikus reakciószabályozást végzünk, ezt végezhetjük például úgy, hogy a reakciókeveréket szobahőmérsékletre hűtjük. De ha egy előnyös kiviteli formánál allofanatózasi katalizátort is alkalmazunk, a reakciót általában megfelelő katalizátorméreg adagolásával állítjuk le, ez lehet

például valamely savklorid, így például benzoil-klorid vagy izoftaloil-diklorid.

A találmány szerinti eljárásnál a kiindulási komponensek típusát és mennyiségi arányát a megadott határok között úgy választjuk meg, hogy a kapott poliizocianátkeverék megegyezzen az a)–c) pontokban megadottaknak, ahol az a) pontnál az átlagos NCO-funkcionalitás mértéke 2,2–9, különösen előnyösen 2,5–5,4, a b) pontnál az NCO-tartalom előnyösen 6–23 t%, különösen 8,5–22 t% és a c) pontnál az etilén-oxid-egységek mennyisége a poliéterláncban belül előnyösen 5–40 t%, különösen előnyösen 7–25 t%.

A találmány szerinti eljárással kapott termékekben az NCO-funkcionalitást a kezdeti komponensek típusából és funkcionalitásából a következő összefüggéssel határozhatjuk meg:

$$F = \frac{\sum \text{ekv. NCO} - \Sigma(1+x) \cdot \text{mol OH}}{\Sigma(\text{ekv. NCO}/f_{\text{NCO}}) + \Sigma \text{mol OH} - \Sigma(1+x) \cdot \text{mol OH}}$$

ahol x jelentése az allofanátcsoportokká alakított uretáncsoportok mennyisége. Az f_{NCO} funkcionalitást az A) kiindulási poliizocianátra az NCO-tartalomról számoljuk, a molekulatömeget például gélpemeációs kromatográfiával (GPC) vagy gőznyomás ozmózis eljárással határozzuk meg.

A találmány szerinti eljárást adott esetben alkalmas oldószerben végezzük, amely az izocianátcsoportokkal szemben inert. Oldószerként például valamely szokásos lakk oldószert alkalmazhatjuk, például a következőket: etil-acetát, butil-acetát, etilén-glikol-monometil-éter-acetát vagy etilén-glikol-etil-éter-acetát, 1-metoxipropil-2-acetát, 3-metoxi-n-butil-acetát, aceton, 2-butanon, 4-metil-2-pentanon, ciklohexanon, toluol, xilol, klór-benzol, fehér petróleum, magasabb szubsztitúciójú aromás oldószerek, például a következő márkanévű anyagok: Solventnaphtha[®], Solvesso[®], Shellsol[®], Izopar[®], Nappar[®] és Diasol[®], szénsav-észterek, így dimezil-karbonát, dietil-karbonát, 1,2-etilén-karbonát és 1,2-propilén-karbonát, katonok, így például β -propiolakton, γ -butirolakton, ϵ -kapolakton vagy ϵ -metil-kapolakton, vagy oldószerek, mint propilén-glikol-diacetát, dietilén-glikol-dimetil-éter, dipropilén-glikol-dimetil-éter, dietilén-glikol-etil-éter-acetát vagy dietilén-glikol-butil-éter-acetát, N-metil-pirrolidon vagy N-metil-kapolaktám vagy ezek bármilyen keveréke.

A találmány szerinti eljárással nyert termékek tiszta, gyakorlatilag szintelen poliizocianátkeverékek, amelyek összetétele a fenti. Ezeket könnyen diszpergálhatjuk vízben egyszerű, nagy nyíróhatást nem igénylő keveréssel, amikor is olyan vizes diszperziót nyerünk, amely szedimentációval vízben stabil egy adott összetételnél és a poliéterszegmensnek adott molekulatömeg-eloszlásánál és lényegesen alacsonyabb az össz etilén-oxid-egység-tartalom, mint a technika állása szerint előállított, vízben diszpergálható poliizocianátkeverékeké, amelyeket azonos összetételben és molekulatömeg-eloszlásban poliéter-alkoholok uretanizálásával állítunk elő. A találmány szerinti eljárással jelentősen hidrophil izocianátokat nyerünk, amelyek kristályosodással szemben stabilak, viszonyítva az eddig

ismert, poliéter-uretánokat tartalmazó poliizocianátkeverékekhez, a vízben való diszpergálhatóságuk ugyanaz vagy még jobb és nagyobb az izocianátcsoport-tartalmuk és nagyobb a funkcionalitásuk. Összehasonlítva a DE-A-19 822 891 számú iratban leírt allofanátmódosított poliizocianátkeverékekkel, amelyeknél az allofanatózás mértéke legalább 60%, a találmány szerinti eljárással előállított termékek esetén ugyanolyan poliétertartalom mellett és ugyanolyan vagy még jobb diszperzibilitás mellett előnyösen nagyobb az NCO-tartalom.

A nagy NCO-tartalmú és nagy funkcionalitású vegyületeknél a már kis etilén-oxid-tartalomnál is kiváló diszperzibilitás igen előnyös, különösen a találmány szerinti poliizocianátkeverékek vizes 2C PUR lakkoknál való alkalmazásánál, mivel ily módon nagymértékben térhálósított bevonatokat lehet előállítani, amelyek az igen jó oldószerrel és kemikáliákkal szemben mutatott ellenállás mellett még különösen ellenállóak vízzel szemben is az alacsony hidrofílcsoport tartalom miatt.

Az emulgeálást megelőzően a találmány szerinti eljárással előállított poliizocianátkeverékekhez további nem hidrolizált poliizocianátokat, különösen az előbb említett lakk poliizocianátokat is adagolhatunk adott esetben, ezek kvantitatív mennyiségét előnyösen úgy választjuk meg, hogy a kapott poliizocianátkeverékek a fentiek szerinti a)–c) pontokban megadott paramétereknek megfeleljenek és ily módon a találmány szerinti poliizocianátkeverékeket alkotják, mivel ezek általában az alábbiak keverékei:

- (i) a találmány értelmében hidrofíllé módosított poliizocianátok, és
- (ii) nem módosított poliizocianátok a példaképpen említett típusok közül.

Az ilyen keverékekben a találmány szerinti termékek mint emulgeálószer hatnak a nem hidrofíll poliizocianátokkal szemben, amelyeket utólag keverünk be.

A találmány szerinti poliizocianátkeverékek értékes kiindulási anyagok az izocianát poliaddíciós eljárással előállított poliuretán műanyagoknál.

Erre a célra a poliizocianátkeverékeket általában vizes emulziók formájában alkalmazzuk, amelyek a poli-hidroxilvegyületek vizes diszperzióival vizes kétkomponensű rendszerként lépnek reakcióba.

Egy különösen előnyös kiviteli formánál a találmány szerinti poliizocianátkeverékeket térhálósítóként használjuk vízben oldott vagy diszpergált lakk kötőanyagoknál vagy kötőanyag-komponenseknél, amelyek izocianátcsoportokkal szemben reakcióképes csoportokat tartalmaznak, ezek különösen alkoholos hidroxilcsoportok, ezekkel az anyagokkal bevonatokat állítunk elő vizes bevonószerszáron. Ennél a módszernél a térhálósítót, adott esetben emulgeált formában, a kötőanyagokkal vagy kötőanyag-komponensekkel egyszerű keveréssel kombináljuk a bevonószerek felvitelét megelőzően vagy két komponens permetezésére szolgáló szórópisztolyt alkalmazunk.

Ilyen lakk kötőanyagként vagy lakk kötőanyag-komponensként említjük például a következőket: vízben oldott vagy diszpergált poliakrilátok, amelyek hidroxilcso-

portokat tartalmaznak, különösen amelyek molekulatömege 1000 és 10 000 közötti érték, és amelyek szerves poliizocianátokkal mint térhálósítókkal értékes kétkomponensű kötőanyagot alkotnak, vagy poliésztergyanták vízben diszpergálva, adott esetben uretánnal módosítva, amelyek hidroxilcsoportot tartalmaznak, ezek ismert típusok a poliészter- vagy alkidgyanta szakterületen. A találmány szerinti poliizocianátkeverékekhez reakciópartnerként gyakorlatilag bármilyen vízben oldódott vagy diszpergált kötőanyag alkalmas, amely az izocianátokkal szemben reakcióképes csoportokat tartalmaz. Ide tartoznak például a vízben diszpergált poliuretánok vagy polikarbamidok, amelyek az uretán, illetve karbamidcsoportokban lévő aktív hidrogénatomjaik révén poliizocianátokkal térhálósíthatók.

A találmány szerinti térhálósító komponensként való alkalmazásnál a találmány szerinti poliizocianátkeverékeket általában olyan mennyiségben alkalmazzuk, amelyben az NCO-csoportok és ezekkel csoportokkal reakcióba lépő csoportok, különösen alkoholos hidroxilcsoportok, aránya 0,5:1 és 2:1 közötti érték.

A találmány szerinti poliizocianátkeverékeket adott esetben nem jelentékeny mennyiségben elkeverhetjük nem funkciós vizes lakk kötőanyagokkal speciális tulajdonságok biztosítására, így például tapadóképességet növelő adalék céljára.

A találmány szerinti poliizocianátkeverékeket természetesen ismert blokkolószerrel blokkolt formában is alkalmazhatjuk a fentiekben említett vizes lakk kötőanyagokkal vagy lakk kötőanyag-komponensekkel kombinációban vizes egykomponensű PUR beégetőrendszerekben. Blokkolószerként például a következők alkalmazhatók: malonsav-dietil-észter, acetecet-észter, aceton-oxim, butanon-oxim, ϵ -kaprolaktám, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol vagy ezen blokkolószer bármilyen keveréke.

A találmány szerinti poliizocianátkeverékekkel kialakított vizes bevonatokat bármilyen felületre felvihetjük, ilyenek például a fém, fa, üveg, kő, kerámiai anyagok, beton, kemény és flexibilis műanyagok, textilek, bőr vagy papír, és amely felületekre adott esetben a bevonat előtt a szokásos alapozók is alkalmazhatók.

A találmány szerinti poliizocianátkeverékekkel kialakított vizes bevonóanyagokban a lakkiparban alkalmazott szokásos adalék és kiegészítő anyagokat is alkalmazhatjuk, ilyenek például a folyást szabályozó szerek, színezőpigmentek, töltőanyagok, mattító- és simítóanyagok vagy emulgeátorok, ezekkel elősegíthető, hogy a megfelelő tulajdonságok már szobahőmérsékleten biztosíthatók legyenek.

Természetesen azonban a szárítást végezhetjük emelt hőmérsékleten vagy beégetéssel egészen 260 °C-ig.

A találmány szerinti poliizocianátkeverékek vizes poliuretánlakkoknál térhálósítóként való alkalmazásával különösen ezek vízben való kiváló emulgeálhatóságuk miatt homogén, különösen finom eloszlású vizes lakkanyagot nyerünk és ez a bevonatoknak kiváló optikai tulajdonságokat biztosít, így különösen nagy a felületi fényesség, a folyóképesség és átlátszóság.

A találmány szerinti poliizocianátkeverékek vizes 2C PUR lakkoknál térhálósítóként való alkalmazásán túlmenően, a keverékek kiválóan alkalmasak térhálósítóként vizes diszperziós ragasztóknál, bőr- és textilbevonatoknál, vagy textileknél nyomópasztákhoz, továbbá segédanyagként AOX-mentes papírgyártásnál, továbbá ásványi építőanyagoknál, például betonkészítményeknél vagy habarcsoknál adalékként.

A következő példákkal a találmány szerinti megoldást mutatjuk be közelebbről. A „allofanatózás mértéke” százalékos értéket jelent – ezt az NCO-tartalomból számíthatjuk – és az uretáncsoportok mennyiségét adja meg, amelyeket allofanátcsoportokká alakítottunk és amelyeket poliéter-alkoholból és poliizocianátból állítottunk elő. Minden egyéb százalékos érték tömeg%-ot jelent.

1. példa

850 g (4,39 ekvivalens) 1,6-diizocianáto-hexán-(HDI-) bázisú, izocianurátcsoportokat tartalmazó poliizocianátot – NCO-tartalom 21,7%, átlagos NCO-funkcionalitás 3,5 (GPC szerint), monomer HDI-tartalom 0,1% és viszkozitása 3000 mPa·s (23 °C) – 100 °C-ra melegítünk száraz nitrogénatmoszférában és keverés közben 30 perc alatt 150 g (0,30 ekvivalens) starterként metanollal nyert monofunkciós polietilén-oxid-poliéterhez adagoljuk, ennek átlagos molekulatömege 500, NCO/OH ekvivalens aránya 14,6:1, ezen a hőmérsékleten addig keverjük, amíg a keverék NCO-tartalma kb. 2 óra alatt 17,2%-ra csökken, ez megfelel a teljes uretanizálásnak. Az allofanatózási reakciót 0,01 g cink(II)-2-etil-1-hexanoát adagolásával indítjuk. A folyamatnál a reakciókeverék hőmérséklete 103 °C-ra emelkedik a reakcióhő következtében. A reakció lefutását NCO-titrálással követjük. Miután az NCO-tartalom elérte a 16,7%-ot, a reakciót megállítjuk 0,01 g benzoil-klorid adagolásával és a reakciókeverék szobahőmérsékletre való hűtésével. Gyakorlatilag színtelen, tiszta poliizocianátkeveréket nyerünk, amely a következő jellemzőkkel rendelkezik:

Szilárdanyag-tartalom:	100%
NCO-tartalom:	16,6%
NCO-funkcionalitás:	3,6
Viszkozitás (23 °C):	6300 mPa·s
Etilén-oxid-tartalom:	14,0%
Allofanatózás mértéke:	46%

2. példa

850 g (4,39 ekvivalens) HDI-bázisú izocianurátcsoportokat tartalmazó 1. példa szerinti poliizocianátot 100 °C-ra melegítünk száraz nitrogénatmoszférában és keverés közben 30 perc alatt 150 g (0,30 ekvivalens) 1. példa szerinti poliéter-alkoholhoz adagoljuk, ennek NCO/OH ekvivalens aránya 14,6:1, majd a kapott anyagot tovább keverjük ezen a hőmérsékleten addig, amíg az NCO-tartalom kb. 2 óra elteltével 17,2% értékre csökken, ami a teljes uretanizálásnak felel meg. Az allofanatózási reakciót 0,01 g cink(II)-2-etil-1-hexanoát adagolásával indítjuk. A reakciókeverék hőmérséklete 105 °C-ra emelkedik a reakcióhő követke-

tében. A reakció lefutását NCO-titrálással követjük. Miután az NCO-tartalom 16,9 értéket elérte, a reakciót 0,01 g benzoil-klorid adagolásával a reakciókeverék szobahőmérsékletre való hűtésével leállítjuk. Gyakorlatilag színtelen, tiszta poliizocianátkeveréket nyerünk, amelynek jellemzői a következők:

5	Szilárdanyag-tartalom:	100%
	NCO-tartalom:	16,8%
	NCO-funkcionalitás:	3,5
10	Viszkozitás (23 °C):	4800 mPa·s
	Etilén-oxid-tartalom:	14,0%
	Allofanatózás mértéke:	31%

3. példa

15 830 g (4,58 ekvivalens) HDI-bázisú izocianurátcsoportokat tartalmazó poliizocianátot – NCO-tartalom 23,2%, átlagos NCO-funkcionalitás 3,2 (GPC szerint), monomer HDI-tartalom 0,2%, viszkozitás 1200 mPa·s (23 °C) 100 °C-ra melegítünk száraz nitrogénatmoszférában és keverés közben 30 perc alatt 170 g (0,49 ekvivalens) metanollal nyert monofunkciós polietilén-oxid-poliéterhez adagoljuk, ennek átlagos molekulatömege 350, NCO/OH ekvivalens arány 9,3:1, majd a kapott anyagot ezen a hőmérsékleten addig keverjük, amíg az NCO-tartalom kb. 2 óra elteltével 17,2%-ra csökken, ez megfelel a teljes uretanizálásnak. Az allofanatózási reakciót 0,01 g cink(II)-2-etil-1-hexanoát adagolásával indítjuk. A reakciókeverék hőmérséklete 108 °C-ra emelkedik a reakcióhő következtében.

30 A reakció lefutását NCO-titrálással követjük. Miután az NCO-tartalom a 16,5%-ot elérte, a reakciót 0,01 g benzoil-klorid és a keveréke szobahőmérsékletre való hűtésével leállítjuk. Gyakorlatilag színtelen, tiszta poliizocianátkeveréket nyerünk, amelynek jellemzői a következők:

35	Szilárdanyag-tartalom:	100%
	NCO-tartalom:	16,3%
	NCO-funkcionalitás:	3,2
	Viszkozitás (23 °C):	2400 mPa·s
40	Etilén-oxid-tartalom:	15,4%
	Allofanatózás mértéke:	43%

4. példa (összehasonlítás a

DE-A-19 822 891 számú irattal)

45 850 g (4,39 ekvivalens) HDI-bázisú izocianurátcsoportokat tartalmazó 1. példa szerinti poliizocianátot 100 °C-ra melegítünk száraz nitrogénatmoszférában és keverés közben 30 perc alatt 150 g (0,30 ekvivalens) 1. példa szerinti poliéter-alkoholhoz adagoljuk, majd ezen a hőmérsékleten addig keverjük, amíg az NCO-tartalom kb. 2 óra alatt 17,2%-ra csökken, ez megfelel a teljes uretanizálásnak. Az allofanatózási reakciót 0,01 g cink(II)-2-etil-1-hexanoát adagolásával indítjuk. A reakciókeverék hőmérséklete 104 °C-ra emelkedik a reakcióhő következtében. Miután az exotherm reakció lefutott, kb. 30 perccel a katalizátor adagolása után, a reakciót leállítjuk 0,01 g benzoil-klorid és a reakciókeverék szobahőmérsékletre való hűtésével leállítjuk. Gyakorlatilag színtelen, tiszta poliizocianátkeveréket nyerünk, amelynek jellemzői a következők:

Szilárdanyag-tartalom:	100%
NCO-tartalom:	16,0%
NCO-funkcionalitás:	3,9
Viszkozitás (23 °C):	7400 mPa·s
Etilén-oxid-tartalom:	14,0%
Allofanatózás mértéke:	92%

5. példa (összehasonlítás az EP-A-0 206 059 számú irattal)

850 g (4,39 ekvivalens) HDI-bázisú izocianurátcsoportokat tartalmazó 1. példa szerinti poliizocianátot 100 °C-ra melegítünk száraz nitrogénatmoszférában és keverés közben 30 perc alatt 150 g (0,30 ekvivalens) 1. példa szerinti poliéter-alkoholhoz adagoljuk, majd ezen a hőmérsékleten addig keverjük, amíg az NCO-tartalom kb. 2 óra alatt 17,2%-ra csökken, ez megfelel a teljes uretanizálásnak. Ezután a keveréket szobahőmérsékletre hűtjük, így szintelen, tiszta poliizocianátkeveréket nyerünk, amelynek jellemzői a következők:

Szilárdanyag-tartalom:	100%
NCO-tartalom:	17,2%
NCO-funkcionalitás:	3,3
Viszkozitás (23 °C):	3600 mPa·s
Etilén-oxid-tartalom:	14,0%
Allofanatózás mértéke:	0%

6. példa (összehasonlítás az EP-A-0 206 059 számú irattal)

800 g (4,13 ekvivalens) HDI-bázisú izocianurátcsoportokat tartalmazó 1. példa szerinti poliizocianátot 100 °C-ra melegítünk száraz nitrogénatmoszférában és keverés közben 30 perc alatt 200 g (0,40 ekvivalens) 1. példa szerinti poliéter-alkoholhoz adagoljuk, majd ezen a hőmérsékleten addig keverjük, amíg az NCO-tartalom kb. 2 óra alatt 15,7%-ra csökken, ez megfelel a teljes uretanizálásnak. Ezután a keveréket szobahőmérsékletre hűtjük, így szintelen, tiszta poliizocianátkeveréket nyerünk, amelynek jellemzői a következők:

Szilárdanyag-tartalom:	100%
NCO-tartalom:	15,7%
NCO-funkcionalitás:	3,2
Viszkozitás (23 °C):	3700 mPa·s
Etilén-oxid-tartalom:	18,7%
Allofanatózás mértéke:	0%

7. példa (összehasonlítás a DE-A-19 822 891 számú irattal)

830 g (4,58 ekvivalens) HDI-bázisú izocianurátcsoportokat tartalmazó 3. példa szerinti poliizocianátot 100 °C-ra melegítünk száraz nitrogénatmoszférában és keverés közben 30 perc alatt 170 g (0,49 ekvivalens) 3. példa szerinti poliéter-alkoholhoz adagoljuk, majd ezen a hőmérsékleten addig keverjük, amíg az NCO-tartalom kb. 2 óra alatt 17,2%-ra csökken, ez megfelel a teljes uretanizálásnak. Az allofanatózási reakciót 0,01 g cink(II)-2-etil-1-hexanoát adagolásával indítjuk. A reakciókeverék hőmérséklete 108 °C-ra emelkedik a felszabaduló hő következtében. Miután az

exoterm reakció lefutott, kb. 20 perccel a katalizátor adagolása után, a reakciót 0,01 g benzoil-kloriddal leállítjuk és a reakciókeverék szobahőmérsékletre hűtjük. Gyakorlatilag szintelen, tiszta poliizocianátkeveréket nyerünk, amelynek jellemzői a következők:

Szilárdanyag-tartalom:	100%
NCO-tartalom:	15,2%
NCO-funkcionalitás:	3,8
Viszkozitás (23 °C):	2900 mPa·s
Etilén-oxid-tartalom:	15,4%
Allofanatózás mértéke:	95%

8. példa (összehasonlítás az EP-A-0 540 985 számú irattal)

830 g (4,58 ekvivalens) HDI-bázisú izocianurátcsoportokat tartalmazó 3. példa szerinti poliizocianátot 100 °C-ra melegítünk száraz nitrogénatmoszférában és keverés közben kb. 30 perc alatt 170 g (0,49 ekvivalens) 3. példa szerinti poliéter-alkoholhoz adagoljuk, majd ezen a hőmérsékleten addig keverjük, amíg az NCO-tartalom kb. 2 óra alatt 17,2%-ra csökken, ez megfelel a teljes uretanizálásnak. A keveréket ezután szobahőmérsékletre hűtjük, így szintelen, tiszta poliizocianátkeveréket nyerünk, amelynek jellemzői a következők:

Szilárdanyag-tartalom:	100%
NCO-tartalom:	17,2%
NCO-funkcionalitás:	2,9
Viszkozitás (23 °C):	1600 mPa·s
Etilén-oxid-tartalom:	15,4% 0%
Allofanatózás mértéke:	0%

9. példa (emulzió előállítása)

Mindegyik esetben 28 g találmány szerinti 1., 2. és 3. példa szerinti poliizocianátkeveréket, valamint a 4., 5., 6. és 7. példa szerinti összehasonlító poliizocianátot 12 g 1-metoxi-propil-2-acetáttal hígítjuk, majd 100 g ionmentesített vízhez adagoljuk egy Erlenmeyer-lombikban, ezt 1 percre keverjük mágneses keverővel 900 fordulat/percnel. Ezután meghatározzuk a különböző poliizocianátkeverékek diszperzibilitását, az emulziók átlagos részecskeméretét „Zetasizer” berendezés (gyártó Malvern Instruments) felhasználásával. A következő táblázatban összefoglaljuk a kapott adatokat.

Poliizocianátkeverés	Allofanatózás mértéke (%)	Átlagos részecskeméret (nm)
1. példa	46	75
2. példa	31	83
4. példa (összehasonlító)	92	174
5. példa (összehasonlító)	0	434
6. példa (összehasonlító)	0	88
3. példa	43	118
7. példa (összehasonlító)	95	169
8. példa (összehasonlító)	0	696

A fenti adatokból kitűnik, hogy az azonos összetételű, de a DE-A-19 822 891 számú irat szerint előállított, nagyobb mértékben alofanatózott poliizocianátokhoz (4. és 7. példa), az azonos összetételű, de az EP-A-0 206 059 (5. példa) és EP-A-0 540 985 (8. példa) kitanítása szerint előállított poliizocianátokhoz, amelyekben a poliéterláncok a poliizocianáthoz kizárólag uretánkötésekkel kapcsolódnak, viszonyítva, a találmány szerinti poliizocianátkeverékek (1., 2. és 3. példa) sokkal jobb diszperzibilitást mutatnak. A hasonlóan jó diszperzibilitáshoz az EP-A-0 206 059 számú irat szerinti (6. példa) poliuretánmódosított poliizocianátkeverékek jelentősen nagyobb etilén-oxid-mennyiséget igényelnek, mint a találmány szerinti poliizocianátkeverékek.

10. példa (alkalmazás)

100 tömegrész vizes, kooldószermentes hidroxifunkciós poliakrilátdiszperziót – szilárdanyag-tartalom 43%, OH-tartalom 2,5% a szilárd gyantára vonatkoztatva, 48,0% metil-metakrilát, 27,4% n-butyl-akrilát, 21,6% hidroxil-C₃-alkil-metakrilát (propilén-oxid és metakrilsav addíciós terméke) és 3,0% akrilsavtartalom – elkeve-

rünk 0,5 tömegrész kereskedelmi forgalomban beszerezhető habzásgátlóval (Foamaster[®] TCX, Henkel). A keverékhez ezután 16,0 tömeg% 1. példa szerinti találmány szerinti poliizocianátot adagolunk (ez megfelel izociancsoport/alkoholos hidroxilcsoport 1/1 aránynak) és a kapott keveréket intenzív keveréssel (2000 fordulat/perc) homogenizáljuk. Ezután a szilárdanyag-tartalmat 40%-ra állítjuk be víz adagolásával.

Összehasonlításképpen tiszta lakkot állítunk elő úgy, hogy 100 tömegrész fentiek szerinti hidroxifunkciós poliakrilátdiszperziót keverünk el 16,6 tömegrész DE-A-198 22 891 számú irat 4. példája szerinti poliizocianáttal, illetve 15,5 tömegrész EP-A-0 206 059 számú irat 5. példája szerinti poliizocianáttal (mindegyik esetben az izocianátcsoport/alkoholos hidroxilcsoport arány 1/1).

A felhasználásra kész keverékek előállítási ideje mindegyik esetben 3 óra. A lakkokat üveglemezre visszük, a nedves filmréteg vastagsága 150 µm (szárazon kb. 60 µm) és 15 perces szárítás után levegőn szárítjuk fokozott körülmények között (30 perc/60 °C). A kapott lakkfilmek jellemzői a következők:

Poliizocianát	1. példa	4. példa (összehasonlítás)	5. példa (összehasonlítás)
Fényesség 20 °C-on	86	85	75
Fényesség, látható ^{a)}	0	1	3
Homályosság	22	57	147
Ingáskeménység [s] 1d/7d ^{b)} szerint	99/137	106/139	84/125
Oldószerrel szembeni ellenállás ^{c)}			
Víz (30 perc)	0	0	2
Izopropanol/víz 1:1 (1 perc)	0	0	2
MPA/xilol 1:1 (1 perc)	0	0	2
Butil-glikol (1 perc)	0	0	2
Aceton (1 perc)	0	0	3

^{a)} becslés: 0 (nagyon jó) – 5 (gyenge);

^{b)} ingáskeménység König szerint (DIN 53157);

^{c)} becslés: 0–5 (0=a lakkfilm nem változik; 5=teljesen oldódik).

Az összehasonlító vizsgálatból kitűnik, hogy a találmány szerinti poliizocianátkeveréket tartalmazó bevonatnál, viszonyítva a nagyobb mértékű alofanatózással előállított poliizocianátkeverékhez (DE-A-19 822 891, fenti 4. példa), kisebb a homályosság a jobb emulgeálhatóság következtében, továbbá az EP-A-0 206 059 (5. példa) szerinti poliizocianátkeverékkel összehasonlítva még jelentősen nagyobb az oldószerrel és vízzel szembeni ellenálló képesség.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Vízben diszpergálható, alifás, cikloalifás, aralifás és/vagy aromás diizocianátbázisú poliizocianátkeverék, amelynél

- a) az átlagos izocianátfunkcionalitás legalább 2,0,
b) az izocianátcsoport-tartalom (NCO-ban kifejezve; molekulatömeg=42) 5,0–25,0 t% és

c) a poliéterláncokon belül kötött etilén-oxid-egységek mennyisége (C₂H₄O-ban kifejezve; molekulatömeg 44) 2–50 tömeg% és a poliéterláncok statisztikus átlagban 5–35 etilén-oxid-egységet tartalmaznak, *azzal jellemezve*, hogy a poliéterláncok 20–59 mol% mennyiségben alofanátcsoportokon keresztül kapcsolódnak minden esetben két poliizocianátmolekulához, amelyek legalább két diizocianátból vannak kialakítva.

2. Vízben diszpergálható alifás, cikloalifás, aralifás és/vagy aromás diizocianátbázisú poliizocianátkeverék, amelynél

- a) az átlagos izocianátfunkcionalitás 2,2–9,9,
b) az izocianátcsoport-tartalom (NCO-ban kifejezve; molekulatömeg=42) 6,0–23,0 t% és
c) a poliéterláncokon belül kötött etilén-oxid-egységek mennyisége (C₂H₄O-ban kifejezve; molekulatömeg 44) 5–40 tömeg% és a poliéterláncok statisztikus átlagban 7–30 etilén-oxid-egységet tartalmaznak,

azzal *jellemezve*, hogy a poliéterláncok 20–59 mol% mennyiségben allofanátcsoportokon keresztül kapcsolódnak minden esetben két poliizocianátmolekulához, amelyek mindegyike legalább két diizocianátból van kialakítva.

3. Az 1. igénypont szerinti vízben diszpergálható poliizocianátkeverék, *azzal jellemezve*, hogy a poliéterláncok 20–59 mol% mennyiségben allofanátcsoportokon keresztül kapcsolódnak a poliizocianátmolekulákhoz, amelyek mindegyike két izocianurátcsoportot tartalmaz.

4. Az 1. igénypont szerinti vízben diszpergálható poliizocianátkeverék, *azzal jellemezve*, hogy a poliéterláncok 25–59 mol% mennyiségben allofanátcsoportokon keresztül kapcsolódnak a poliizocianátmolekulákhoz, amelyek mindegyike két izocianurátcsoportot tartalmaz és az izocianurátcsoport kizárólag alifás és/vagy cikloalifás kötésű.

5. Eljárás az 1. igénypont szerinti vízben diszpergálható poliizocianátkeverékek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

A) egy poliizocianátkomponens, amelynek (átlagos) NCO-funkcionalitása 2,0–5, az alifás, cikloalifás, aralifás és/vagy aromás kötésű izocianátcsoport-tartalma (NCO-ban kifejezve, molekulatömege=42) 8–27 tömeg% és a monomer diizocianáttartalma kevesebb mint 1 tömeg%,

B) egy egyértékű polialkilén-oxid poliéter-alkohollal, amely statisztikai átlagban 5–35 etilén-oxid-egységet tartalmaz,

reagáltatunk, miközben az NCO/OH ekvivalens értéket 6:1 és 400:1 közötti értéken tartjuk úgy, hogy az elsődlegesen az NCO/OH reakció révén képződött uretán-csoportok 20–59%-os mennyiségét tovább reagáltatjuk allofanátcsoportokká, miközben az említett kiindulási vegyületek típusát és kvantitatív arányát úgy választjuk meg, hogy a kapott konverziós termék kielégítse az 1. igénypont szerinti feltételeket.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy

A) egy poliizocianátkomponens, amelynek átlagos funkcionalitása 2,3–4,5, az alifás és/vagy cikloalifás

kötésű izocianátcsoportok mennyisége (NCO-ban kifejezve, molekulatömeg 42) 14,0–24,0 t% közötti érték és a monomer diizocianátok mennyisége kevesebb mint 0,5 t%,

5 B) egy egyértékű polialkilén-oxid poliéter-alkohollal, amely statisztikus átlagban 7–30 etilén-oxid-egységet tartalmaz,

reagáltatunk, miközben az NCO/OH ekvivalens értéket 8:1 és 140:1 közötti értéken tartjuk úgy, hogy az elsődlegesen az NCO/OH reakció révén képződött uretán-csoportok 20–59%-os mennyiségét tovább reagáltatjuk allofanátcsoportokká, miközben az említett kiindulási vegyületek típusát és kvantitatív arányát úgy választjuk meg, hogy a kapott konverziós termék kielégítse az 1. igénypont szerinti feltételeket.

7. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az A) poliizocianátkomponensként izocianurátcsoportokat tartalmazó poliizocianátot alkalmazunk, amely 1,6-diizocianáto-hexán-, 1-izocianáto-3,3,5-trimetil-5-izocianáto-metil-ciklohexán- és/vagy 4,4'-diizocianáto-diciklohexil-metán-bázisú.

8. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az átalakítást az allofanátcsoportok kialakítását elősegítő katalizátor jelenlétében végezzük.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy allofanátózást elősegítő katalizátorként szerves cinkvegyületeket alkalmazunk.

10. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az allofanátózási katalizátorként cink(II)-n-oktanoátot, cink(II)-2-etil-1-hexanoátot és/vagy cink(II)-sztearátot alkalmazunk.

11. Az 1. igénypont szerinti poliizocianátkeverékek alkalmazása poliuretán műanyagoknál kiindulási komponensként.

12. Az 1. igénypont szerinti poliizocianátkeverékek alkalmazása térhálósító komponensként vízdoldható vagy vízben diszpergálható lakk kötőanyagoknál vagy lakk kötőanyag-komponensként az ilyen kötőanyagokat vagy kötőanyag-komponenseket tartalmazó bevonatok előállítására.