3960/92

A KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

62617

56.522/SZE

Kivonat

Bevonóanyagok

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, DÜSSELDORF,
NÉMETORSZÁG

A bejelentés napja: 1991. 06. 06.
Elsőbbsége: 1990. 06. 15. /P 40 19 171.0/
NÉMETORSZÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP91/01052.
~~A nemzetközi közzététel száma: WO 91/19750~~

A találmány bevonóanyagra vonatkozik, amely vízes poliuretándiszperziókat tartalmaz, amelyeknek alapul szolgáló poliuretánok valamely legalább túlnyomóan polikaprolakton-diolokból álló poliolelegyből, valamely 1,5 feletti átlagos NCO-funkcióval rendelkező izocianátelegyből, ahol az NCO:OH arány 0,9:1 és 2,5:1 közötti tartományban van, egy vízes oldatban sóképzésre képes funkciós komponensből és kívánt esetben valamely lánchosszabbító szerből van felépítve.

Hath.

S.B. G. et K Bp-i Nemzetközi Ügyvédi és Szabadalmi Iroda

56.522/SZE

A KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

62617

NSzO/5

C08G 18/08

C08G 18/42

Bevonóanyagok

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, DÜSSELDORF, NÉMETORSZÁG

FELTALÁLÓK: HÖFER Rainer, DÜSSELDORF,
GRÜTZMACHER Roland, WÜLFRATH,
KAINDEL Gerhard, HILDEN,
NÉMETORSZÁG

A bejelentés napja: 1991. 06. 06.

Elsőbbsége: 1990. 06. 15. /P 40 19 171.0/
NÉMETORSZÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP91/01052.

A nemzetközi közzététel száma: WO 91/19750.

A találmány bevonóanyagokra vonatkozik. A találmány szerinti bevonóanyagok vízes poliuretándiszperziókat tartalmaznak, mimellett a poliuretándiszperzióknak alapul szolgáló poliuretánok olyan poliolelegyből vannak felépítve, amely legalább túlnyomóan polikaprolakton-diolokból áll.

A találmány kiterjed az ilyen bevonóanyag alkalmazására bevonatok és rétegek előállítására hajlékony alapanyagokon, előnyösen bőrön, bőrhelyettesítő anyagokon és/vagy hajlékony műanyagokon.

Vízes poliuretándiszperziókon alapuló bevonóanyagok már régóta ismertek. Rendszerint a poliuretándiszperzióknak alapul szolgáló poliuretánok előállítása polioloknak diizocianátokkal való poliaddíciója útján történik, mimellett a sóképzésre alkalmassá tett komponensek bekondenzálása a diszpergálhatóságára előnyösen hat. Lánchosszabbító szerek, így diaminok, jelenléte esetén poliuretán-karbamid-diszperziók keletkeznek, amelyek ugyancsak alkalmazásra kerülnek bevonóanyagokként.

A 148 970. számú európai szabadalmi leírásból ismertté váltak poliuterán-karbamidok vízes diszperziói, amelyek többek között bevonó és impregnáló szerekként alkalmazhatók minden fajta alap számára, továbbá kötőanyagokként használhatók színezékekben és segédanyagokként a papíriparban. A diszperzióknak alapul szolgáló poliuretán-karbamidok belső emulgeátorként tartalmaznak beépített anionos csoportokat, valamint illékony és nem-illékony kationokból álló elegyet ellenionokként. Az illékony kationok részvétele által fokozható a víz hatására történő duzzadással szembeni ellenállás, a nem-illékony kationok jelentéte javítja a filmek hidrolizissel szembeni ellenállását.

A 26 24 442. számú német nyilvánosságrahozatali iratból is ismertek olyan poliuretán-karbamid-diszperziók, amelyek egy végkondenzált emulgeátort tartalmaznak. Az ott leírt vízes poliuretán-karbamid-diszperziók a 36 25 605. számú német nyilvánosságrahozatali iratban leírtak szerint vízes pigmentkészítmények előállítására használhatók, amelyek vízes és adott esetben alkoholos mély-, flexo- és szitanyomószínezékek számára alkalmazhatók.

A 37 02 615. számú német nyilvánosságrahozatali íratban vízes poliuretándiszperzió bázisú bevonó- és appretanyagok vannak leírva. A poliuretándiszperzióknak alapul szolgáló poliuretánok poliészter-poliolokból és adott esetben poliéter-poliolokból, valamint kényszerüen jelenlévő, legkevesebb 3 funkciós hidroxicsoporttal rendelkező, oleokémiai poliolokból álló poliolelegy együtt történő alkalmazása közben állíthatók elő. Az ezekkel a poliuretándiszperziókkal bevont és appretált bőrök vagy bőrhelyettesítő anyagok tulajdonságaikban megfelelnek minden követelménynek a strapabírás, a merevség, a nedves és száraz dörzsállóság és a zártság, valamint a fény vonatkozásában. Ezenkivül ezek az anyagok jó valódiságí értékeket mutatnak anélkül, hogy toxilológiailag kellemetlen aziridinek alkalmazása szükséges lenne a térhálósításhoz, és ezáltal különösen alkalmasak záróbevonatként.

Jóllehet a fent leírt, poliuretándiszperziókon alapuló, bevonóanyagok tulajdonságaikban javultak, a legutóbbi ideig azonban, például a bőriparban a bőrök appretálásánál, a poliuretánokat szívesebben alkalmazzák szerves oldatokból a bőrön és a bőrhelyettesítő anyagokon. Nyomószínezékeknél is az oldószertartalmú

színezékek használata még jóval nagyobb olyan vízes oldatokhoz viszonyítva, amelyekben a víz az egyedüli vagy az alkoholok mellett a legfontosabb folyadékkomponens.

Igy tehát a szakmabelieknek továbbra is az a kívánsága, hogy a vízes poliuretándiszperziókon alapuló bevonóanyagok tulajdonságai megjavításra kerüljenek az anyag tapadása, keménysége, víz- és alkoholállósága, száradási tulajdonságai és nedvesíthetősége tekintetében annak érdekében, hogy olyan mértékben alkalmazhatóak legyenek, mint az oldószertartalmú poliuretán-rendszerek.

A leírásban, a példákban és az igénypontokban a részek, százalékok és az arányok tömegrészekre, tömegszázalékokra és tömegarányokra vonatkoznak, amennyiben másként nem adjuk meg.

A találmány kidolgozásával az volt a célunk, hogy olyan vízes, poliuretán alapú bevonóanyagot készítsünk, amely alkoholállóság, tapadás és az előzőekben említett más tulajdonságok tekintetében felülmúlja az eddigieket.

A találmány tárgya valamely bevonóanyag hajlékony anyagok számára, amely vízes poliuretándiszperziókat tartalmaz, amelyre jellemző az, hogy a poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretán valamely legalább túlnyomóan polikaprolakton-diolokból álló poliolelegyből, valamely 1,5 feletti átlagos NCO-funkcióval rendelkező izocianátelegyből, ahol az NCO:OH arány 0,9:1 és 2,5:1 közötti tartományban van, egy vízes oldatban sóképzésre képes funkciós komponensből és kívánt esetben valamely lánchosszabbító szerből van felépítve.

A találmány szerint alkalmazott poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretánok valamely részben vagy egészben polikap-

rolakton-diolokból álló poliolelegyen alapulnak. A 26 24 442. számú német nyilvánosságrahozatali íratban, valamint a 148 970. számú európai szabadalmi leírásban annak tág formájában a poliészter-poliolok csoportjánál polikaprolaktonokról is említés történik. Nincs azonban semmiféle utalás arra, hogy pontosan polikaprolakton-diolok képviselik az alkalmas bázist a poliuretán-diszperziók számára a bevonóanyagokhoz. Ezenkívül a 26 24 442. számú német nyilvánosságrahozatali iratban polikaprolaktonon a legkülönbözőbb termékeket értik, amelyeket akkor kapnak, amikor valamely ciklusos laktont, például G-kaprolaktont, poliollal, így savat tartalmazó poliollal, vagy hidroxisavval reagáltatnak. A hidroxisavakkal végzett reakciók azonban olyan gyürűfelnyitásból származó termékek, amelyek csak egy szabad hidroxicsoporttal rendelkeznek. Ezek azonban nem alkalmasak a találmány szerinti célra. Ezenkivül állandóan csak egyfajta polikaprolaktont nevez-nek meg és a polikaprolaktonok elegyeiről, mint polikaprolakton-komponensekről nem tesznek említést.

A találmány szerint alkalmazott polikaprolakton-diolokon itt poliészter-diolokat értünk, amelyek G-kaprolakton gyürünyitással való polimerizálása útján alakíthatók ki és mindkét végükön egy-egy hidroxicsoportot tartalmaznak. Ilyen termékek például nagyiparilag előállíthatók az úgynevezett interox-eljárással Lewis-savak vagy szerves savak vagy alkil-ón-vegyületek vagy alkil-titán-vegyületek, mint katalizátorok jelenlétében 20 C^{o} és körülbelül 150 C^{o} közötti hőmérsékleteken. Az eszerint az eljárás szerint előállított polikaprolakton-diolok a találmány keretében nagyon szük molekulatömeg-eloszlásuk alapján előnyösek.

A találmány szerinti polikaprolakton-diolokat G-kaprolakton alifás és/vagy aromás diolokkal való gyürünyító polimerizálásával állítjuk elő. Alifás diolokként telített vagy telítetlen, egyenes és elágazó láncú diolok, így etilén-glikol, butándiol-1,3, buténdiol és neopentil-glikol egyaránt alkalmasak. A találmány szerinti célra a polikaprolakton-diolok molekulatömege és a hidroxiszáma különös szerepet játszanak. A gyürünyító polimerizálásnál a dioloknak a G-kaprolaktonokhoz viszonyított alkalmazott tömegarányai által ismert módon irányítható az oligomerizálás mértéke és ezzel a molekulatömege, valamint a polikaprolakton-diolok hidroxiszáma. Az alkalmas polikaprolaktonok molekulatömege 230 és 10000 között, előnyösen 1000 és 5000 között van, míg a hidroxiszáma 15 és 540 között, előnyösen 25 és 140 között, mozog. Különösen előnyösek olyan különböző polikaprolakton-diolok elegyei, amelyeknek a molekulatömege a megadott határokon belül különböznek. Ezek közül különösen előnyösek olyan elegyek, amelyek két különböző polikaprolakton-diolból állnak, amelyekben az egyiknek, az A-diolnak, a molekulatömege 500 - 2500, előnyösen 1500 - - 2250, tartományban van és a hidroxiszáma 40 és 225, előnyösen 45 és 75 között változik, míg a másiknak, a B-diolnak, a molekulatömege 2500 - 6000, előnyösen 2750 - 4000 tartományban mozog, a hidroxiszáma pedig 15 és 55, előnyösen 25 és 45 között van. Különösen alkalmasak az A-diolnak és a B-diolnak az olyan elegyei, amelyeknél az A:B tömegarány 1:10 - 10:1, előnyösen 2:7-7:2, különösen pedig 3:1 - 1:3 tartományban van. A fent leírt polikaprolakton-diol-elegyek együtt történő alkalmazása esetén olyan bevonóanyagokat kapunk, amelyek kitünő tulajdonságokkal rendel-

keznek, mindenek előtt a bevonatok keménységét illetően.

A találmány szerint alkalmazott poliuretándiszperzióknak alapul szolgáló poliuretánok olyan poliolelegyen alapulnak, amely a poliolelegyre számítva 60 %-ig, előnyösen 85 %-ig és különösen egészen telített polikaprolakton-diolokból áll. A poliolelegy továbbá, a poliolelegyre vonatkoztatva, tartalmazhat 40 %-ig és előnyösen 15 %-ig, terjedő mennyiségben más, szokásos poliolokat, így poliéter-poliolokat, politetrahidrofuránt és/vagy poliészter-poliolokat, általában 2, legfeljebb pedig 4 hidroxicsoporttal. Általában érvényes az, hogy az együtt alkalmazásra kerülő más poliolok lényegében egyenesláncúak és ezeknek a molekulatömege 300 és és 20000, előnyösen 500 és 6000 között mozog. Poliéter-poliolok például az etilénoxid, propilénoxid, butilénoxid polimerizációs termékei, valamint ezek keverék- vagy ráoltásos polimerizációs termékei, továbbá többértékü alkoholoknak vagy ezek elegyeinek a kondenzációs termékei, ezenkivül többértékü alkoholok, aminok, poliaminok és aminoalkoholok alkoxilezése útján kapott poliéter-poliolok lehetnek. A fent nevezett feltételek figyelembe vétele mellett a poliolok számára alkalmazhatók többértékü, telített és telítetlen karbonsavakból, illetve ezek anhidridjeiből és többértékü telített és telítetlen alkoholokból, aminoalkoholokból, diaminokból, poliaminokból és ezek elegyeiből előállított poliészterek, poliészteramidok és poliamidok is, mint további polikomponensek, továbbá politereftalátok vagy polikarbonátok. A poliuretánok felépítéséhez polikomponensekként nagyobb molekulájú polimerizátumok vagy kondenzátumok, így például poliéterek, poliacetálok, polioxi-metilének, együtt szintén felhasználhatók. A talál-

mány értelmében előnyösen a poliuterándiszperzióknak alapul szolgáló poliuretánok felépíthetők olyan poliolelegyekből, amelyek kizárólag polikaprolakton-diolokból tevődnek össze. Ezek különösen a már leírt polikaprolakton-diol-elegyekből állnak, amelyek a fent már megadott molekulatömegekkel, hidroxiszámokkal rendelkező A és B kaprolakton-diolokat a megadott A és B tömegarányban tartalmazzák.

A találmány szerint alkalmazott poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretánok olyan izocianátelegyeken alapulnak, amelyek 1,5 feletti átlagos NCO-funkcionalitással, előnyösen 2 - 3 átlagos funkcialitással rendelkeznek. Izocianátokként valamennyi monofunkciós izocianát, diizocianát és többfunkciós izocianát önmagában vagy elegyben alkalmas mindaddig, ameddig az átlagos NCO-funkcionalitás a fent megnevezett feltételt teljesíti. Előnyösen aromás és alifás diizocianátok alkalmasak, így az 1,5-naftilén-diizocianát, 4,4'-difenil-metán-diizocianát, 4,4'-difenil-dimetil-metán-diizocianát, a di- és tetraalkil-difenil-metán-diizocianát, a 4,4'-dibenzil-diizocianát, az 1,3-fenilén-diizocianát, az 1,4-fenilén-diizocianát, a toluilén-diizocianát izomerjei, adott esetben elegyben, az 1-metil-2,4-diizocianáto-ciklohexán, az 1,6-diizocianáto-2,2,4-trimetil-hexán, az 1,6-diizocianáto-2,4,4-trimetil-hexán, az 1-izocianátometil-3-izocianáto-1,5,5-trimetil-ciklohexán, a klórozott és brómozott diizocianátok, a foszfortartalmú diizocianátok, a 4,4'-diizocianátofenil-perfluor-etán, a tetrametoxi-bután-1,4-diizocianát, a bután-1,4-diizocianát, a hexán-1,6-diizocianát, a diciklohexil-metán-diizocianát, a ciklohexán-1,4-diizocianát, az etilén-di-

izocianát, a ftálsav-bisz-izocianáto-etilészter, továbbá a poliizocianátok reakcióképes halogénatomokkal, így az 1-klór-metil--fenil-2,4-diizocianát, az 1-bróm-metil-fenil-2,6-diizocianát és a 3,3-bisz-klór-metil-éter-4,4'-difenil-diizocianát. Kéntartalmú poliizocianátokat például 2 mól hexametilén-diizocianátnak 1 mól tiodiglikollal vagy dihidroxi-dihexil-szulfiddal való reakciója útján kapunk. További fontos diizocianátok a trimetil--hexametilén-diizocianát, az 1,4-diizocianátobután, az 1,2-diizocianátododekán, a tetrametil-xilol-diizocianát és a dimer--zsírsav-diizocianát. Előnyösek az alifás diizocianátok. Ezek közül ismét a ciklusos vagy az elágazó láncú alifás diizocianátok, így az izoforon-diizocianát, valamint a már említett hexán--1,6-diizocianát, valamint a diciklohexil-metán-diizocianát különösen jól használhatók.

A találmány szerint alkalmazott poliuretándiszperzióknak alapul szolgáló poliuretánok rendelkeznek továbbá fontos alkotórészként valamely vízes oldatban sóképzésre képes funkciós csoporttal, amely egyfajta belső emulgeátorként működik. Ilyen - valamely vízes oldatban sóképzésre képes - sóképző csoportként karbonsavak és/vagy szulfonsavak dihidroxivegyületeit alkalmazzuk. Ezeket a vegyületeket mint ilyeneket használjuk vagy in situ állítjuk elő azokat. Annak érdekében, hogy ionizálható karbonsavcsoportokat hordozó vegyületeket vigyünk be a poliuretánba, a poliolokhoz dihidroxi-karbonsavakat kell hozzáadni. Előnyös dihidroxi-karbonsavak a 2,2-dihidroxi-karbonsavak és ezek közül is a dimetilol--propionsav.

A találmány szerint alkalmazott poliuretándiszperziókban a

polimerek sóformában vannak jelen. Az előnyös karbonsavakkal módosított polimereknél ellenionokként alkálifémsók, ammónium-hidroxid vagy aminok, így primer, szekunder vagy tercier aminok, jönnek számításba. A sóképzésre képes csoportokat az ellenionok részben vagy teljesen semlegesíthetik. Lehetséges a semlegesítő szer feleslegben való alkalmazása is.

Kívánt esetben speciális lánchosszabbító szereket alkalmazhatunk, amelyek legalább egy bázikus nitrogénatommal rendelkeznek. Ilyenek például a mono-, bisz- vagy polialkilezett alifás, cikloalifás, aromás vagy a heterociklusos primer aminok. Előnyösen csupán kis mennyiségben, különösen pedig egyáltalán nem használunk lánchosszabbító szereket.

A találmány szerinti célra különösen alkalmas poliuretánok előállítására a poliolelegyeket az izocianáteleggyel 0,9: - 2,5:1 NCO:OH arányban, előnyösen pedig majdnem mólegyenértékarányban, illetve kis izocianátfelesleg használata mellett, polimerizáljuk. Víztisztaságú poliuretándiszperziók készítés céljából célszerüen a sóképzésre képes komponenst dimetilol-propionsavként számolva 1 - 30 %, előnyösen 2 - 20 %, különösen pedig 10 - 18 %, mennyiségben alkalmazzuk a poliolra vonatkoztatva. Az átlátszóság a semlegesítés mértékétől függ. Emellett a szakemben néhány előkísérlettel könnyen megállapíthatja, hogy milyen mennyiségü semlegesítő szerrel érhető el megfelelő mértékü átlátszóság. Általában a lehető legkevesebbet célszerü alkalmazni ezekből az anyagokból, mert különben a bevonófilm vízállósága azoktól kárt szenvedhet.

A poliuretándiszperziók ismert eljárásokkal állíthatók elő,

így például az eceton-eljárással /D. Dieterich, Angewandte Molekulare Chemie, 98, 133 /1981/_7, valamint a DE 15 95 602. számú német szabadalmi leírásban ismertetett eljárással. Uj eljárásokat sorolnak fel a DE 36 03 996. számú német szabadalmi leírás technika állásának az ismertetésénél poliuretándiszperziók előállítására. A poliuretándiszperziók előnyösen az úgynevezett egyedényes vagy kétedényes eljárással állíthatók elő. Az egyedényes eljárás szerint a poliolelegyet a sóképzésre képes komponensekkel valamely közömbös oldószerben melegítés közben előoldjuk. Ezután az oldathoz az izocianátelegyet további közömbös oldószer jelenlétében hozzáadjuk és körülbelül 50 C^{o}-tól körülbelül 120 C^{o}-ig terjedő hőmérsékleten egy órától 6 óráig terjedő időtartamon belül polimerizáljuk. Végül olyan erős bázist adunk az elegyhez, amely alkalmas a sóképzésre képes csoportok ionizálására. Végül vízet adunk az elegyhez a szakterületen szokásos reakciókörülmények között. Erős keverés fokozza a poliuretánoknak vízben való diszpergálhatóságát. A kétedényes eljárás szerint a poliolelegynek az izocianáteleggyel való reakciója szokásos módon megy végbe. Ehhez az előzőleg leírt módon előállított poliuretán-előpolimert egy vízzel töltött második edénybe visszük be és csak ezt követően adjuk hozzá a semlegesítő szert és adott esetben a láncHosszabbító anyagot.

A találmány szerint alkalmazott poliuretándiszperzióknak 25 % felett, előnyösen 30 % és 60 % között, különösen pedig 35 % és 55 % között van a szilárdanyagtartalma a vízes poliuretándiszperzióra számítva. Ezeknek a viszkozitása 0,01 - 150 poise, előnyösen 0,1 - 10 poise, tartományban változik, a poliuretán átlagos rézsecs-

nagysága pedig 40 nm-től 400 nm-ig, előnyösen 100 nm-től 300 nm-ig és különösen 125 nm-től 250 nm-ig terjedő tartományban mozog.

A találmány szerinti bevonóanyagok a fent leírt vízes poliuretándiszperziókat 5 - 80 %, előnyösen 20 - 75 % és különösen 50 - 70 %, mennyiségben tartalmazzák a bevonóanyag össztömegére vonatkoztatva. További alkotóanyagokként a bevonóanyagok tartalmaznak vízet, előnyösen ionmentesített vízet, 2 - 80 %, főként 10 - 70 %, mennyiségben, valamint vízzel elegyíthető szerves oldószert 0 - 50 %, előnyösen 0 - 30 % mennyiségben. Vízzel elegyíthető szerves oldószerekként elsősorban 1 - 4 szénatomos 1-értékü alifás alkoholok, így metanol, etanol, n- és izopropanol, valamint izobutanolok vagy ezek elegyei jönnek számításba. A találmány szerinti bevonóanyagok tartalmazhatnak továbbá - alkalmazási céljaiknak megfelelően - egyéb adalékanyagokat, így pigmenteket, nedvesítő- és tartósítószereket, ülepítőanyagokat és hasonlókat 0 - 80 % mennyiségben. Abban az esetben, ha a találmány szerinti bevonóanyagok bevonó- és appretszerekként kerülnek felhasználásra bőrök és bőrhelyettesítő anyagok számára, akkor ajánlatos a vízes poliuretándiszperziókhoz hozzákeverni a szokásos adalékokat, így akrilsavnak és akrilsavészтereknek sztirollal, akrilamiddal, akrilnitrillel, vinilacetáttal, valamint vinilészterrel általában és/vagy különösen viniléterekkel alkotott homo- és kopolimerizátumait /egyszerüen poliakrilátokat/, kolloid kazeint, természetes vagy szintetikus viaszok, illetve viaszészterek, habzásgátlók és pigmentkészítmények vízes emulzióival módosított szilikonokat.

A bevonó- és appretanyagok előnye bőrök számára a találmány szerinti bevonóanyagoknak megfelelően abban van, hogy különösen jó valódiságí értékeket érünk el anélkül, hogy például toxikológiai szempontból kedvezőtlen aziridineket vagy technikailag költséges besugárzó berendezéseket kellene használnunk a térhálósításhoz. Ezek a bevonóanyagok kiválóan alkalmasak az alapozásra, különösen pedig záróbevonatként /top coat/, ezenkivül a velük bevont bőrök nagy mértékben megjavult értékeket mutatnak nedves dörzsállósági vizsgálatnál.

Abban az esetben, ha a találmány szerinti bevonóanyagokhoz szeves pigmenteket, így azopigmenteket, azametineket és azaporfinokat, kinakridinokat, flavantron-, antranon- és piretronanyagokat vagy szervetlen pigmenteket, így fehér- és tarkapigmenteket vagy keverékoxipigmenteket, illetve töltőpigmenteket keverünk, továbbá kormot adunk, akkor kiváló vízes és/vagy vízes-alkoholos mély-, flexo- vagy szitanyomószínezékeket állíthatunk elő hajlékony, így rugalmas műanyagokon. Ilyen nyomószínezékek a leírt pigmenteket 0,5 - 80 %, előnyösen 1 - 70 % és különösen 2 - 60 % mennyiségben tartalmazzák a nyomószínezékre számítva. Ennél az alkalmazásnál is célszerü egyes, a bőrbevonásnál említett adalékokat, így poliakrilátokat és/vagy viaszemulziókat együtt alkalmazni.

Összességében a találmány szerinti bevonóanyagok azzal tünnek ki, hogy nagy mértékben képesek diszpergálni a pigmenteket, valamint jó a pigmentelviselő képességük. A találmány szerinti bevonóanyagok szokásos módon történő felvitele útján olyan filmeket kapunk, amelyeknek az eddigieknél jobb a filképző képessé-

gük /száradásuk/, nagy mértékü a filmek keménysége, nagy fokú a hajlékonyságuk, a tapadásuk, az alkoholállóságuk, a dörzsállóságuk és a kihajlási rugalmasságuk.

A találmány szerinti bevonóanyagok előállítása a szokásos módon történik. Abban az esetben, ha az előállítást az alkalmazott pigmentek szemcsekeménységének figyelembevétele mellett végezzük, akkor például keverőszerkezetek, oldóalkalmatosságok, rotor-sztatot-malmok, golyósmalmok, keverő golyósmalmok segítségével és gyorkeverőkben vitelezzük ki.

A találmány tárgy továbbá a bevonóanyag alkalmazása bevonatok és bevonókeverékek előállítására tetszés szerinti hajlékony anyagokon, előnyösen bőrön, bőrhelyettesítő anyagokon és/vagy hajlékony müanyagokon, így lágy-PVC-n, poliolefineken és hasonlókon. Ahogy már az előzőekben leírtuk, a bevonóanyagok alkalmazásuk célja szerint a vízes poliuretándiszperziók, a víz és adott esetben az oldószerek mellett, további adalékanyagokat tartalmazhatnak. A találmány szerinti bevonóanyagok alkalmazása esetén a kapott bevonatok javított tapadási tulajdonságokkal, kedvezőbb pigmentfelvevő képességgel, valamint nagyobb alkoholállósággal rendelkeznek, amelyeket a már leírt tulajdonságok közül ki kell emelnünk.

A találmányt a következőkben kiviteli példákon is bemutatjuk.

1. előállítási előírás

Valamely polimerizáló üstben, amelyet keverővel, fütő- és hütőköpennyel, valamint visszafolyató hütővel szereltünk fel, a

poliolokat felolvasztjuk nitrogéngáz légkörben. Az olvadékhoz keverés közben egymásután hozzáadjuk az ionok képzésére képes komponenseket, így a dimetilol-propionsavat, a hozzáadott közömbös oldószer háromnegyedét, például az N-metil-2-pirrolidont. Az elegyhez ezt követően 50 C^{o} és 70 C^{o} közötti hőmérsékleten hozzáadjuk az izocianátelegyet, majd a hőmérsékletet 80 C^{o} és 90 C^{o} közé emeljük. Ezután 5,5 % alatti mennyiségben szabad NCO-t vezetünk be, mimellett ügylnünk kell arra, hogy a választott titrálási módszernél /dibutilamin-oldat/ ezalatt az érték alatt fenntartsunk a dimetil-propionsav semlegesítésére szolgáló dibutil-amin-oldat felhasználást is. A polimerelegyet 4 - 5 óra elteltével 60 C^{o}-ra hütjük és semlegesítjük például N-metil-morfolinnal. Mintegy 30 perc elteltével végül vízet adunk a polimerelegyhez.

1. példa

Az 1. előállítási előírásnak megfelelő módon vízes poliuretándiszperziót állítunk elő a következő anyagokból:

	Tömegrész
polikaprolakton-diol, móltömeg körülbelül 2000 OHZ körülbelül 55 /Capa 222/	13,54
polikaprolakton-diol, móltömeg körülbelül 3000 OHZ körülbelül 40 /Capa 231/	4,51
dimetilol-propionsav	3,2
N-metil-2-pirrolidon	8,97

	Tömegrész
izoforon-diizocianát	13,49
N-metil-morfolin	2,41
víz, ionmentesített	52,91

2. előállítási előírás

Az 1. előállítási eljárás szerinti semlegesített előpolimert folytonos keverés közben lehetőleg gyorsan hozzáadjuk az 1. példában megnevezett vízmennyiséghez. Először a diszperziókat körülbelül 1 1/2 óra hosszat közepes fordulatszámmal keverjük, ezt követően a hőmérsékletet kürülbelül 60 - 70 C^{o}-ra emeljük és további 3 óra hosszat keverjük a diszperziót kisebb fordulatszámmal. Ezután a diszperziót 40 C^{o} alá hütjük és 10 %-os ammónium-hidroxidot adunk hozzá /mintegy 0,67 részt az 1. példára számítva/.

Alkalmazási példák

2. példa

Bútorbőr/kéreg/ appretálása

Alapozás:

100 rész vízes pigmentpreparátumot 150 rész 1. példa szerinti poliuretándiszperzióval összekeverünk. Az elegyhez hozzáadunk 60 rész viaszdiszperziót, 20 rész vízes fénytelenítő segéd-

anyagot, valamint 350 rész vízet. A flottát 3-szor 4-szer rápermetezzük a felületre. A dörzsállóságot a DIN 53339 szabvány szerint vizsgáljuk úgy, hogy 1000 dörzsölést végzünk száraz filcen és 300 dörzsölést hajtunk végre nedves filcen. Eredményként nem találtunk károsodást egyik esetben sem. Tartós hajlítószilárdságvizsgálatnál Bally-flexométerben /Din 53351/ 100 000 száraz kihajlításnál és 20 000 nedves kihajlításnál egyik esetben sem mutatkozott károsodás.

2. alkalmazási példa

Nyomófesték előállítása

60 rész 1. példa szerinti poliuretándiszperziót, amelynek a szilárdanyagtartalma körülbelül 35 % a poliuretándiszperzióra számítva, 20 rész vízzel, 15 rész izopropanollal, valamint 3 rész pigmentkészítménnyel, amelyet szokásos módon állítottunk elő, összekeverünk. A nyomófesték szita-, mély- és flexonyomásra egyaránt alkalmas és gyors rászáradást, valamint kitünő tapadást mutat.

3 - 12. alkalmazási példa

/3 - 6. alkalmazási példa: a találmány szerint/

/7 - 12. alkalmazási példa: összehasonlító példa/

A 2. előállítási előírás szerint készítjuk a diszperziót és abból ezt követően a nyomófestékeket , ahogy a 2. alkalmazási példa esetében.

Példaszám	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
poliol 1	13,54	13,0	18,99	-	-	-	-	-	-	-
poliol 2	4,51	4,44	-	26,19	-	-	-	-	-	-
poliol 3	-	-	-	-	18,73	-	-	-	-	-
poliol 4	-	-	-	-	-	17,75	-	-	-	-
poliol 5	-	-	-	-	-	-	16,2	-	-	-
poliol 6	-	-	-	-	-	-	-	22,47	-	-
poliol 7	-	-	-	-	0,33	-	-	-	29,07	21,76
poliol 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,87
poliol 9	3,2	3,15	2,89	2,63	3,0	2,84	3,15	2,91	2,18	1,78
poliol 10	-	-	-	-	3,17	-	-	-	-	-
N-metil-2-pirrolidon	8,97	8,83	8,08	7,36	4,51	7,95	8,81	8,10	3,02	2,81
gyökbefogó	0,30	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-
izoforon-diizocianát	13,49	-	11,02	10,04	14,67	12,6	-	-	9,51	8,94
Desmodur W /diciklohexil-metán-4,4-di-izocianát/	-	15,8	-	-	-	-	15,75	14,57	-	-

Példaszám	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
N-metil-morfolin	2,41	2,38	2,89	2,63	2,72	3,5	2,37	2,19	1,76	2,13
víz, ionmentesített	52,91	51,77	56,13	51,15	52,87	55,36	53,73	49,76	54,46	59,71

poliol 1 — polikaprolakton-diol
móltömeg: 2000
OHZ: 56

poliol 2 — polikaprolakton-diol
móltömeg: 3000
OHZ: 37

poliol 3 — poliészter-poliol, amely adipinsavból és dietilén-glikolból van felépítve
OHZ: 60

poliol 4 — poliészter-poliol, amely adipinsavból, dietilén-glikolból, hexándiol-1,6-ból és neopentil-glikolból van felépítve

poliol 5 — polipropilén-glikol
OHZ: 56

poliol 6 — polipropilén-glikol
OHZ: 38

poliol 7 — poliéter-poliol valamely természetes glicerin-alapon
móltömeg: 5500
OHZ: 30

poliol 8 — olajkémiai poliol
móltömeg: 1000
OHZ: 160

poliol 9 dimetilol-propionsav

poliol 10 olajkémiai poliol
móltömeg: 750
OHZ: 220

Alkoholállósági vizsgálat

Nyomófestékeket viszünk rá festéklevonó /rakli/ segítségével 100 /um rétegvastagságban lágy-PVC-fóliára, utána 1 percig szárítjuk 90 C°-on és a felület egy részére szobahőmérsékletre történő lehülés után ráviszünk etanol/víz-eleggyel /60/40 rész/ átitatott vattacsomót /a vattacsomót óraüveggel befedjük azért, hogy a kiszáradást megakadályozzuk/.

A vattacsomóval befedett felületeket 10 - 240 perc eltéltével szemrevételezéssel kiértékeljük.

Kiértékelés szemrevételezéssel:

	A felület kinézése az idő előrehaladtával /percekben/					
Példa-szám	10	30	60	120	180	240
3	5	5	4	4	4	3
4	5	5	4	4	4	4
5	5	5	4	3	3	2
6	5	4	4	3	3	2

A felület kinézése az idő előrehaladtával /percekben/

Példa-szám	10	30	60	120	150	240
7	3	2	1			
8	3	2	1			
9	3	2	1			
10	3	2	1			
11	3	2	1			
12	3	2	1			

5 pont: nincs változás = nagyon jó

4 pont: a felület gyengén megtámadva = jó

3 pont: felületi hiba = kielégítő

2 pont: a felület erősen megtámadva = hiányos

1 pont: teljes felületpusztulás = nem megfelelő

Szabadalmi igénypontok

1. Vízes poliuretándiszperziót tartalmazó bevonóanyag hajlékony anyagok számára, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretánok különböző molekulatömegü polikaprolakton-blokkokat tartalmaznak.

2. Az 1. igénypont szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretánok valamely legalább túlnyomóan polikaprolakton-diolokból álló poliolelegyből, valamely 1,5 feletti átlagos NCO-funkcióval rendelkező izocianátelegyből, ahol az NCO:OH arány 0,9:1 és 2,5:1 közötti tartományban van, egy vízes oldatban sóképzésre képes funkciós komponensből és kívánt esetben valamely lánchosszabbító szerből vannak felépítve.

3. A 2. igénypont szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperzióknak alapul szolgáló poliuretánok olyan poliolelegyből vannak felépítve, amely 60 - 100 % mennyiségben polikaprolakton-diolokból és 0 - 40 % mennyiségben poliéter-poliolból, politetrahidrofuránból és/vagy poliészter-poliolból, átlagban 2 és legfeljebb 4 OH-csoporttal, áll.

4. A 2. vagy 3. igénypont szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperzióknak alapul szolgáló poliuretánok olyan poliolelegyből vannak felépítve, amely 85 - 100 %-ig

terjedő mennyiségben, előnyösen teljesen polikaprolakton-diolokból áll.

5. A 2 - 4. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretánok olyan polikaprolakton-diolokból vannak felépítve, amelyeknek a molekulatömege 230 - 10000 és a hidroxiszáma 15 - 540 tartományban van.

6. A 2 - 5. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretánok két különböző polikaprolakton-diolból vannak felépítve, egy A polikaprolakton-diolból, amelynek a molekulatömege 500 - 2500 és a hidroxiszáma 40 - 225 tartományban van és egy B kaprolakton-diolból, amelynek a molekulatömege 2500-tól 6000-ig, a hidroxiszáma pedig 15-től 55-ig terjedő tartományban mozog.

7. Az 1 - 6. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretánok alifás és/vagy aromás izocianátok, diizocianátok és többfunkciós izocianátok elegyéből vannak felépítve, amelyek átlagos NCO-funkcionalitása 1,5 felett és előnyösen 2 és 3 között van.

8. Az 1 - 7. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperziónak alapul szolgá-

ló poliuretánok elágazó láncú vagy cikloalifás diizocianátokból, előnyösen izoforon-diizocianátból, hexán-1,6-diizocianátból és/vagy diciklohexil-metán-diizocianátból, vannak felépítve.

9. Az 1 - 8. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretánok vízes oldatban sóképzésre képes komponenseket tartalmaznak, amelyek a dihidroxi-karbonsavak vagy a dihidroxi--szulfonsavak csoportjából kerülnek ki bekondenzálva, adott esetben alkálisók, ammóniumsók vagy primer, szekunder vagy tercier amindók formájában.

10. Az 1 - 9. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperziónak alapul szolgáló poliuretánok lánchosszabbító szerekként, izocianátcsoportokkal szemben reaktiv diaminokat tartalmazhatnak előnyösen kis mennyiségekben.

11. Az 1 - 10. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperziók szilárdanyagtartalma 30 - 60 %, előnyösen 35 - 55 % tartományban van.

12. Az 1 - 11. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a bevonóanyag a poliuretándiszperziókat 5 - 80 %, előnyösen 20 - 75 % , különösen pedig 50 - 70 % mennyiségben tartalmazza.

13. Az 1 - 12. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy az a poliuretándiszperzió mellett 2 - 80 % mennyiségben vízet, 0 - 50 % mennyiségben vízzel elegyíthető szerves oldószert, valamint további szokásos segédanyagokat, így pigmenteket, térhálósító és tartósító szereket és/vagy ülepítő anyagokat 0 - 80 % mennsiségben tartalmaz.

14. Az 1 - 13. igénypontok bármelyike szerinti bevonóanyag alkalmazása bevonatok és bevonórétegek előállítására hajlékony anyagokon, előnyösen bőrön, bőrhelyettesítő anyagokon és hajlékony müanyagokon.

15. A 10. igénypont szerinti bevonóanyag, azzal jellemezve, hogy a poliuretándiszperzióknak alapul szolgáló poliuretánok lánchosszabbító anyagot nem tartalmaznak.

rajz nélkül
Hatházi

A meghatalmazott:

ifj. Szentpéteri Ádám
szabadalmi ügyvivő
az S.B.C. & K. Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Irodaház tagja
H-1054 Budapest, Dalszínház u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664