



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 221 832** <sup>(13)</sup> **C2**

(51) МПК<sup>7</sup> **C 09 D 175/04, 5/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001114195/04, 20.10.1999  
(24) Дата начала действия патента: 20.10.1999  
(30) Приоритет: 26.10.1998 EP 98203590.9  
(46) Дата публикации: 20.01.2004  
(56) Ссылки: EP 0332326 A3, 13.09.1989. US 4172822 A, 30.10.1979. GB 2100271 A, 22.09.1982. WO 9719120 A, 20.05.1997. SU 471733 A, 25.05.1975. DE 19629941 A, 29.01.1998. US 4983662 A, 08.01.1991.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 28.05.2001  
(86) Заявка РСТ: EP 99/08158 (20.10.1999)  
(87) Публикация РСТ: WO 00/24837 (04.05.2000)  
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Н.Г.Лебедевой

(72) Изобретатель: СХИППЕР Катинка (NL), ВЕРБИСТ Рудольф (NL), ГЕРИНК Петрус Йоханнес Арнольдус (NL)  
(73) Патентообладатель: АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)  
(74) Патентный поверенный: Лебедева Наталья Георгиевна

(54) ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩАЯ СМЕСЬ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ

(57) Изобретение относится к водной композиции для покрытия, содержащей 5-95 мас. % полиуретан/винильной гибридной дисперсии и 95-5 мас.% дисперсии полиуретановой смолы с группами, отверждающимися при окислении. Полиуретан/винильная дисперсия может содержать функциональные гидразин (или гидразон) группы и функциональные

карбонильные группы с обеспечением реакции самосшивания. Необязательно композиция содержит помимо вышеуказанных дисперсий эмульсию алкидной смолы. Композиция может быть использована в качестве прозрачного или непрозрачного грунта или верхнего покрытия или в качестве просветляющего слоя в декоративных применениях. 9 з.п. ф-лы.

RU 2 2 2 1 8 3 2 C 2

RU ? 2 2 1 8 3 2 C 2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 221 832** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 09 D 175/04, 5/02**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001114195/04, 20.10.1999  
(24) Effective date for property rights: 20.10.1999  
(30) Priority: 26.10.1998 EP 98203590.9  
(46) Date of publication: 20.01.2004  
(85) Commencement of national phase: 28.05.2001  
(86) PCT application:  
EP 99/08158 (20.10.1999)  
(87) PCT publication:  
WO 00/24837 (04.05.2000)  
(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. N.G.Lebedevoj

(72) Inventor: SKHIPPER Katinka (NL),  
VERBIST Rudol'f (NL), GERINK Petrus Jokhannes  
Arnol'dus (NL)  
(73) Proprietor:  
AKTsO NOBEL' N.V. (NL)  
(74) Representative:  
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **DEPOSITING WATER COMPOSITION CONTAINING A MIXTURE OF POLYURETHANE DISPERSIONS**

(57) Abstract:

FIELD: paint and varnish industry.  
SUBSTANCE: the invention is dealt with a  
depositing water composition containing:  
5-95 % of mass. of polyurethane / vinyl  
hybrid dispersion and 95-5 % mass.  
dispersion of polyurethane pitch with the  
groups hardened at oxidation. Polyurethane /  
vinyl dispersion may contain the functional  
hydrazine (or hydrazone) groups and the  
functional carbonyl groups with insurance of

reaction of a self- ligation. Optionally the  
composition contains an emulsion of alkyd  
resin besides above-stated dispersions. The  
composition may be used in the capacity of  
transparent or non-transparent prime coating  
or a surface coating or as a antireflecting  
coating in the decorative applications.  
EFFECT: the composition allows to make  
transparent or non- transparent priming and  
surface coatings and antireflecting coatings  
in decorations. 10 cl, 9 ex

RU 2 2 2 1 8 3 2 C 2

RU 2 2 2 1 8 3 2 C 2

Текст описания в факсимильном виде (см. графический материал)

### Формула изобретения:

1. Водная композиция для покрытия, содержащая, по меньшей мере, две различных полиуретановых дисперсии, включающая в мас.% по отношению к общей массе используемых полиуретановых смол: 5-95 мас.% первой дисперсии полиуретан/винильной гибридной смолы и 95-5 мас.% второй дисперсии полиуретановой смолы с группами, отверждающимися при окислении.

2. Композиция для покрытия по п.1, отличающаяся тем, что она содержит: 50-85 мас.% полиуретан/винильной гибридной дисперсии и 15-50 мас.% дисперсии полиуретановой смолы с группами, отверждающимися при окислении.

3. Композиция для покрытия по п.1 или 2, отличающаяся тем, что композиция имеет содержание летучих органических веществ, равное 350 г/л или менее.

4. Композиция для покрытия по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что полиуретан/винильная гибридная дисперсия содержит функциональные гидразин (или гидразон) группы и функциональные карбонильные группы с обеспечением

реакции самосшивания.

5. Композиция для покрытия по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что композиция для покрытия дополнительно содержит полиуретановую смолу, полиакрилатную смолу, алкидную смолу или их смеси.

6. Композиция для покрытия по п.5, отличающаяся тем, что композиция для покрытия дополнительно содержит эмульсию алкидной смолы.

7. Композиция для покрытия по п.6, отличающаяся тем, что композиция для покрытия содержит 10-70 мас.% по отношению к твердым смолам эмульсии алкидной смолы.

8. Композиция для покрытия по любому из пп.1-7, отличающаяся тем, что композиция для покрытия содержит ассоциативный загуститель.

9. Композиция для покрытия по п.8, отличающаяся тем, что композиция для покрытия содержит до 10 мас.% ассоциативного загустителя (твердого вещества по отношению к твердой смоле).

10. Композиция для покрытия по любому из пп.1-9, используемая в качестве прозрачного или непрозрачного грунта, или верхнего покрытия, или в качестве просветляющего слоя в декоративных применениях.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-3-

RU 2 2 2 1 8 3 2 C 2

RU 2 2 2 1 8 3 2 C 2

Изобретение относится к водным композициям для покрытий и более конкретно к водным композициям для покрытий, содержащим смесь различных полиуретановых дисперсий.

Водные композиции для покрытий, содержащие полиуретановую дисперсию, являются хорошо известными для получения пленочных покрытий на различных подложках, таких как дерево, металл, ткани и пластики. Они могут использоваться, например, для создания защитных покрытий, так как полиуретановые смолы обладают очень желательными свойствами, такими как хорошая химическая стойкость, износостойкость, жесткость, адгезия и долговечность.

Настоящее изобретение относится к водной композиции для покрытия, содержащей 5-95% масс., по меньшей мере, одной полиуретан/винильной гибридной дисперсии и 95-5% масс., по меньшей мере, одной дисперсии полиуретановой смолы с группами, отверждающимися за счет окисления.

Массовое процентное содержание является содержанием по отношению к общей массе присутствующих твердых полиуретано-

RU 2 2 2 1 8 3 2 C 2

RU 2 2 2 1 8 3 2 C 2

вых смол. Водная композиция для покрытия может содержать смесь различных полиуретан/винильных гибридных дисперсий и/или смесь дисперсий различных полиуретановых смол с группами, отверждающимися за счет окисления.

Установлено, что использование смеси полиуретан/винильной гибридной дисперсии и дисперсии полиуретановой смолы с группами, отверждающимися за счет окисления, в водных композициях для покрытий обеспечивает взаимоусиливающие свойства, которые не могут быть получены при использовании одних дисперсий полиуретановой смолы. Такими свойствами являются, например, разравнивание, время схватывания и технологичность. Другие свойства, такие как стойкость к царапанию и твердость, остаются на очень хорошем уровне. Кроме того, могут быть созданы композиции для покрытий с очень низким VOC, как требуют современные законы об охране окружающей среды.

В работе Tennebroek et al., *European Coatings Journal*, 1997, № 11, pp. 1016-1021, дается оценка композиций для покрытий, содержащих либо полиуретан/винильную гибридную дисперсию, либо дисперсию полиуретановой смолы с группами, отверждающимися при окислении. В работе Bell et al., *Paint and Ink International*, September/October 1996, pp. 6-10 дается оценка композиций для покрытий, содержащих дисперсию полиуретановой смолы с группами, отверждающимися при окислении, для нанесения на деревянные поверхности. EP-A-0332326 рассматривает композиции для покрытий, содержащие

полиуретан/винильные гибридные дисперсии. Ни одна из вышеуказанных публикаций не описывает и не предполагает возможность комбинирования полиуретан/винильной гибридной дисперсии с дисперсией полиуретановой смолы с группами, отверждающимися при окислении, и не идентифицируются синергические эффекты, получаемые этой комбинацией.

Предпочтительно, водная композиция для покрытия содержит:

40-90% масс., по меньшей мере, одной полиуретан/винильной гибридной дисперсии и

10-60% масс., по меньшей мере, одной дисперсии полиуретановой смолы с группами, отверждающимися при окислении.

Водная композиция для покрытия, предпочтительно, имеет VOC 350 г/л или менее, более предпочтительно, VOC 50-350 г/л, наиболее предпочтительно, VOC 100-300 г/л, измеренный согласно ASTM 3960-92.

Полиуретан/винильная гибридная дисперсия определяется как водная дисперсия, содержащая, по меньшей мере, одну полиуретановую смолу и, по меньшей мере, один виниловый полимер. Под виниловым полимером в данном описании понимается полимер, получаемый свободнорадикальной аддитивной полимеризацией, по меньшей мере, одного мономера с олефиновой ненасыщенностью.

Полиуретан/винильная гибридная дисперсия может быть получена с использованием традиционной технологии при обработке одного или более виниловых мономеров в условиях свободнорадикальной полимеризации в присутствии дисперсии по-

лиуретановой смолы с уже удлиненной цепью. Так, инициаторы свободных радикалов могут быть введены в смесь полиуретановой дисперсии и винилового мономера, или, альтернативно, мономер может вводиться постепенно в полиуретановую дисперсию, содержащую инициатор.

В другом варианте получения полиуретан/винильных гибридных дисперсий образуется раствор форполимера с изоцианатным окончанием в, по меньшей мере, одном виниловом мономере. Раствор затем эмульгируется в водной среде, и в форполимере с изоцианатным окончанием образуют удлиненную цепь. Затем либо может быть введен виниловый мономер, и иницируется его полимеризация, либо может быть иницирована полимеризация винилового мономера, и дополнительный виниловый мономер может быть введен в процессе полимеризации.

Могут использоваться традиционные инициаторы свободных радикалов, такие как перекись водорода, гидроперекись трет-бутила, персульфаты, такие как персульфат  $\text{NH}_4$ , персульфат  $\text{K}$  и персульфат  $\text{Na}$ . Количество обычно составляет 0,05–3% масс. по отношению к общей массе загруженных виниловых мономеров. Другие подходящие инициаторы свободных радикалов для таких вариантов включают такие смеси, как комбинация гидроперекиси т-бутила, изоаскорбиновой кислоты и FeЭДТА.

Массовое отношение полиуретановой смолы к виниловому полимеру в композиции находится подходяще в интервале от 9:1 до 1:9, более предпочтительно, от 5:1 до 1:5.

Предпочтительно, полиуретан/винильная гибридная дисперсия содержит функциональные гидразин- (или гидразон-) группы и функциональные карбонил-группы с обеспечением реакции самосшивания. Функциональные гидразин- (или гидразон-) группы и функциональные карбонил-группы могут присутствовать как боковые группы цепи в полиуретане или в полиакрилате или в обоих, или они могут присутствовать как отдельные соединения в полиуретан/винильной гибридной дисперсии. Для ясности в данном описании (если не указано иное) под карбонильной функциональностью понимается карбонильная функциональность кетонной или альдегидной группы. Также под функциональной гидразин-группой понимается функциональная группа формулы  $-NHNH_2$ . Функциональной гидразон-группой является группа, полученная из такой гидразин-группы при взаимодействии с монокетоном или моноальдегидом, содержащим не менее 2 углеродных атомов. Предпочтительно, чтобы функциональные гидразин- (или гидразон-) группы и функциональные карбонил-группы присутствовали в эквивалентном соотношении от 1:20 до 20:1, более предпочтительно, от 1:10 до 10:1.

Как хорошо известно, полиуретановые смолы обычно получают взаимодействием органического полиизоцианата с органическим соединением, содержащим реакционноспособные по отношению к изоцианату группы, в частности, макрополиол, необязательно, с включением низкомолекулярного органического полиола. Предпочтительный путь их получения заключается в об-



разовании полиуретанового форполимера с изоцианатным окончанием с последующим удлинением цепи (активный водород) содержащим соединением.

Реакция получения форполимера с изоцианатным окончанием имеет место в по существу безводных условиях при температуре между примерно 30 и примерно 130°C, пока реакция между изоцианатными группами и группами, реакционноспособными по отношению к изоцианату, не пройдет по существу полностью. В процессе получения форполимера с изоцианатным окончанием реагенты обычно используются в пропорциях, соответствующих отношению изоцианатных групп к группам, реакционноспособным по отношению к изоцианату, от примерно 1,1:1 до примерно 6:1, предпочтительно, от примерно 1,5:1 до 3:1. При необходимости для содействия образованию форполимера могут использоваться такие катализаторы, как дибутилдилауратолова или октоат олова. Нереакционноспособный органический растворитель может необязательно вводиться до или после образования форполимера для регулирования вязкости. Подходящие растворители, которые могут быть использованы, включают ацетон, метилэтилкетон, диметилформамид, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диглим, N-метилпирролидон (NMP) (НМП), этилацетат, этилен- и пропиленгликольдиацетаты, алкиловые эфиры этилен- и пропиленгликольдиацетатов, алкиловые эфиры этилен- и пропиленгликольмоноацетатов, толуол, ксилол и стерически затрудненные спирты, такие как т-бутанол и диацетоновый спирт. Предпочтительными растворите-

лями являются водосмешивающиеся растворители, такие как N-метилпирролидон (НМП), диметилсульфоксид и диалкиловые эфиры гликоляцетатов или смеси N-метилпирролидона (НМП) и метилэтилкетона.

Удлинение цепи может быть проведено при повышенной, пониженной или комнатной температурах. Подходящими температурами являются температуры от примерно 5 до 95°C или, более предпочтительно, от примерно 10 до примерно 45°C. Общее количество используемого материала (материалов) удлинителя цепи (кроме воды) должно быть приблизительно эквивалентно свободным NCO-группам в форполимере, отношение активных водородов в удлинителе (удлинителях) цепи к NCO-группам в форполимере, предпочтительно, находится в интервале от 0,7:1 до 2,0:1, более предпочтительно, от 0,8:1 до 1,7:1. Конечно, когда в качестве удлинителя цепи используется вода, эти соотношения будут неприменимы, т.к. вода, функционирующая как в качестве удлинителя цепи, так и в качестве дисперсионной среды, будет присутствовать в большом избытке по отношению к свободным NCO-группам.

Полиизоцианатом, используемым в получении форполимера с изоцианатным окончанием, может быть алифатический, циклоалифатический, арилифатический или ароматический полиизоцианат. Примеры подходящих полиизоцианатов включают этилендиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат, изофорондиизоцианат, циклогексан-1,4-диизоцианат, 4,4-дициклогексилметандиизоцианат, п-ксилолдиизоцианат, тетраметилксилолдиизоциа-

нат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,4-толуолдиизоцианат, 2,6-толуолдиизоцианат, 4,4-дифенилметандиизоцианат, 2,4'-дифенилметандиизоцианат, полиметиленполифенилполиизоцианаты и 1,5-нафтилендиизоцианат. Могут использоваться смеси полиизоцианатов, а также полиизоцианаты, которые были модифицированы введением остатков уретана, аллофаната, мочевины, биурета, карбодимида, уретонимина, уретдиона или изоцианурата.

Полимерными органическими соединениями, содержащими не менее двух реакционноспособных по отношению к изоцианату групп и имеющими средневесовые молекулярные массы в интервале 400-6000, которые могут использоваться в получении форполимеров с изоцианатным окончанием, предпочтительно, являются полимерные органические полиолы с концевыми гидроксильными группами (хотя могут использоваться полимерные соединения с другими реакционноспособными по отношению к изоцианату группами, например, первичными аминогруппами или карбоксильными группами). Органические полиолы, в частности, включают диолы и триолы и их смеси, но полиолы более высокой функциональности могут быть использованы в качестве незначительных компонентов в смеси с диолами. Полиолами могут быть представители любого из химических классов полимерных полиолов, используемых или предлагаемых для использования в полиуретановых рецептурах. В частности, полиолами могут быть сложные полиэфиры, (сложный полиэфир) амиды, простые политиоэфиры, поликарбонаты, полиацетали, полиолефины

или полисилоксаны. Предпочтительные молекулярные массы полиолов составляют от 700 до 3000.

Сложнополиэфирные полиолы, которые могут быть использованы, включают продукты реакции с гидроксильными окончаниями полиспиртов, таких как этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, неопентилгликоль, бутандиол, фурандиметанол, циклогександиметанол, глицерин, триметилпропан или пентаэритрит или их смеси, с поликарбоновыми кислотами, особенно, дикарбоновыми кислотами или их (сложный эфир)образующими производными, например, гептандионовой кислотой, октандионовой кислотой, нонандионовой кислотой, декандионовой кислотой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислотами или их диметилowymi сложными эфирами, фталевым ангидридом или диметилтерефталатом. Также могут быть использованы сложные полиэфиры, получаемые полимеризацией лактонов, например, капролактона, в сочетании с полиолом.

Сложные полиэфирамиды могут быть получены при включении аминспиртов, таких как этаноламин, в смеси полиэтерификации.

Простополиэфирные полиолы включают продукты, получаемые полимеризацией циклического оксида, например, этиленоксида, пропиленоксида или тетрагидрофурана, или введением одного или более таких оксидов в полифункциональные инициаторы, например, воду, этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, циклогександиметанол, глицерин, триметилпропан, пентаэритрит или бисфенол А. Особенно используемые

простые полиэферы включают полиоксипропилендиолы и полиоксипропилентриолы, поли(оксиэтиленоксипропилен)диолы и поли(оксиэтиленоксипропилен)триолы, получаемые одновременным или последующим введением этилен- и пропиленоксидов в соответствующие инициаторы, и гликоли тетраметиленаполиэфира, получаемые полимеризацией тетрагидрофурана. Также могут быть использованы полиэфирные полиолы с аминными окончаниями.

Полиэфиры полиолы, которые могут использоваться, включают продукты, получаемые конденсацией триодигликоля либо в отдельности, либо с другими гликолями, дикарбоновыми кислотами, формальдегидом, аминспиртами или аминокарбоновыми кислотами.

Поликарбонатные полиолы, которые могут использоваться, включают продукты, получаемые взаимодействием диолов, таких как 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, диэтиленгликоль или тетраэтиленгликоль, с диарилкарбонатами, например, дифенилкарбонатом, или с фосгеном.

Подходящие полиолефиновые полиолы включают гомо- и сополимеры бутадиена с гидрокси-окончанием.

Органические полиолы, имеющие молекулярные массы ниже 400, которые необязательно могут быть использованы в получении форполимеров с изоцианатным окончанием, в частности включают диолы и триолы и их смеси, но могут использоваться полиолы более высокой функциональности. Примеры таких низкомолекулярных полиолов включают этиленгликоль, диэтиленгли-

коль, тетраэтиленгликоль, бис(гидроксиэтил)терефталат, циклогександиметанол, фурандиметанол, глицерин и продукты реакции с молекулярной массой до 399 таких полиолов с пропиленоксидом и/или этиленоксидом.

Предпочтительно, форполимеры с изоцианатным окончанием самодиспергируются в воде. Это может быть достигнуто включением реакционноспособного к изоцианату и/или диизоцианату соединения (соединений), несущего неионные и/или ионные диспергирующие группы (или группы, которые впоследствии могут быть превращены в такие диспергирующие группы), в качестве реагента в получение форполимера.

Обычно ионными диспергирующими группами являются анионные солевые группы, например, карбоксилатные солевые группы. Такие группы могут быть обеспечены, например, использованием реакционноспособного по отношению к изоцианату соединения, имеющего, по меньшей мере, одну кислотную группу и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, в качестве реагента в образовании форполимера. Предпочтительным карбоксисодержащим диолом является 2,2-диметилпропионовая кислота. При необходимости карбоксисодержащий диол или триол может быть введен в сложный полиэфир взаимодействием с дикарбоновой кислотой перед введением в форполимер.

Превращение любых кислотных групп, присутствующих в форполимере, в анионные солевые группы может быть осуществлено нейтрализацией кислотных групп до, после (если в комбинации с неионной стабилизацией) или одновременно с обра-

зованием водной дисперсии форполимера.

Неионными диспергирующими группами обычно являются боковые полиоксиалкиленовые группы, в частности, полиоксиэтиленовые группы. Такие группы могут быть обеспечены, например, использованием диолов, имеющих боковые полиоксиэтиленовые цепи, в качестве реагента в образовании форполимера. Простые моноэфиры полиэтиленгликоля подходяще имеют средневесовые молекулярные массы в пределах 250-3000, предпочтительно, в пределах 500-2000. При необходимости полиоксиэтиленовые цепи могут содержать звенья других алкиленоксидов в дополнение к звеньям этиленоксида. Так могут быть использованы полиоксиалкиленовые цепи, в которых до 60% алкиленоксидных звеньев являются пропиленоксидными звеньями, причем остаток является этиленоксидными звеньями.

Содержание боковых диспергирующих групп (если присутствуют) полиуретановой смолы может варьироваться в широких пределах, но должно быть достаточным для обеспечения полиуретановой смолы с требуемой степенью вододиспергируемости. Обычно содержание боковых диспергирующих групп варьируется от 10 до 90 миллиэквивалентов (более предпочтительно, от 18 до 65 миллиэквивалентов) боковых анионных диспергирующих групп (в частности, карбоксилатных групп) на 100 г полиуретановой смолы и/или от 0,5 до 250 миллиэквивалентов боковых (поперечных или концевых) неионных диспергирующих групп (в частности, полиэтиленоксидных групп) на 100 г полиуретановой смолы.

Водные полиуретановые дисперсии могут быть получены диспергированием полиуретанового форполимера с изоцианатным окончанием (необязательно осуществляемым в среде органического растворителя) в водной среде (с использованием поверхностно-активных веществ или, более предпочтительно, при использовании самодиспергируемости форполимера, если диспергирующие группы присутствуют в нем, хотя поверхностно-активные вещества могут быть еще использованы, если требуется) и удлинителя цепи форполимера с (активный водород)содержащим удлинителем цепи в водной фазе. Цепь форполимера также может быть удлинена с образованием полиуретановой смолы с растворением в органическом растворителе (обычно, ацетоне), с последующим введением воды в полимерный раствор до тех пор, пока вода не станет дисперсионной средой, и последующим удалением растворителя дистилляцией с образованием чистой водной дисперсии. (Активный водород)содержащие удлинители цепи включают полиол, аминоспирт, первичный или вторичный алифатический, алициклический, ароматический, арилифатический или гетероциклический диамин или полиамин или гидразин или замещенный гидразин. Водорастворимые удлинители цепи являются предпочтительными, и сама вода может быть эффективной. Примеры таких удлинителей цепи, используемых здесь, включают этилендиамин, диэтилен-триамин, триэтилентетрамин, пропилендиамин, бутилендиамин, гексаметилендиамин, циклогексилдиамин, пиперазин, 2-метилпиперазин, фенилендиамин, толуолдиамин, ксилолдиамин,



трис (2-аминоэтил) амин, 3,3'-динитробензидин, 4,4'-диаминодифенилметан, метандиамин, м-ксилолдиамин, изофорондиамин и аддукты диэтилентриамина с акрилатом или их гидролизованные продукты. Другие удлинители цепи включают гидразин, азины, такие как ацетоназин, замещенные гидразины, такие как диметилгидразин, 1,6-гексаметилен-бис-гидразин, карбодигидразин, гидразиды карбоновых кислот и сульфокислот, такие как моно- или дигидразид адипиновой кислоты, дигидразид щавелевой кислоты, дигидразид изофталевой кислоты, гидразиды, получаемые взаимодействием лактонов с гидразином, такие как гамма-гидроксимасляный гидразид, бис-семикарбазид и бис-карбазидкарбоновые сложные эфиры гликолей, таких как любой из гликолей, указанных выше. Когда удлинителем цепи является иное, чем вода, например, полиол, полиамин или гидразин, он может быть введен в водную дисперсию форполимера, или альтернативно он может уже присутствовать в водной среде, когда форполимер диспергируется в ней.

Карбонильная функциональность может быть введена в главную цепь полиуретана в процессе образования форполимера и/или в процессе стадии удлинения цепи. Карбонильная функциональность может быть введена в полиуретановую смолу с помощью реакционноспособного по отношению к изоцианату соединения (соединений), обеспечивающего карбонильную функциональность при введении в качестве реагента в получение форполимера с изоцианатным окончанием. Примерами таких соединений являются карбонильные соединения с, по меньшей ме-

ре, одной и, предпочтительно, с, по меньшей мере, двумя реакционноспособными по отношению к изоцианату группами, например, дигидроксикетоны, такие как дигидроксиацетон, и аддукт, получаемый реакцией присоединения Михаэля диацетонакриламида с диамином или алканоломином. Карбонильные соединения только с одной реакционноспособной по отношению к изоцианату группой также могут использоваться, если уретановая цепь уравновешенно разветвляется, например, триолами, триизоцианатами и/или триаминами.

В противном случае материал (активный водород) содержащего удлинителя цепи может включать пропорцию или полностью состоять из материала удлинителя цепи, обеспечивающего карбонильную функциональность. Примеры включают карбонил-функциональные диаминосоединения, такие как продукт присоединения Михаэля двух молей диацетонакриламида с одним молеми диаминна.

Гидразинная (или гидразонная) функциональность может быть введена в процессе образования форполимера и/или в процессе стадии удлинения цепи. Гидразинная (или гидразонная) функциональность может быть введена в полиуретановую смолу с помощью реакционноспособного по отношению к изоцианату соединения (соединений), обеспечивающего боковую гидразинную (или гидразонную) функциональность к полиуретановой цепи при включении в качестве реагента в образование форполимера с изоцианатным окончанием. Примеры включают моноальдегид- или монокетон-блокированное гидразинное соеди-

нение, под которым понимают соединение, в котором гидразинная функциональность блокирована взаимодействием с моноальдегидом или монокетоном (предпочтительно, с точкой кипения 30–200 °С, таким как ацетон или метилэтилкетон) с образованием гидразонной структуры. Этот способ используется, потому что в противном случае гидразинная функциональность будет взаимодействовать в процессе получения форполимера и таким образом будет частично или даже полностью удалена. Блокированная гидразинная функциональность не является нестабильной в безводных условиях, однако и более того, является достаточно стабильной при pH выше 7 (предпочтительно, выше 8) даже в водной среде, такие щелочные условия, предпочтительно, достигаются присутствием летучего органического амина, такого как триэтиламин. Следовательно, стадия удлинения цепи может осуществляться форполимером в водной дисперсии и агентом (агентами) удлинения цепи в водной фазе с pH выше 7 (предпочтительно, выше 8) без значительного ухудшения или удаления блокированной гидразинной функциональности. Последующее подкисление как результат испарения нейтрализующего агента в процессе пленкообразования будет вызывать восстановление гидразинной функциональности (которая затем является пригодной для целей шивки) вместе с моноальдегидным или монокетонным блокирующим соединением (которое, если используется летучий материал, такой как ацетон или метилэтилкетон, будет также удалено при испарении в процессе пленкообразования).

(Активный водород)содержащие соединения удлинителя цепи с гидразинной (или гидразонной) функциональностью включают диаминогидразиды. Такие соединения могут быть получены взаимодействием диамина формулы  $H_2N-R^1-NH_2$  с 0,2-2 молями производного акриловой кислоты, предпочтительно, этилакрилата, и затем взаимодействием полученного продукта с гидразином. Подходящие диамины формулы  $H_2N-R^1-NH_2$  включают алифатические диамины с 2-15 углеродными атомами и циклоалифатические и ароматические диамины с 6-15 углеродными атомами, такие как этилендиамин, 1,4-бутандиамин, 1,6-гександиамин, 2-метил-1,5-пентандиамин, 2,2,4-триметил-1,6-гександиамин, 2,2,4- и 2,4,4-триметил-1,6-гександиамин, изофорондиамин, бис(4-аминоциклогексил)метан и ди(аминометил)бензол. Изофорондиамин является предпочтительным диамином.

Полиуретановые смолы, которые вводят карбонильную функциональность в боковой цепи, предпочтительно, содержат пропорцию карбонильных групп в смоле в пределах 3-140 миллиэквивалентов, более предпочтительно, 5-80 миллиэквивалентов, на 100 г полиуретановой смолы. Полиуретановые смолы, которые вводят в смолу гидразидную (или гидразонную) функциональность в боковой цепи, предпочтительно, содержат пропорцию в пределах 3-140 миллиэквивалентов, более предпочтительно, 6-80 миллиэквивалентов, на 100 г полиуретановой смолы.

Полиуретан/винильные гибридные дисперсии также могут вводить поликарбонильное соединение (соединения). Примерами

подходящих поликарбонильных соединений являются ди- или поликетоны, ди- или полиальдегиды и альдегид-кетоны, такие как глиоксаль, 2,5-гександион, глутаровый диальдегид, янтарный диальдегид, ацетилацетон, ацетонилацетон и ацетоновый сложный эфир дикарбоновой кислоты.

Примеры таких подходящих полигидразинных (или полигидразонных) соединений включают бис-гидразиды дикарбоновых кислот, такие как дигидразид щавелевой кислоты, дигидразид малеиновой кислоты, дигидразид янтарной кислоты, дигидразид глутаровой кислоты, дигидразид адипиновой кислоты, бис-гидразид циклопександикарбоновой кислоты, бис-гидразид азелаиновой кислоты и дигидразид себациновой кислоты. Другими подходящими соединениями являются полигидразиды карбоновой кислоты, например, дигидразид карбоновой кислоты, и бис-семикарбазиды, особенно, алифатические и циклоалифатические бис-семикарбазиды. Другими примерами являются полигидразиды ароматических поликарбоновых кислот, например, дигидразиды фталевой кислоты, терефталевой кислоты и изофталевой кислоты и дигидразиды, тригидразиды и тетрагидразиды пиромеллитовой кислоты. Примерами других подходящих соединений являются тригидразиды, например, тригидразид нитрилотриуксусной кислоты, и тетрагидразиды, например, тетрагидразид этилендиаминтетрауксусной кислоты. Композиции изобретения могут необязательно содержать 0,0002-0,02 моля на моль гидразинных (или гидразонных) групп иона тяжелого металла. Он может быть введен в форме подходящих водорастворимых металличе-

ских солей, в частности, хлоридов, сульфатов и ацетатов. Подходящими водорастворимыми солями тяжелого металла являются, в частности, соли Cu, Zn, Fe, Cr, Mn, Pb, V, Co и Ni.

Виниловый полимер получается свободнорадикальной полимеризацией присоединением, по меньшей мере, одного мономера с олефиновой ненасыщенностью, выбранного из сложных эфиров акриловой кислоты и метакриловой кислоты, примерами которых являются метилакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, н-бутилакрилат, н-бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-этилгексилметакрилат, изопропилакрилат, изопропилметакрилат, н-пропилакрилат и н-пропилметакрилат. Виниловый полимер может быть получен при введении других виниловых мономеров, таких как, 1,3-бутадиен, изопрен, стирол, дивинилбензол, акрилонитрил, метакрилонитрил, винилгаллоиды (такие как винилхлорид), сложные виниловые эфиры (такие как винилацетат, винилпропионат и виниллаурат), гетероциклические виниловые соединения, сложные алкиловые эфиры дикарбоновых кислот с моноолефиновой ненасыщенностью (такие как ди-н-бутилмалеат и ди-н-бутилфумарат). Кроме того, виниловый полимер может содержать в качестве сополимеризованных звеньев небольшие количества (самое большое от 0,5 до 10% масс.) монокарбоновых кислот и/или дикарбоновых кислот с моноолефиновой ненасыщенностью самое большое с 3-6 углеродными атомами и/или их N-незамещенных или N-замещенных амидов, особенно, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, β-карбоксиитилакрилата, фумаровой кислоты, итаконовой ки-

слоты, акриламида, метакриламида, N-метилакриламида, N-метилолакриламида, N-н-бутоксиметилметакриламида, малеимида и диамида малеиновой кислоты, а также сульфокислот с моноолефиновой ненасыщенностью, особенно, винилсульфокислоты и метакриламидопропансульфокислоты.

Примеры карбонилсодержащих виниловых мономеров, которые могут быть указаны, включают акролеин, метакролеин, диацетонакриламид, кротонный альдегид, 4-винилбензальдегид, винилалкилкетоны с 4-7 углеродными атомами, такие как винилметилкетон, и акрилокси- и метакрилоксипропаналы. Дополнительные примеры включают акриламидопивальальдегид, метакриламидопизальальдегид, 3-акриламидометиланисовый альдегид, диацетонакрилат, ацетонилакрилат, диацетонметакрилат, ацетоацетоксиэтилметакрилат, 2-гидроксипропилакрилатацетилацетат и бутандиолакрилатацетилацетат. Пропорция функциональных карбонильных групп в виниловом полимере, предпочтительно, составляет 3-200 миллиэквивалентов на 100 г полимера (более предпочтительно, 8-100 миллиэквивалентов на 100 г полимера). Предпочтительно, виниловый полимер, несущий в боковой цепи функциональные гидразин- (или гидразон-) группы, является продуктом, образованным при взаимодействии, по меньшей мере, полимера свободнорадикальной полимеризации присоединением, полученного полимеризацией, по меньшей мере, одного мономера с олефиновой ненасыщенностью, с обеспечением гидролизующихся групп в боковой цепи и гидразинвырабатывающего агента, в результате чего, по меньшей мере,

часть гидролизующихся групп боковой цепи превращается в функциональные гидразин-группы. Подходящими для гидролиза являются, например, кислотные, галогенкислотные и (особенно) сложноэфирные группы. Примеры мономеров, обеспечивающих гидролизующиеся группы в боковой цепи, включают кротоновую кислоту,  $\alpha$ -хлоракриловую кислоту и, особенно, акриловую кислоту и хлориды или сложные эфиры кислоты, а также метакриловую кислоту и ее хлориды кислоты или сложные эфиры. Преимущественным использованием является получение сложных эфиров акриловой кислоты из низкомолекулярных спиртов, таких как метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, н-бутиловый или втор-бутиловый сложные эфиры.

В качестве гидразинных агентов могут быть, в частности, указаны сам гидразин и моногидрат гидразина. Когда требуется гидразонсодержащий виниловый полимер, гидразинные группы могут быть превращены в гидразонные группы взаимодействием насыщенного монокетона или моноальдегида, содержащего не менее двух углеродных атомов и, предпочтительно, имеющего точку кипения 30-200°C. Примеры таких соединений включают, например, алифатические кетоны или альдегиды, такие как ацетон, этилметилкетон, диизопропилкетон, изобутилметилкетон, ди-н-бутилкетон, додецилметилкетон, октадецилизобутилкетон, ацетальдегид или пропиональдегид, или циклоалифатические кетоны, такие как циклогексанон, или камфора, или арилалкилкетоны, такие как ацетофенон, или такие соединения, как бензальдегид или фурфуральдегид, или, наконец,



аминокетоны или аминокальдегиды, такие как пара-ацетил-аминобензальдегид, диацетонамин, N-метилдиацетонамин, аминометилфенилкетон, или оксикетоны и оксиальдегиды, такие как глюкоза, фруктоза, орто-оксиацетофенон, салициловый альдегид, или галопенированные альдегиды и кетоны, такие как хлоральацетон или хлсрированные ацетоны.

Примеры полиуретан/винильных гибридных дисперсий включают Neoras E125 и Neoras E121 (поставщик Zeneca), Hybridur HY570 и HY540 (поставщик Air products) и Daotan VTW1265 (поставщик Vianova).

Полиуретановые дисперсии с группами, отверждающимися при окислении, могут быть получены, как указано выше, взаимодействием органического полиизоцианата с органическим соединением, содержащим реакционноспособные по отношению к изоцианату группы, в частности, макрополиол, необязательно с включением низкомолекулярного органического полиола. Предпочтительный путь к их образованию заключается в образовании полиуретанового форполимера с изоцианатным окончанием с последующим удлинением цепи (активный водород)содержащим соединением. Такой реакционный путь описан в EP-A-0444454.

Для введения окислительных групп в такую полиуретановую смолу указанные выше полиолы могут быть получены взаимодействием соединения, реакционноспособного по отношению к гидроксилу-, карбоксилу-, амина- и тиолу, содержащего окислительные группы. Такие окислительные группы являются про-

изводными (поли)ненасыщенных жирных кислот, предпочтительно, содержащих 12-26 углеродных атомов. Отдельными примерами являются мононенасыщенные жирные кислоты, такие как лауролеиновая кислота, миристолеиновая кислота, пальмитолеиновая кислота, олеиновая кислота, гадолеиновая кислота, эруковая кислота, рицинолиновая кислота; би-ненасыщенные жирные кислоты, такие как линолевая кислота; три-ненасыщенные кислоты, такие как линоленовая кислота, элеостеариновая кислота и ликановая кислота; quadri-ненасыщенные жирные кислоты, такие как арахидоновая кислота и клупанодоновая кислота, и другие ненасыщенные жирные кислоты, получаемые из животного жира или растительных масел. Полиуретановая дисперсия может дополнительно содержать производные насыщенных жирных кислот, таких как лауриновая кислота, миристиновая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота и арахидиновая кислота.

Примеры полиуретановых дисперсий с группами, отверждающимися при окислении, включают Neorez R2001, Neorez R2020 и Neorez R2040 (поставщик Zeneca), Valires HA04001 (поставщик Actichem), Spensol F97 (поставщик Reichold) и Halwedrol OX 47-1-40 (поставщик Hüttenes-Albertus).

Необязательно другие смолы могут присутствовать в композиции для покрытия согласно настоящему изобретению. Примеры этих смол включают полиуретановые смолы, полиакрилатные смолы и алкидные смолы. Предпочтительно, алкидная смола вводится в композицию для покрытия. Предпочтительно, компо-

зиция для покрытия содержит 10-70% масс. алкидной смолы к общему количеству твердых смол. Более предпочтительно, композиция для покрытия содержит 25-60% масс. алкидной смолы к общему количеству твердых смол.

По меньшей мере, часть алкидной смолы содержит группы, отверждающиеся при окислении, т.е. ненасыщенные алифатические соединения, по меньшей мере, часть которых являются полиненасыщенными. Таким образом, алкидная смола может быть получена из ненасыщенных и насыщенных жирных кислот, поликарбоновых кислот и ди- или поливалентных гидроксильных соединений.

Ряд ненасыщенных жирных кислот, пригодных для использования в получении алкидных смол, используемых согласно изобретению, является чрезвычайно большим. Однако, предпочтение отдается использованию моно- и полиненасыщенных жирных кислот, предпочтительно, содержащих 12-26 углеродных атомов. Отдельными примерами являются мононенасыщенные жирные кислоты, такие как лауролеиновая кислота, миристолеиновая кислота, пальмитолеиновая кислота, олеиновая кислота, гадолеиновая кислота, эруковая кислота, рицинолиновая кислота; биненасыщенные жирные кислоты, такие как линолевая кислота; триненасыщенные кислоты, такие как линоленовая кислота, элеостеариновая кислота и ликановая кислота; quadriненасыщенные жирные кислоты, такие как арахидоновая кислота и клупанодоновая кислота, и другие ненасыщенные жирные кислоты, получаемые из животного жира или растительных масел.

Ряд насыщенных жирных кислот является также чрезвычайно большим. Предпочтение отдается использованию насыщенных жирных кислот, содержащих 12-26 углеродных атомов. Отдельные примеры включают лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту и арахидоновую кислоту. Другие монокарбоновые кислоты, подходящие для использования, включают тетрагидробензойную кислоту и гидрированную или негидрированную абиетиновую кислоту или ее изомер. При необходимости рассматриваемые монокарбоновые кислоты могут использоваться полностью или частично как триглицерид, например, как растительное масло, в получении алкидной смолы. При необходимости могут быть использованы смеси двух или более таких монокарбоновых кислот или триглицеридов, необязательно, в присутствии одной или более насыщенных циклоалифатических или ароматических монокарбоновых кислот, например, пивалиновой кислоты, 2-этилгексановой кислоты, лауриновой кислоты, пальмитиновой кислоты, стеариновой кислоты, 4-трет-бутилбензойной кислоты, циклопентанкарбоновой кислоты, нафтеновой кислоты, циклогексанкарбоновой кислоты, 2,4-диметилбензойной кислоты, 2-метилбензойной кислоты и бензойной кислоты.

Примеры поликарбоновых кислот включают фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, 5-трет-бутилизофталевую кислоту, тримеллитовую кислоту, пиромеллитовую кислоту, янтарную кислоту, адипиновую кислоту, 2,2,4-триметиладипиновую кислоту, азелаиновую кислоту, себацино-

вую кислоту, димеризованные жирные кислоты, циклопентан-1,2-дикарбоновую кислоту, циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту, 4-метилциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту, тетрагидрофталевою кислоту, эндометиленциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту, бутан-1,2,3,4-тетракарбоновую кислоту, эндоизопропилиденциклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту, циклогексан-1,2,4,5-тетракарбоновую кислоту и бутан-1,2,3,4-тетракарбоновую кислоту. При необходимости рассматриваемые карбоновые кислоты могут быть использованы как ангидриды или в форме сложного эфира, например, сложного эфира спирта, имеющего 1-4 углеродных атома.

Кроме того, алкидная смола содержит ди- или поливалентные гидроксильные соединения. Примерами подходящих дивалентных гидроксильных соединений являются этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,6-гександиол, 1,12-додекандиол, 3-метил-1,5-пентандиол, 2,2,4-триметил-1,6-гександиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол и 2-метил-2-циклогексил-1,3-пропандиол. Примерами подходящих триолов являются глицерин, триметилолетан и триметиллолпропан. Подходящими полиолами, имеющими более 3 гидроксильных групп, являются пентаэритрит, сорбит и продукты этерификации рассматриваемых соединений, такие как дитриметиллолпропан и ди-, три- и тетрапентаэритрит. Предпочтительно, используются соединения, имеющие 3-12 углеродных атомов, например, триметиллолпропан и пентаэритрит.

Алкидные смолы могут быть получены прямой этерификаци-

ей составляющих компонентов с возможностью того, что часть этих компонентов превращается уже в сложные эфирдиолы или сложные полиэфирдиолы. Альтернативно, ненасыщенные жирные кислоты могут вводиться в форме высыхающего масла, такого как подсолнечное масло, льняное масло, тунцовый рыбий жир, дегидратированное касторовое масло, кокосовое масло и дегидратированное кокосовое масло. Переэтерификация с другими вводимыми кислотами и диолами затем дает конечную алкидную смолу. Эта переэтерификация обычно имеет место при температуре в интервале 115-250°C, необязательно, с присутствующими также растворителями, такими как толуол и/или ксилол. Реакцию обычно проводят в присутствии каталитического количества катализатора переэтерификации. Примеры катализаторов переэтерификации, подходящих для использования, включают кислоты, такие как пара-толуолсульфокислота, щелочное соединение, такое как амин, или такие соединения, как оксид кальция, оксид цинка, тетраизопропил-орто-титанат, оксид дибутиллолова и трифенилбензилфосфонийхлорид.

Среднечисленная молекулярная масса полученной таким образом алкидной смолы, предпочтительно, составляет не менее 1000, предпочтительно, от 2000 до 5000. Для того, чтобы быть введенной в композицию для покрытия настоящего изобретения, алкидная смола диспергируется в воде с 2-30% масс. поверхностно-активного вещества.

Для целей данного изобретения водная композиция для покрытия означает композицию, в водной среде которой вода

является главным компонентом. Незначительные количества органических жидкостей, т.е. соразтворителей, могут необязательно присутствовать. Примеры соразтворителей включают пропиленкарбонат, N-метилпирролидон (NMP) (НМП), этиленгликоль, бутилгликоль, бутилдигликоль, н-бутоксипропанол и нометиловый эфир дипропиленгликоля.

При необходимости композиция для покрытия согласно изобретению может содержать все виды добавок или активирующих веществ, например, пигменты, красители, наполнители, антиоксиданты, антиозонанты, матирующие добавки, тиксотропные добавки, диспергаторы пигмента, загустители, смачиватели, сиккативы, стерически затрудненные амины, бактерициды, фунгициды, добавки, препятствующие образованию кожицы при хранении, отдушки, антивспениватели, стабилизаторы высыхания и воски. Предпочтительно, в композиции для покрытия настоящего изобретения используется загуститель, такой как Acrysol RM5 (поставщик Rohm and Haas) и Polyphobe 9823 (поставщик Union Carbide). Более предпочтительно, таким загустителем является ассоциативный загуститель, такой как ассоциативные полиуретановые и полиакрилатные загустители. Примеры включают Acrysol RM2020 и Acrysol RM8 (поставщик Rohm and Haas), Vermodol PUR2130 (поставщик Akzo Nobel), Rheo 2000 и Coapur 5035 (поставщик Coatex), Tafigel PUR40 и Tafigel PUR45 (поставщик Muntzing), Serad FX1035 и FX1070 (поставщик Servo) и Optiflo L100 и L120 (поставщик Ashland Süd-chemie). Предпочтительно, до 10% масс. (твердого веще-

ства по отношению к твердой смоле) загустителя используется в настоящих композициях для покрытий, более предпочтительно, 1-10% масс., наиболее предпочтительно, 2-5% масс.

В композициях для покрытий изобретения также могут присутствовать сиккативы. Примерами сиккативов являются металлические соли алифатических кислот, включая циклоалифатические кислоты, такие как октановая кислота и наftenовая кислота, где металлом является, например, кобальт, марганец, свинец, цирконий, кальций, цинк и редкоземельные металлы. Также используются смеси сиккативов. Сиккативы (рассчитанные как металл) обычно применяются в количестве 0,001-5% масс., рассчитанном на содержание твердой алкидной смолы.

Подходящими пигментами являются, например, природные или синтетические пигменты, которые могут быть прозрачными или непрозрачными. Примерами подходящих пигментов являются двуокись титана, железный сурик, желтый железистый оксидный пигмент, фталоцианин голубой, фталоцианин зеленый, молибдат красный, титанат хрома и природные пигменты, такие как охры, зеленые глины, умбры и жженая или натуральная сиенны.

Композиции для покрытий могут быть нанесены на подложку любым подходящим способом, например, с помощью валика, распыления, кисти, разбрызгивания, облива или окунания. Предпочтительно, композиция наносится пульверизатором и валиком.



Подходящие подложки включают металлы или синтетические материалы, дерево, бетон, цемент, кирпич, бумагу или кожу, каждый из которых, необязательно, может быть предварительно обработан или предварительно окрашен. Подходящие металлы включают железо, сталь и алюминий. Нанесенное покрытие может быть очень подходяще отверждено при температуре, например, 0-40°C. Необязательно, может использоваться температура отверждения выше 40°C, в результате чего время отверждения может быть снижено. Предпочтительно, композиция для покрытия может быть использована в качестве прозрачного или непрозрачного грунта или верхнего покрытия или в качестве просветляющего слоя в декоративных применениях.

Изобретение будет дополнительно описано в последующих примерах, которые не должны истолковываться как ограничивающие объем настоящего изобретения.

#### ПРИМЕРЫ

Если не указано иное, свойства композиций для покрытий и получаемых пленок определяются следующим образом.

#### Твердость

Композиции для покрытий наносят на стеклянные пластины стержнем (теоретическая толщина влажной пленки 150 мкм) с использованием установки К для воспроизводимого скоростного способа нанесения. Пленки выдерживают при 23°C в течение 4 недель. Твердость по маятнику Кёнига определяют в ряду

колебаний при нескольких интервалах времени в процессе старения в соответствии с ISO 1522.

#### Разравнивание на олове/покрываемость

Композицию для покрытия наносят кистью на оловянную пластину (12 м<sup>2</sup>/л). После 24 ч сушки при комнатной температуре наносят второй слой на половину пластины. Разравнивание на обеих половинах пластины определяют оценкой следов кисти на шкале от 1 (= плохо) до 10 (= хорошо). Покрываемость также оценивают по той же шкале.

#### Время схватывания

"Практическое" время схватывания определяют при нанесении 80 г/м<sup>2</sup> композиции для покрытия на пластифицированную древесно-стружечную панель и повторном нанесении кистью небольшой полосы каждую минуту. Панель сушат до утра при комнатной температуре. Временем схватывания является время (в минутах), после которого следы кисти от повторного нанесения остаются видимыми на сохнувшей краске.

#### Время влажного края

Время влажного края определяют при нанесении 80 г/м<sup>2</sup> композиции для покрытия на первую половину пластифицированной древесностружечной панели. С 1 минутными интервалами узкие полосы наносят на вторую половину панели, частично перекрывая окрашенную первую половину панели. Панель сушат

до утра при комнатной температуре. Зременем влажного края является время, после которого полоса в зоне перекрытия является видимой.

#### Стойкость к царапанию

Окрашенные пластины царапают гвоздем. Стойкость к царапанию определяют визуально по шкале от 1 (= плохо) до 10 (= хорошо).

#### VOC

VOC композиции для покрытия рассчитывают в соответствии с ASTM 3960-92.

#### Примеры 1-3 и сравнительные примеры А и В

Получают композиции для покрытий, состоящие из следующих компонентов:

60% масс. Neopac E125 / Neorez R2001 (35% масс. в воде/НМП)

25% масс. пасты пигмента (70% масс.  $TiO_2$ , вода и добавки)

3% масс. выравнивающей пасты (15% масс. матирующего агента, вода и добавки)

1% масс. смачивателя (42% масс. в воде)

2% масс. бутилгликоля

добавление НМП и ассоциативного полиуретанового загустителя до 100%.

При- мер	Неорас E125: Neorez R2001 <sup>1</sup>	[C]-η (дПа·с)	Вязкость по Стормеру (ед. Кребса)	VOC (г/л)	Загуститель <sup>2</sup> (тв./тв.)
А	1:0	2	84	258	4,3
1	3:1	2	81	262	4,1
2	1:1	2,1	80	248	3,9
3	1:3	2,1	79	248	3,8
В	0:1	2	75	240	2,9

1 - соотношение полиуретанов рассчитано на твердое вещество.

2 - количество ассоциативного полиуретанового загустителя (тв. на тв. смолу).

При- мер	Разравнивание 1 слой/2 слоя	Твердость по Кёнигу 24 ч/1 неделя	Время схватывания (мин.)	Стойкость к царапанию
А	7/6	28/36	2	1
1	9/8	27/29	7	7
2	9/8	23/28	6	7
3	9/8	12/34	6	7
В	7/6	12/55	2	7

Неожиданно было установлено, что разравнивание и время схватывания водных композиций для покрытий, содержащих смеси Neorez R2001 и Неорас E125 в различных соотношениях, являются лучше, чем разравнивание и время схватывания композиций для покрытий, содержащих одну из двух смол. Твердость

и стойкость к царапанию остаются на очень хорошем уровне в водных композициях для покрытий согласно изобретению.

#### Примеры 4 и 5

Получают белые композиции для покрытий, содержащие смесь 1:1 полиуретанов Neorez R2001 и Neoras E125, смешанную с алкидной эмульсией (1:1).

34% масс. Neoras E125/Neorez R2001 (35% масс. в воде/НМП)

20% масс. алкидной эмульсии

25% масс. пасты пигмента (70% масс.  $TiO_2$ , вода и добавки)

1% масс. смачивателя (42% масс. в воде)

2% масс. бутилгликоля

5% масс. НМП

0,4% масс. кобальтового сиккатива

4% масс. воды

добавление разравнивающей пасты (15% масс. матирующего агента, вода и добавки) и ассоциативного полиуретанового загустителя до 100%.

Алкидную эмульсию получают из изофталевой кислоты, жирной кислоты подсолнечного масла, пара-трет-бутилбензойной кислоты, пентаэритрита и триметилпропана с  $M_n$  4000,  $M_w$  124000 и эмульгируют с 6% масс. поверхностно-активного вещества. Содержание твердого вещества составляет 59,2% масс.

При- мер	Неорас E125: Neorez R2001: алкидная эмульсия	Разравнивание 1 слой/2 слоя	Время схватыва- ния (мин)	Время влажного края (мин)
4	1:1:-	9/8	7	<2
5	1:1:2	8/7	>7	4

Было установлено, что время схватывания полиуретановой смеси (пример 4) 7 мин увеличивается при смешении с алкидной эмульсией (пример 5). Разравнивание слегка снижается, но находится еще на очень хорошем уровне. Время влажного края улучшается от менее 2 мин до примерно 4 мин.

#### Пример 6-8

Получают композиции белого покрытия, содержащие смесь полиуретанов Neorez R2001 и Неорас E125, смешанную с алкидной эмульсией в соответствии с композициями покрытий, указанных в примерах 4-5. Алкидные эмульсии получают из изофталевой кислоты, жирной кислоты подсолнечного масла, паратрет-бутилбензойной кислоты, пентаэритрита и триметилпропана, и они имеют  $M_n$  3200 и  $M_w$  70000. Содержание твердого вещества составляет 59,2% масс.

Пример	Степень полимеризации масла алкидная эмульсия	Неорас E125: Neorez R2001: алкидная эмульсия	Разравнивание 1 слой/2 слоя	Время схватывания (мин)
6	40%	3:1:4	8/7	>7
7	55%	3:1:4	8/7	>7
8	75%	3:1:4	8/5	>7

При смешении полиуретановой смеси с алкидной эмульсией может быть получено белое пигментированное покрытие с превосходным временем схватывания и хорошим разравниванием. Все другие свойства являются приемлемыми.

RU 2221832 C2

RU 2221832 C2