



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C08J 3/09 (2006.01)*C09D 175/02* (2006.01)*C08K 5/1535* (2006.01)*C08G 18/10* (2006.01)*C08G 18/44* (2006.01)*D06M 15/564* (2006.01)*C14C 11/00* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2007135128/04**, **10.02.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.02.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
23.02.2005 DE 102005008182.7(43) Дата публикации заявки: **27.03.2009** Бюл. № 9(45) Опубликовано: **20.02.2011** Бюл. № 5(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 3573247 A**, 30.03.1971. **SU 391784 A1**,
24.07.1973. **US 5688855 A**, 18.11.1997. **GB**
1090241 A, 08.11.1967. **RU 2174993 C2**,
20.10.2001.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **24.09.2007**(86) Заявка РСТ:
EP 2006/001187 (10.02.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2006/089648 (31.08.2006)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, пат.пов.
В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

КЕХЕР Юрген (DE),
КУРЕК Геральд (DE),
КАССЕЛЬМАНН Хольгер (DE),
УРБАН Юрген (DE),
ФЕЛЛЕР Томас (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)**(54) РАСТВОРЫ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИНЫ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к раствору практически неспитых термопластических полиуретанмочевин для нанесения покрытий на субстраты, например на текстильные ткани или кожу. Данный раствор содержит 15-60 вес.% растворенной полиуретанмочевины в смесях органических растворителей, содержащих 15-50 вес.% γ-бутиролактона и другие растворители, как

низкомолекулярные спирты, сложные эфиры и кетоны. Техническим результатом является получение стабильных, обладающих высокой стойкостью при хранении растворов, при изготовлении и применении которых исключаются опасные в токсикологическом отношении растворители и покрытия из которых обладают хорошим сцеплением, твердостью и прочностью на разрыв. 3 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08J 3/09 (2006.01)*C09D 175/02* (2006.01)*C08K 5/1535* (2006.01)*C08G 18/10* (2006.01)*C08G 18/44* (2006.01)*D06M 15/564* (2006.01)*C14C 11/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2007135128/04, 10.02.2006**(24) Effective date for property rights:
10.02.2006

Priority:

(30) Priority:
23.02.2005 DE 102005008182.7(43) Application published: **27.03.2009 Bull. 9**(45) Date of publication: **20.02.2011 Bull. 5**(85) Commencement of national phase: **24.09.2007**(86) PCT application:
EP 2006/001187 (10.02.2006)(87) PCT publication:
WO 2006/089648 (31.08.2006)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, pat.pov. V.P.Kvashninu,
reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**KEKHER Jurgen (DE),
KUREK Geral'd (DE),
KASSEL'MANN Khol'ger (DE),
URBAN Jurgen (DE),
FELLER Tomas (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)**(54) POLYURETHANEUREA SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a solution of virtually non-cross linked thermoplastic polyurethaneureas for applying coatings onto substrates, for example on woven fabric or leather. Said solution contains 15-60 wt % dissolved polyurethaneurea in mixtures of organic solvents containing 15-50 wt % γ -butyrolactone and other

solvents such as low molecular weight alcohols, esters and ketones.

EFFECT: obtaining solutions which are highly stable during storage, manufacturing and application of which excludes toxic solvents, and coatings from which have good adhesion, hardness and tear strength.

4 cl, 24 ex

Изобретение касается растворов полиуретанмочевины в γ -бутиролактоне или содержащих его смесей с неопасными в токсикологическом отношении органическими растворителями, способа нанесения покрытий на субстраты с применением этих растворов полиуретанмочевины, а также субстратов с покрытием такого вида.

5 Что касается покрытых субстратов согласно изобретению, то речь идет преимущественно о текстильных изделиях или коже, но и технические материалы, такие как дерево или бетон, также могут покрываться согласно изобретению.

10 Покрытие субстратов, например текстильных изделий плоской формы, полиуретановыми системами относится к передовым технологиям. При этом различаются водные полиуретановые дисперсии и системы, содержащие растворители.

Водные полиуретановые системы находят широкое применение, и их основное преимущество состоит в том, что можно отказаться от летучих органических веществ. Соответствующие покрытия из-за их неизбежного гидрофильного характера 15 обладают, правда, меньшей водостойкостью, чем соответствующие полиуретановые покрытия, изготовленные из органических растворов, поскольку связывающие воду группы остаются в пленке покрытия.

Если требуется создать покрытия с хорошей водостойкостью, то следует отдать 20 предпочтение полиуретановым системам из органических растворителей перед водными системами. При применении однокомпонентных полиуретанов процесс формирования пленки носит физический характер, и в противоположность двухкомпонентным полиуретанам не сопровождается химической реакцией.

25 Покрытия из однокомпонентной полиуретанмочевины на основе органических растворителей очень ценятся пользователями благодаря их твердости, эластичности и стойкости и применяются, например, для изготовления покровных слоев на текстильных изделиях. Такие системы получают благодаря тому, что алифатический или ароматический диизоцианат с линейным макродиолам (простой полиэфир диол, 30 сложный полиэфир диол или поликарбонатдиол) преобразуется в форполимер, а затем путем обмена с алифатическим диамином в качестве удлинителя цепи устанавливается нужный молекулярный вес. Такие линейные растворы полиуретанмочевины, дающие особенно прочные покрытия, из-за их структуры, состоящей из сегментов твердой мочевины и мягкого макродиола, предрасположены к ассоциациям и кристаллизациям 35 из органического раствора. Из-за этого не обеспечиваются хорошая обрабатываемость и хорошие качества покрытия из полиуретанмочевин.

Для предотвращения такой кристаллизации рекомендуются новейшие смеси растворителей, которые, между тем, из-за растущих токсикологических знаний 40 причисляются к опасным растворителям. Для алифатических полиуретанмочевин патенты DE-A 3134112 и DE-A 2457387 рекомендуют смеси растворителей из ароматических углеводородов и спиртов, например смеси из толуола и изопропилового спирта. По новым токсикологическим сведениям толуол является 45 опасным веществом, которое больше не должно использоваться в смесях растворителей для полиуретанмочевин, предназначенных для покрытия текстильных субстратов. Используемые до настоящего времени обычно для нанесения покрытий на текстиль растворители, содержащие амид и мочевины, как диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон или тетраметилмочевина, представляют 50 опасность для здоровья и на этом основании также не могут применяться, несмотря на их хорошо известную растворяющую способность.

Применение задерживающих кристаллизацию добавок, например смесей различных аминов для удлинения цепочки, также не дает желаемого эффекта. Кроме того, из-за

этой целенаправленно вызванной неоднородности настолько нарушается состав полимера, что теряются свойства продукта, нужные для нанесения покрытий. Этой композиции раствора следует предпочесть внедрение пригодной системы растворителя.

Чтобы можно было применять однокомпонентные растворители полиуретанмочевин с хорошо известным уровнем характеристик, требуется новая система растворителей, не вызывающих опасений в токсикологическом отношении. Однако многие опасные для здоровья смеси растворителей, как приведено в сравнительных примерах, не могут использоваться для того, чтобы получить устойчивые к кристаллизации растворы полиуретанмочевины.

Поэтому в основе настоящего изобретения лежала задача найти новые растворы для нанесения покрытий на субстраты, которые позволяют получить покрытия на базе полиуретанмочевин, которые по своим характеристикам отвечают современному состоянию техники в этой области, но при изготовлении и применении которых исключаются опасные для здоровья растворители. Такие препаративные формы и растворы должны быть стабильными, что в частности означает, что растворенные полимеры не должны разлагаться или выкристаллизовываться, и растворы должны обладать высокой стойкостью при хранении.

Эта задача была решена с помощью растворов линейных или слабозветвленных полиуретанмочевин. Пригодным растворителем согласно изобретению является γ -бутиролактон, предпочтительно в смеси с другими токсикологически безвредными растворителями.

Раствор полиуретанмочевин согласно изобретению, при необходимости в смеси органических растворителей, содержит предпочтительно 15-60 вес.% твердого вещества, наиболее предпочтительно 20-40 вес.% твердого вещества, и предпочтительно 10-80 вес.%, особенно предпочтительно 15-50 вес.%, γ -бутиролактон относительно общего веса раствора, а также еще такие растворители, как спирты, эфиры и кетоны.

В качестве полиуретанмочевины могут применяться все полиуретанмочевины, пригодность которых известна для нанесения покрытий, в особенности такие, применимость которых известна специалисту для нанесения покрытий на текстиль, или такие, которые кажутся бесспорно пригодными.

Согласно изобретению преимущественно применяются полиуретанмочевины, состоящие из следующих компонентов:

а) макродиол (простой полиэфир диол, сложный полиэфир диол или поликарбонатдиол) с молекулярным весом между 600 и 400, особенно предпочтительно от 1000 до 3000, или смесь названных макродиольных компонентов, или смесь названных макродиолов с алифатическим диолом с короткой цепью с молекулярным весом от 50 до 500, причем на моль макродиола добавляют 0,2-0,5 молей алифатического диола с короткой цепью;

б) на моль макродиола приходится 0,5-2,0 моля алифатического или циклоалифатического диамина или гидразина в качестве так называемого удлинителя цепи, и

с) на моль макродиола приходится 1,5-3,0 моля алифатического, циклоалифатического или ароматического диизоцианата, предпочтительно алифатического или циклоалифатического диизоцианата.

Полиуретанмочевины, содержащиеся в средствах для нанесения покрытий для текстильных тканей, согласно изобретению являются высокомолекулярными, но

практически несшитыми термопластическими полиуретанмочевинами, которые могут быть получены в растворе или расплаве. Среди прочего они характеризуются тем, что могут быть получены и могут применяться без использования диметилформамида, диметилацетамида, N-метилпирролидона, тетраметилмочевины, толуола или других токсичных высокополярных растворителей. Такие полиуретанмочевины согласно изобретению могут быть растворены и применены в γ -бутиролактоне или применяемых согласно изобретению смесях растворителей на основе γ -бутиролактона и других неопасных для здоровья растворителях, как спирты, эфиры и кетоны, и являются пригодными для применения.

Поразительно также то, что средства для нанесения покрытий согласно изобретению, несмотря на сравнительно высококипящий растворитель γ -бутиролактон, отличаются такими исключительными свойствами, как прилипаемость и жесткость высушенной пленки.

В качестве структурных компонентов полиуретанов, лежащих в основе средств для нанесения покрытий согласно изобретению, пригодны большое число известных в принципе полиуретанмочевин.

Неочевидным образом пригодны макродиолы (а), т.е. полигидроксильные соединения со средней гидроксильной функциональностью около 1,8-2,2, предпочтительно от 1,95 до 2,05. Следует избегать высокой степени разветвления макродиолов, так как образующиеся растворы полиуретана имеют очень высокую вязкость из-за большого образования поперечных связей, что невыгодно для растворов для нанесения покрытий, применяемых для обработки. Кроме того, из-за высокой степени сшивания полученные растворы полиуретана не могут храниться в течение нескольких месяцев, как требует рынок. В расчет принимаются, в частности, простой полиэфир, сложный полиэфир и поликарбонаты, предпочтительно сложный полиэфир и поликарбонаты.

Принимаемые в расчет гидроксильные группы указанных простых полиэфиров являются такими, которые благодаря полимеризации циклических эфиров, таких как окись этилена, окись пропилена, окись бутилена, тетрагидрофуран, окись стирола или эпихлоргидрин, образуются в присутствии BF_3 , или благодаря присоединению этих циклических соединений, в некоторых случаях в смеси или одного за другим, к начальным компонентам с реакционно-способными атомами водорода, таким как спирты и амины, например вода, этиленгликоль, пропиленгликоль-1,2 или пропиленгликоль-1,3.

Принимаемые в расчет гидроксильные группы указанных сложных эфиров являются, например, продуктами реакции обмена многоатомных, предпочтительно двухатомных, спиртов с многоатомными, предпочтительно двухатомными, карбоновыми кислотами. Вместо свободных карбоновых кислот могут также применяться соответствующие ангидриды поликарбоновой кислоты или соответствующие эфиры поликарбоновой кислоты низших спиртов или их смесей для получения сложного полиэфира.

Поликарбоновые кислоты могут быть алифатической, циклоалифатической, ароматической и/или гетероциклической природы и в некоторых случаях, например благодаря атомам галогена, могут быть замещенными и/или ненасыщенными. В качестве примера могут быть названы: янтарная кислота, адипиновая кислота, себациновая кислота, фталевая кислота, изофталевая кислота, тримеллитовая кислота, ангидрид фталевой кислоты, ангидрид тетрагидрофталевой кислоты, ангидрид гексагидрофталевой кислоты, ангидрид тетрахлорфталевой кислоты, ангидрид

глутаровой кислоты, малеиновая кислота, ангидрид малеиновой кислоты, фумаровая кислота или диметиловый эфир терефталевой кислоты.

В качестве многоатомных спиртов могут рассматриваться, например, этиленгликоль, пропиленгликоль-1,2, пропиленгликоль-1,3, бутиленгликоль-1,4, 5
бутиленгликоль-2,3, гександиол-1,6, октандиол-1,8, неопентилгликоль или 2-метил-1,3-пропандиол. Могут применяться также полимеры сложного эфира из лактонов, например ϵ -капролактон.

В качестве гидроксильных групп указанных поликарбонатов могут 10 рассматриваться такие, которые, например, могут быть получены реакцией обмена гликолей, таких как пропандиол-1,3, бутандиол-1,4, гександиол-1 или ди-, три- или тетраэтиленгликоль с диарил- или диалкилкарбонатами или с фосгеном. Предпочтительны поликарбонаты на основе гександиола-1,6, а также 15 модифицирующие действующих согликолей, таких как, например, бутандиол-1,4 или также ϵ -капролактон.

Предпочтительно применяемыми макродиолами являются простые эфиры и поликарбонаты, особенно предпочтительными макродиолами для покрытия текстильных полотен согласно изобретению являются поликарбонаты.

В качестве алифатических диолов с короткой цепью могут рассматриваться, 20 например, этиленгликоль, пропиленгликоль, неопентилгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, диэтаноламин, 2-этил-1,3-гександиол, N-метилдиизопропаноламин, пропандиол-1,3, пропандиол-1,4, бутандиол-1,3, бутандиол-1,4 или гександиол-1,6. На моль макродиола добавляют 0,2-0,5 моля алифатического диола с короткой цепью.

Для получения полиуретанового покрытия согласно изобретению применяются так 25 называемые удлинители цепей (b). Такими удлинителями цепей являются гидразин или алифатические диамины, например этилендиамин, пропилендиамин, гексаметилендиамин-1,6 или другие алифатические диамины. Далее могут также 30 рассматриваться циклоалифатические диамины, как 1,4-бис(аминометил)-циклогексан, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдициклогексилметан и другие (C_1 - C_4)-ди- и тетра-алкилдициклогексилметаны, например 4,4'-диамино-3,5-диэтил-3',5'-диизопропилдициклогексилметан. Предпочтительными являются 1-амино-3,3,5-триметил-5-аминоциклогексан (изофорондиамин) и 4,4'-диаминодициклогексилметан. 35

На моль макродиольной смеси (a) добавляют около 0,5-2,0 молей удлинителей цепей (b), предпочтительно 0,6-1,7 молей.

Обычно применяют почти эквивалентные количества удлинителей цепи 40 относительно остающегося изоцианата, за вычетом части изоцианата, прореагировавшего с макродиольной смесью. Однако предпочтительно количество меньше эквивалентного, вплоть до 30-80% групп NCO. Остающиеся группы NCO могут быть преобразованы такими монофункциональными группами, как бутиламин, стеариламин, триалкоксилпропаноламин, бутаноноксим или морфолин. Это 45 предотвращает слишком большое увеличение молекулярного веса и, соответственно, реакций сшивания и разветвления. Спирты, содержащиеся в смеси растворителя, в этой форме также могут выполнять функцию удлинителя цепи.

В качестве диизоцианатов (c) могут использоваться все известные специалисту алифатические, циклоалифатические и/или ароматические изоцианаты средней степени 50 разветвления $NCO \geq 1$, предпочтительно ≥ 2 , по отдельности или в любой смеси между ними, причем несущественно, получены они способом с применением фосгена или без него.

Предпочтительны изоцианаты из ряда алифатических или циклоалифатических

представителей, причем их углеродный скелет (без содержащих NCO-группы) имеет от 3 до 30, предпочтительно 4-20 атомов углерода.

Особенно предпочтительны соединения компонентов (с), соответствующие приведенному выше виду с алифатически и/или циклоалифатически связанными NCO-группами, как, например, бис-(изоцианатоалкил)эфир, бис- и трис-(изоцианатоалкил)-бензолы,-томолы, а также -ксилолы, пропандиизоцианаты, бутандиизоцианаты, пентандиизоцианаты, гександиизоцианаты (например, гексаметилендиизоцианат (HDI)), гептандиизоцианаты, октандиизоцианаты, нонандиизоцианаты (например, триметил-HDI (THDI), как правило, в виде смеси 2,4,4- и 2,2,4-изомеров), нонантриизоцианаты (например, 4-изо-цианатометил-1,8-октандиизоцианат), декандиизоцианаты, декантриизоцианаты, ундекандиизоцианаты, ундекантриизоцианаты, додекандиизоцианаты, додекантриизоцианаты, 1,3- и 1,4-вис-(изоцианатметил)циклогексаны (H_6XDI), 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексидиизоцианат (изофорондиизоцианат, IPDI), бис-(4-изоцианатоциклогексил)метан ($H_{12}MDI$) или бис-(изоцианатометил)норборнан (NBDI).

Особенно предпочтительными соединениями компонентов (с) являются гексаметилендиизоцианат (HDI), триметил-HDI (THDI), 2-метилпентан-1,5-диизоцианат (MPDI), изофорондиизоцианат (IPDI), 1,3- и 1,4-вис(изоцианатометил)циклогексан (H_6XDI), вис(изоцианатометил)норборнан (NBDI), 3(4)-изоцианатометил-1-метил-циклогексидиизоцианат (TMCI) и/или 4,4'-бис(изоцианатоциклогексил)метан ($H_{12}MDI$) или смеси этих изоцианатов.

На моль макродиольной смеси (а) добавляется 1,5-3,0 моля компонентов диизоцианата (с), предпочтительно 1,7-2,8 молей.

Для получения полиуретанмочевинных покрытий согласно изобретению макродиол, в некоторых случаях низкомолекулярный алифатический диол, а также диизоцианат реагируют друг с другом в расплаве или в растворе, пока не будут отработаны все гидроксильные группы. Затем добавляются следующие растворители и, в некоторых случаях, растворённый диамин для удлинения цепи. После достижения нужной вязкости блокируются присутствующие еще остатки NCO с помощью монофункционального алифатического амина или бутаноноксима.

В качестве растворителей для изготовления и применения полиуретанмочевинных покрытий согласно изобретению рассматриваются смеси из спиртов с γ -бутиролактоном, причем доля γ -бутиролактона относительно общего веса раствора полиуретана составляет от 10 до 50 вес.%. Примерами спиртов, применяемых вместе с γ -бутиролактоном, являются этанол, н-пропанол, изопропанол и 1-метокси-2-пропанол. Кроме того, могут также применяться эфиры и кетоны, такие как, например, этилацетат, бутилацетат, ацетон, метилэтилкетон и метилизобутилкетон.

Полиуретанмочевины согласно изобретению имеют температуру плавления выше $100^{\circ}C$, преимущественно от $130^{\circ}C$ до $220^{\circ}C$. Они обладают высокой прочностью сцепления и поверхностной твердостью, высоким разрывным удлинением и высокой прочностью на разрыв.

Они могут применяться в любой концентрации в зависимости от нужного использования и вида покрываемого субстрата, предпочтительно применять 15-60-процентные растворы в весовом отношении, наиболее предпочтительны растворы с 20-40 вес.%.

Растворы полиуретанмочевины согласно изобретению применяются преимущественно для нанесения покрытий на текстильные ткани и кожу. Покрытие может наноситься непосредственно путем печатания, напыления, с помощью ракеля

или переводным способом. Полиуретанмочевинные растворы согласно изобретению имеют особое значение для изготовления изделий с покрытием на текстильных субстратах переводным способом. При этом растворы полиуретанмочевин согласно изобретению наносятся как покровные слои, которые прилегают к тканевому субстрату с поверхностной плотностью от 5 до 60 г/м².

Могут применяться также обычные добавки и вспомогательные компоненты, такие как средства, улучшающие восприятие на ощупь, пигменты, красители, матирующие средства, УФ-стабилизаторы, фенольные антиоксиданты, светостабилизаторы, водоотталкивающие средства и/или средства, способствующие растеканию покрытия.

Покрытия на основе растворов полиуретанмочевин согласно изобретению, несмотря на использование высококипящего растворителя γ -бутиролактона, имеют очень высокую прочность. Особенно выгодными качествами являются хорошее сцепление, твердость и прочность на разрыв.

Преимущества растворов полиуретанмочевин согласно изобретению обосновываются сравнительными исследованиями в приведенных ниже примерах.

Примеры

Динамические вязкости растворов полиуретанмочевин измерялись при температуре 23°C вискозиметром VT550 на измерительном устройстве РК 100 фирмы Нааке (Карлсруэ, Германия). Путем измерений при различных скоростях сдвига было установлено, что текучесть применяемых смесей полиизоцианатов, как и контрольных продуктов, соответствует идеальным ньютоновским жидкостям. Поэтому показанием скорости сдвига можно пренебречь.

Содержание NCO в полимерах, описанных в примерах и сравнительных примерах, определялось титрованием в соответствии с DIN 53185. Приведенные в примерах величины NCO во всех случаях относятся к убыли веса при взвешивании рассматриваемой стадии синтеза реакционной смеси, а не к общему раствору.

Приведенные в % количественные данные следует понимать, если не отмечено другое, как весовые проценты относительно полученного общего раствора.

Гидролизные тесты пленок, полученных из растворов полиуретана, выполнялись в соответствии со стандартом DIN EN 12280-3.

Пример 1:

Данный пример описывает получение раствора полиуретанмочевины согласно изобретению. 200 г поликарбонатдиола со средним молярным весом 2000, полученного из диметилкарбоната и гександиола-1,6, смешиваются с 63,3 г 1-метоксипропилацетата и 52,3 г изофорондиизоцианата, и при 110°C смесь преобразуется до постоянного содержания NCO 3,60 %. Охлаждается и разбавляется 211,2 г γ -бутиролактона и 188,9 изопропанола. При комнатной температуре добавляется раствор 23,9 г 4,4'-диаминодициклогексилметана в 169,1 г 1-метоксипропанола-2. После окончательного получения молярного веса и достижения нужного диапазона вязкости добавляется 1 г н-бутиламина для блокирования имеющегося в остатке содержания NCO. Получается 909 г 30%-ного раствора полиуретанмочевины в 1-метоксипропилацетат/ γ -бутиролактон/изопропанол/1-метоксипропаноле-2 с вязкостью 21500 мПа при 22°C.

Полученный раствор совершенно стабилен к кристаллизации и свободен от помутнения или выпадения осадков. Даже после 6 месяцев хранения при комнатной температуре не наблюдается помутнения.

Пример 2:

Данный пример описывает получение раствора полиуретанмочевины согласно

изобретению. 200 г поликарбонатдиола со средним молярным весом 2000, полученного из диметилкарбоната и гександиола-1,6, смешиваются с 63,3 г 1-метоксипропилацетата и 52,3 г изофторондиизоцианата и при 110°C смесь преобразуется до постоянного содержания NCO 3,60%. Охлаждается и разбавляется 211,2 г γ -бутиролактона и 188,9 изопропанола. При комнатной температуре добавляется раствор 21,2 г 4,4'-диаминодициклогексилметана в 161,8 г 1-метоксипропанола-2. После окончательного получения молярного веса и достижения нужного диапазона вязкости добавляется 3,5 г (3-аминопропил)-триэтоксисилана для блокирования имеющегося в остатке содержания NCO. Получается 909 г 30%-ного раствора полиуретанкарбамида в 1-метоксипропил-ацетат/ γ -бутиролактон/изопропанол/1-метоксипропаноле-2 с вязкостью 34800 мПа при 22°C.

Полученный раствор совершенно стабилен к кристаллизации. Даже после 6 месяцев хранения при комнатной температуре не наблюдается помутнения.

Пример 3: Сравнительный пример (толуолсодержащий раствор)

Данный пример описывает получение раствора полиуретанмочевины с использованием толуола.

Порядок действий такой же, как в примере 2. Вместо γ -бутиролактона берется такое же количество толуола, в остальном все компоненты и параметры реакции остаются такими же, как описано в примере 2. Получается 909 г 30%-ного раствора полиуретанмочевины с вязкостью 30000 мПа, который остается стабильным в течение 6 месяцев при комнатной температуре.

Пример 4: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона
Этот пример является сравнительным с примером 1 согласно изобретению.

Получение этого раствора полиуретанмочевины осуществляется, как описано в примере 1, причем были предприняты следующие изменения относительно примера 1:

- Вместо γ -бутиролактона берется такое же количество метилэтилкетона.

Получается 30%-ный раствор полиуретанмочевины в 1-метоксипропилацетат/метилэтилкетон/изопропанол/1-метоксипропаноле-2 с вязкостью 30400 мПа при 22°C.

После 2 недель хранения при комнатной температуре установлено увеличивающееся помутнение раствора.

Пример 5: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона
Этот пример является сравнительным с примером 1 согласно изобретению.

Получение этого раствора полиуретанмочевины осуществляется, как описано в примере 1, причем были предприняты следующие изменения относительно примера 1:

- Вместо γ -бутиролактона берется такое же количество 1-метоксипропилацетата.

- Вместо 1 г н-бутиламина берется 4 г (3-аминопропил)-триэтоксисилана для блокирования остаточного содержания NCO.

Получается слегка мутный 30%-ный раствор полиуретанмочевины в 1-метоксипропилацетат/изопропанол/1-метоксипропаноле-2 с вязкостью 22000 мПа при 22°C. Помутнение увеличивается спустя несколько дней.

Пример 6: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона
Этот пример является сравнительным с примером 1 согласно изобретению.

Получение этого раствора полиуретанмочевины осуществляется, как описано в примере 1, причем были предприняты следующие изменения относительно примера 1:

- Вместо γ -бутиролактона применяется смесь из 111,2 г 1-метоксипропилацетата и 100 г пропиленкарбоната.

- Вместо 1 г н-бутиламина берется 3,5 г (3-аминопропил)-триэтоксисилана для

блокирования остаточного содержания NCO.

Получается 30%-ный раствор полиуретанмочевины в 1-метоксипропилацетат/пропиленкарбонат/изопропанол/1-метоксипропаноле-2 с вязкостью 33000 мПа при 22°C. После 4 дней хранения при комнатной температуре раствор становится мутным.

Пример 7: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона. Этот пример является сравнительным с примером 1 согласно изобретению.

Получение этого раствора полиуретанмочевины осуществляется, как описано в примере 1, причем были предприняты следующие изменения относительно примера 1:

- Вместо γ -бутиролактона применяется смесь из 111,2 г 1-метокси-пропилацетата и 100 г бутилацетата.

Из-за отсутствующей растворимости получающегося полимера исходная смесь застывает после добавки 80% от общего количества раствора 4,4'-диаминодициклогексилметана в 1-метоксипропаноле-2.

Пример 8: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона. Этот пример является сравнительным с примером 1 согласно изобретению.

Получение этого раствора полиуретанмочевины осуществляется, как описано в примере 1, причем были предприняты следующие изменения относительно примера 1:

- Вместо γ -бутиролактона берется такое же количество бутилацетата.
- Вместо 1 г н-бутиламина берется 7 г (3-аминопропил)-триэтоксисилана для блокирования остаточного содержания NCO.

Получается 30%-ный раствор полиуретанмочевины в 1-метокси-пропилацетат/бутилацетат/изопропанол/1-метоксипропаноле-2 с вязкостью 36000 мПа при 22°C. После 8 дней хранения при комнатной температуре наблюдается заметное помутнение раствора.

Пример 9: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона. Этот пример является сравнительным с примером 1 согласно изобретению.

Получение этого раствора полиуретанмочевины осуществляется, как описано в примере 1, причем были предприняты следующие изменения относительно примера 1:

- Вместо γ -бутиролактона берется такое же количество бутилацетата.

Получается 30%-ный раствор полиуретанмочевины в 1-метокси-пропилацетат/бутилацетат/изопропанол/1-метоксипропаноле-2 с вязкостью 39200 мПа при 22°C. После 4 дней хранения при комнатной температуре наблюдается сильное помутнение раствора.

Пример 10: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона. Этот пример является сравнительным с примером 1 согласно изобретению.

Получение этого раствора полиуретанмочевины осуществляется, как описано в примере 1, причем были предприняты следующие изменения относительно примера 1:

- Вместо γ -бутиролактона используется смесь из 161,2 г бутилацетата и 50 г пропиленкарбоната.

- Вместо 1 г н-бутиламина берется 3,5 г (3-аминопропил)-триэтоксисилана для блокирования остаточного содержания NCO.

Получается 30%-ный раствор полиуретанмочевины в 1-метокси-пропилацетат/бутилацетат/пропиленкарбонат/изопропанол/1-метоксипропаноле-2 с вязкостью 39200 мПа при 22°C. После 6 дней хранения при комнатной температуре наблюдается помутнение раствора.

Пример 11: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона

Этот пример является сравнительным с примером 1 согласно изобретению.

Получение этого раствора полиуретанмочевины осуществляется, как описано в примере 1, причем были предприняты следующие изменения относительно примера 1:

- Вместо 1-метоксипропилацетата берется такое же количество бутилацетата, и
5 вместо γ -бутиролактона берется такое же количество бутилацетата.

- Вместо 1 г н-бутиламина берется 3,5 г (3-аминопропил)-триэтоксисилана для блокирования остаточного содержания NCO.

Получается 30%-ный раствор полиуретанмочевины в бутилацетат/изопропанол/1-
10 метоксипропанол-2 с вязкостью 27500 мПа при 22°C. После 3 дней хранения при комнатной температуре наблюдается заметное помутнение раствора.

Пример 12:

Данный пример описывает получение раствора полиуретанмочевины согласно изобретению. 400 г поликарбонатдиола со средним молярным весом 2000,
15 полученного из диметилкарбоната и гександиола-1,6, смешиваются с 82,2 г изофторондиизоцианата, и при 110°C смесь преобразуется до постоянного содержания NCO 2,9%. Затем смесь разбавляется 357,8 г γ -бутиролактона и 238,4 г изопропанола.

20 При комнатной температуре добавляется раствор 22,6 г изофторондиамин в 190 г 1-метоксипропанол-2. После окончания реакции добавляется 2 г н-бутиламина для блокирования имеющегося в остатке содержания NCO.

Получается 1293 г 38%-ного раствора полиуретанмочевины в 7-
25 бутиролактон/изопропанол/1-метоксипропанол-2 с вязкостью 37000 мПа при 22°C.

Полученный раствор совершенно стабилен к кристаллизации. Даже после 6 месяцев хранения при комнатной температуре не наблюдается помутнения.

Пример 13:

Данный пример описывает получение раствора полиуретанмочевины согласно изобретению. 400 г поликарбонатдиола со средним молярным весом 2000,
30 полученного из диметилкарбоната и гександиола-1,6, смешиваются с 82,2 г изофторондиизоцианата, и при 110°C смесь преобразуется до постоянного содержания NCO 2,9%. Затем смесь разбавляется 357,8 г γ -бутиролактона и 238,4 г изопропанола.

35 При комнатной температуре добавляется раствор 22,8 г изофторондиамин в 214,3 г 1-метоксипропанол-2. После окончания реакции добавляется 7 г (3-аминопропил)-триэтоксисилана для блокирования имеющегося в остатке содержания NCO.

Получается 1322,5 г 38%-ного раствора полиуретанмочевины в γ -
40 бутиролактон/пропанол/1-метоксипропанол-2 с вязкостью 50400 мПа при 22°C.

Полученный раствор совершенно стабилен к кристаллизации. Даже после 6 месяцев хранения при комнатной температуре не наблюдается помутнения.

Пример 14: Сравнительный пример (толуолсодержащий раствор)

Данный пример описывает получение раствора полиуретанмочевины при
45 использовании толуола.

Порядок действий такой же, как в примере 13. Вместо γ -бутиролактона берется такое же количество толуола, в остальном все компоненты и параметры реакции остаются такими же, как описано в примере 13. Получается 1322,5 г 38%-ного
50 раствора полиуретанмочевины с вязкостью 48000 мПа, который остается стабильным в течение 6 месяцев при комнатной температуре.

Пример 15: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона
Этот пример является сравнительным с примером 1 согласно изобретению.

Получение этого раствора полиуретанмочевины осуществляется, как описано в примере 1, причем были предприняты следующие изменения относительно примера 1:

- Вместо γ -бутиролактона берется такое же количество бутилацетата.
- Вместо 2 г н-бутиламина берется 6,5 г (3-аминопропил)-триэтоксисилана для

блокирования остаточного содержания NCO. Получается 38%-ный раствор полиуретанмочевины в бутилацетат/изопропанол/1-метоксипропанол-2 с вязкостью 32500 мПа при 22°C. Уже после 1 дня хранения при комнатной температуре наблюдается заметное помутнение раствора

Пример 16:

Данный пример описывает получение раствора полиуретанмочевины согласно изобретению. 183,8 г поликарбонатдиола со средним молярным весом 2000, полученного из диметилкарбоната и гександиола-1,6, смешиваются с 50,62 г 1-метоксипропил-2-ацетата, 3,9 г N-метилдиизопропаноламина и 57,3 г изофторондиизоцианата, и при 110°C смесь преобразуется до постоянного содержания NCO 3,9%. Смесь охлаждается до 50°C и разбавляется 255,2 г γ -бутиролактона и 333,5 г трет-бутанола. При комнатной температуре добавляется раствор 24,7 г 4,4'-диаминодициклогексилметана в 73,6 г трет-бутанола, 59,2 г 1-метоксипропил-2-ацетата и 46,6 г γ -бутиролактона. После окончательного получения молярного веса и достижения нужного диапазона вязкости добавляется 6 г бутаноноксима для блокирования имеющегося в остатке содержания NCO. Получается 1094,4 г 25,2%-ного раствора полиуретанмочевины в γ -бутиролактон/трет-бутанол/1-метоксипропил-2-ацетате с вязкостью 16000 мПа при 22°C.

Полученный раствор не имеет помутнений и в течение 6 месяцев стабилен к кристаллизации.

Пример 17:

Данный пример описывает получение раствора полиуретанмочевины согласно изобретению. 183,8 г поликарбонатдиола со средним молярным весом 2000, полученного из диметилкарбоната и гександиола-1,6, смешиваются с 50,6 г бутилацетата, 3,9 г N-метилдиизопропаноламина и 57,3 г изофторондиизоцианата, и при 110°C смесь преобразуется до постоянного содержания NCO 3,9%. Смесь охлаждается до 90°C и разбавляется 255,2 г γ -бутиролактона и 333,5 г трет-бутанола. При комнатной температуре добавляется раствор 25,7 г 4,4'-диаминодициклогексилметана в 71,3 г трет-бутанола, и 102,5 г 1-метоксипропил-2-ацетата. После окончательного получения молярного веса и достижения нужного диапазона вязкости добавляется 6 г бутаноноксима для блокирования имеющегося в остатке содержания NCO. Получается 1089,7 г 25,4%-ного раствора полиуретанмочевины в γ -бутиролактон/бутилацетат/трет-бутанол/1-метоксипропил-2-ацетате с вязкостью 17200 мПа при 22°C.

Полученный раствор не имеет помутнений и в течение 6 месяцев стабилен к кристаллизации.

Пример 18:

Данный пример описывает получение раствора полиуретанмочевины согласно изобретению. 183,8 г поликарбонатдиола со средним молярным весом 2000, полученного из диметилкарбоната и гександиола-1,6, смешиваются с 50,6 г γ -бутиролактона, 3,9 г N-метилдиизопропаноламина и 57,3 г изофторондиизоцианата, и при 110°C смесь преобразуется до постоянного содержания NCO 3,9%. Смесь охлаждается до 90°C и разбавляется 255,2 г γ -бутиролактона и 333,5 г трет-бутанола. При комнатной температуре добавляется раствор 25,6 г 4,4'-

диаминодициклогексилметана в 74,6 г трет-бутанола, и 107,3 г 1-метоксипропил-2-ацетата. После окончательного получения молярного веса и достижения нужного диапазона вязкости добавляется 5 г бутаноноксима для блокирования имеющегося в остатке содержания NCO. Получается 1096,8 г 25,1%-ного раствора

полиуретанмочевины в γ -бутиролактон/трет-бутанол/1-метоксипропил-2-ацетате с вязкостью 12800 мПа при 22°C.

Полученный раствор не имеет помутнений и в течение 6 месяцев стабилен к кристаллизации.

Пример 19:

Данный пример описывает получение полиуретанмочевины согласно изобретению в растворе. 183,8 г поликарбонатдиола со средним молярным весом 2000, полученного из диметилкарбоната и гександиола-1,6, смешиваются с 50,6 г бутилацетата, 3,9 г N-метилдиизопропаноламина и 57,3 г изофторондиизоцианата, и при 110°C смесь преобразуется до постоянного содержания NCO 3,9%. Смесь охлаждается до 90°C и разбавляется 255,2 г γ -бутиролактона и 333,5 г трет-бутанола. При комнатной температуре добавляется раствор 26,6 г 4,4'-диаминодициклогексилметана в 72,1 г трет-бутанола и 103,6 г 1-метоксипропил-2-ацетата. После окончательного получения молярного веса и достижения нужного диапазона вязкости добавляется 2 г 1-бутиламина для блокирования имеющегося в остатке содержания NCO. Получается 1090,6 г 25,1%-ного раствора полиуретанмочевины в γ -бутиролактон/бутилацетат/трет-бутанол/1-метоксипропил-2-ацетате с вязкостью 11000 мПа при 22°C.

Полученный раствор не имеет помутнений и в течение 6 месяцев стабилен к кристаллизации

Пример 20: Сравнительный пример (толуолсодержащий раствор)

Этот пример описывает получение раствора полиуретанмочевины с использованием толуола, но без применения γ -бутиролактона, в качестве сравнительного примера с примерами согласно изобретению 16, 17, 18 и 19.

Порядок действий такой же, как в примере 17. Вместо бутилацетата и γ -бутиролактона берется такое же количество толуола, в остальном все компоненты и параметры реакции остаются такими же, как описано в примере 17.

Получается 1089,7 г 25,4%-ного раствора полиуретанмочевины в толуол-трет-бутанол=10 метоксипропил-2-ацетате с вязкостью 14000 мПа при 22°C.

Пример 21: Сравнительный пример без использования толуола или γ -бутиролактона
Этот пример является сравнительным с примерами 16-19 согласно изобретению.

183,8 г поликарбонатдиола со средним молярным весом 2000, полученного из диметилкарбоната и гександиола-1,6, смешиваются с 50,6 г бутилацетата 3,9 г N-метилдиизопропаноламина и 57,3 г изофторондиизоцианата, и при 110°C смесь преобразуется до постоянного содержания NCO 3,9%. Смесь охлаждается до 90°C и разбавляется 255,2 г бутилацетатом и 333,5 г трет-бутанола. При комнатной температуре добавляется раствор 24,6 г 4,4'-диаминодициклогексилметана в 74,1 г трет-бутанола и 106,5 г 1-метоксипропил-2-ацетата. В процессе добавки растворов-удлинителей цепи наблюдается загустевание смеси. После окончательного получения молярного веса и достижения нужного диапазона вязкости добавляется 7 г бутаноноксима для блокирования имеющегося в остатке содержания NCO.

Получается 1096,4 г 25,2%-ного раствора полиуретанмочевины в бутилацетат/трет-бутанол/1-метоксипропил-2-ацетате с вязкостью 24000 мПа при 22°C.

Полученный раствор содержит гелевые частички и поэтому уже слегка замутнен.

После недели хранения при комнатной температуре наблюдается заметное увеличение помутнения.

Пример 22: Пример применения

Для сравнения свойств покрытия были приготовлены и испытаны пленки покрытия из растворов полиуретана согласно примеру 1, примеру 2 и сравнительному примеру 3 (продукт по состоянию техники с толуолом в качестве растворителя) с толщиной слоя 0,15 мм.

	Пример 1	Пример 2	Сравнительный пример 3 (толуолсодержащий)
Модуль 100%	6,2 МПа	6,1 МПа	6,2 МПа
Прочность на разрыв	51,3 МПа	60,2 МПа	44,0 МПа
Разрывное удлинение	630%	730%	630%
Прочность на разрыв после 2 недель гидролиза	47,0 МПа	62,7 МПа	58,3 МПа
Разрывное удлинение после 2 недель гидролиза	560%	580%	550%
Набухание объема в этилацетате	212%	238%	266%
Точка плавления	190°C	212°C	195°C

Эти результаты показывают, что растворы полиуретана согласно изобретению позволяют наносить покрытия, которые изготавливаются с применением не опасных в токсикологическом отношении органических растворителей.

Пример 23: Пример применения

Для сравнения свойств покрытия были приготовлены и испытаны пленки покрытия из растворов полиуретана согласно примеру 12 и сравнительному примеру 3 (продукт по состоянию техники с толуолом в качестве растворителя) с толщиной слоя 0,15 мм.

	Пример 12	Сравнительный пример 3 (толуолсодержащий)
Модуль 100%	2,8 МПа	6,2 МПа
Прочность на разрыв	40,0 МПа	44,0 МПа
Разрывное удлинение	860%	630%
Прочность на разрыв после 2 недель гидролиза	41,5 МПа	58,3 МПа
Разрывное удлинение после 2 недель гидролиза	780%	550%
Набухание объема в этилацетате	0%	0%
Точка плавления	185°C	195°C

Эти результаты показывают, что эти растворы полиуретана позволяют изготавливать покрытия с применением не опасных в токсикологическом отношении органических растворителей.

Пример 24: Пример применения

Для сравнения свойств покрытия были приготовлены и испытаны пленки покрытия из растворов полиуретана согласно примеру 16, примеру 17 и сравнительному примеру 18 (толуолсодержащий раствор) с толщиной слоя 0,15 мм.

	Пример 16	Пример 17	Сравнительный пример 18 (толуолсодержащий)
Модуль 100%	8,2 МПа	7,9 МПа	10,5 МПа
Прочность на разрыв	57,6 МПа	63,2 МПа	45,0 МПа
Разрывное удлинение	600%	700%	400%
Прочность на разрыв после 2 недель гидролиза	60,2 МПа	60,6 МПа	43,0 МПа
Разрывное удлинение после 2 недель гидролиза	540%	590%	380%

Набухание объема в этилацетате	152%	163%	180%
Точка плавления	210°C	208°C	185°C

Эти результаты показывают, что эти растворы полиуретана согласно изобретению позволяют изготавливать покрытия с применением не опасных в токсикологическом отношении органических растворителей.

Кроме того, заметно улучшены некоторые существенные в техническом отношении характеристики полученных покрытий.

Формула изобретения

1. Раствор практически несшитых термопластических полиуретанмочевин для покрытия субстратов, содержащий 15-60 вес.% растворенной полиуретанмочевины в смесях органических растворителей, содержащих 15-50 вес.% γ -бутиролактона и другие растворители, как низкомолекулярные спирты, сложные эфиры и кетоны.

2. Раствор по п.1, отличающийся тем, что содержит 20-40 вес.% растворенной полиуретанмочевины, а также 15-50 вес.% γ -бутиролактона в смеси с низкомолекулярными спиртами, при необходимости, с применением сложных эфиров и кетонов.

3. Раствор по п.1, отличающийся тем, что содержит 20-40 вес.% растворенной полиуретанмочевины, а также 15-50 вес.% γ -бутиролактона в смеси с низкомолекулярными спиртами, выбранными из группы, состоящей из этанола, н-пропанола, изопропанола и 1-метоксипропанола, при необходимости, с применением сложных эфиров и кетонов, выбранных из группы, состоящей из бутилацетата, ацетона, метилэтилкетона и метилизобутилкетона.

4. Растворы по любому из пп.1-3, отличающиеся тем, что содержащаяся полиуретанмочевина выполнена на основе:

а) линейных макродиолов, выбранных из группы, состоящей из простого полиэфира диола, сложного полиэфира диола или поликарбонатдиола с молекулярным весом между 600 и 4000, причем диол имеет среднюю функциональность 1,8-2,2, или из смеси названных макродиольных компонентов, или из смеси одного из названных макродиолов с низкомолекулярным алифатическим диолом с молярной массой 50-500;

б) 0,5-2,0 моля алифатического или циклоалифатического диамина или гидразина в качестве удлинителя цепи, в расчете на моль макродиола а), и

с) 1,5-3,0 моля алифатического, циклоалифатического или ароматического диизоцианата, в расчете на моль макродиола а).