РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 440 377** (13) **C2**

(51) МПК
*C08G 18/22* (2006.01)
*C08G 18/24* (2006.01)
*C09D 175/04* (2006.01)
*C08J 7/18* (2006.01)
*C07F 7/22* (2006.01)

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009101812/04, 20.06.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
**20.06.2007**

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
**22.06.2006 EP 06115888.7**
**11.07.2006 US 60/819,635**

(43) Дата публикации заявки: **27.07.2010** Бюл. № 21

(45) Опубликовано: **20.01.2012** Бюл. № **2**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **GB 2123012 A, 25.01.1984. US 2003/0212164 A1, 13.11.2003. EP 0250364 A2, 23.12.1987. EP 1354903 A1, 12.04.2003. RU 2265035 C2, 27.11.2005. US 3392153 A, 09.07.1968.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: **22.01.2009**

(86) Заявка PCT:
**EP 2007/056145 (20.06.2007)**

(87) Публикация заявки PCT:
**WO 2007/147851 (27.12.2007)**

Адрес для переписки:
**101000, Москва, М. Златоустинский пер., 10, кв. 15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов. Н.В.Кузенковой**

(72) Автор(ы):
**ВАН-ДЕН-БЕРГ Кеймпе-Ян (NL),**
**ВАН-ОРСОТ Йосефус-Кристиан (NL),**
**БЕННИНГСХОФ-ХУЛСБОС Эдит (NL),**
**ВАН-БЕЛЕН Ян-Корнелис (NL)**

(73) Патентообладатель(и):
**ЦИБА ХОЛДИНГ ИНК. (CH)**

## (54) ОТВЕРЖДАЕМАЯ АКТИНИЧНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к отверждаемой актиничным излучением композиции для нанесения покрытия, включающей соединение, содержащее по меньшей мере две изоцианатные группы, соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы, сенсибилизатор и фотолатентный катализатор для реакции изоцианат-гидроксильного присоединения, где фотолатентный катализатор представляет собой органическое соединение металла, включающее олово в качестве каталитически активного металла, и где атом каталитически активного металла в органическом соединении металла не связан с атомами других металлов. Кроме того, описан способ получения покрытия на подложке, включающий стадию нанесения вышеуказанной композиции на подложку, а также комплект частей для приготовления вышеуказанной отверждаемой актиничным излучением композиции для



RU 2440377 C2

RU 2440377 C2

нанесения покрытия. Технический результат - получение отверждаемой актиничным излучением композиции для нанесения покрытия, которая проявляет хороший баланс длительной жизнеспособности и быстрого отверждения после нанесения и облучения и приводит к образованию отвержденных покрытий, на цвет которых не влияют окрашенные остатки и/или фрагменты фотолатентного катализатора. 3 н. и 10 з.п. ф-лы, 4 табл.

RU 2440377 C2

RU 2440377 C2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 440 377** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
*C08G 18/22* (2006.01)
*C08G 18/24* (2006.01)
*C09D 175/04* (2006.01)
*C08J 7/18* (2006.01)
*C07F 7/22* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009101812/04, 20.06.2007**

(24) Effective date for property rights:
**20.06.2007**

Priority:
(30) Priority:
**22.06.2006 EP 06115888.7**
**11.07.2006 US 60/819,635**

(43) Application published: **27.07.2010** Bull. 21

(45) Date of publication: **20.01.2012 Bull. 2**

(85) Commencement of national phase: **22.01.2009**

(86) PCT application:
**EP 2007/056145 (20.06.2007)**

(87) PCT publication:
**WO 2007/147851 (27.12.2007)**

Mail address:
**101000, Moskva, M. Zlatoustinskij per., 10, kv. 15, "EVROMARKPAT", pat.pov. N.V.Kuzenkovoj**

(72) Inventor(s):
**VAN-DEN-BERG Kejmpe-Jan (NL),**
**VAN-ORSOT Josefus-Kristian (NL),**
**BENNINGSKhOF-KhULSBOS Ehdit (NL),**
**VAN-BELEN Jan-Kornelis (NL)**

(73) Proprietor(s):
**TsIBA KhOLDING INK. (CH)**

RU 2440377 C2

## (54) ACTINIC RADIATION CURED COATING COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an actinic radiation cured coating composition containing a compound which contains at least two isocyanate groups, a compound which contains at least two hydroxyl groups, a sensitising agent and a photolatent catalyst for an isocyanate-hydroxl coupling reaction, where the photolatent catalyst is an organometallic compound, containing tin as a catalytically active metal, and where the atom of the catalytically active metal in the organometallic compound is not bonded to atoms of other metals. The invention also describes a method of coating a substrate, involving a step for applying said composition onto the substrate, as well as a set of parts for preparing said actinic radiation cured coating composition.

EFFECT: obtaining an actinic radiation cured coating composition having a good balance of long life and fast curing after application and irradiation, and leads to formation of cured coatings, the colour of which is not affected by coloured residues or photolatent catalyst fragments.

13 cl, 6 ex, 4 tbl

RU 2440377 C2

Изобретение относится к отверждаемой актиничным излучением композиции для нанесения покрытия, включающей соединение, содержащее по меньшей мере две изоцианатные группы, соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы, и фотолатентный катализатор реакции по типу изоцианат-гидроксильного присоединения. Изобретение относится, кроме того, к способу получения покрытия на подложке и к комплекту частей.

Отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия вышеупомянутого типа известна из описания научно-исследовательской работы 42616. В этом документе описан активированный дневным светом катализатор, который можно использовать в композициях для нанесения покрытий для реакции изоцианатных и гидроксильных групп. Этот катализатор представляет собой рутениевый комплекс, обладающий связью между рутением и оловом. В результате облучения дневным светом такой комплекс разлагается на рутенийсодержащий фрагмент и радикал $SnR_3$. Вследствие реакции с окружающими соединениями существование этих радикалов прекращается. После прекращения существования радикалов образовавшиеся содержащие $SnR_3$ соединения обладают активностью в качестве катализаторов реакции изоцианат-гидроксильного присоединения, тогда как до облучения комплекса не обладают.

Недостаток известной отверждаемой актиничным излучением композиции для нанесения покрытия заключается в том, что катализатор обладает окраской. Как следствие, нанесенное покрытие также обладает окраской. Хотя при облучении лучами в видимой области спектра интенсивность окраски уменьшается, отвержденное покрытие обесцвечивается не полностью. Это ограничивает полезность известной композиции для нанесения покрытия, в частности для применения там, где требуется подгонка цвета, в частности когда необходимо заново отполировать автомобили. Активация катализатора дневным светом требует особых мер предосторожности при манипулировании с катализатором и композицией для нанесения покрытия с целью предотвратить преждевременную активацию катализатора непреднамеренным воздействием дневным светом. Более того, для достижения практических скоростей отверждения требуется относительно большое количество катализатора.

Отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия известна также из US 4549945. В этом документе сказано, что добавление некоторых оловоорганических соединений в смесь диизоцианата и полиола обеспечивает образование фотоотверждаемой композиции, которая, когда на нее воздействует ультрафиолетовое излучение, быстро отверждается. Отверждение не происходит до тех пор, пока на реакционную смесь не воздействуют ультрафиолетовым излучением в той степени, которой достаточно для эффекта активации чувствительного к УФ-лучам оловоорганического соединения. Полезные чувствительные к УФ-лучам оловоорганические соединения обладают олово-оловянной связью.

Оловоорганические соединения, описанные в этом документе, проявляют, как установлено, плохую растворимость в композициях для нанесения покрытий, включающих полиизоцианат и полиол, обуславливая затруднения для гомогенного распределения в композиции. Более того, композиции, известные из US 4549945, для адекватной активации катализатора требуют облучения более опасными лучами, в УФ-В и/или УФ-Б области спектра, тогда как менее опасные лучи, в УФ-А области спектра, оказываются недостаточными.

Задачей настоящего изобретения является создание отверждаемой актиничным

излучением композиции для нанесения покрытия, которая свободна от вышеописанных недостатков известных композиций. Более конкретно такая композиция должна привести к отвержденным покрытиям, на цвет которых окрашенные остатки и/или фрагменты фотолатентного катализатора не влияют, что позволяет, таким образом, использовать композиции для тех целей, где требуется цветовое соответствие с окружающими покрытыми поверхностями, в частности когда необходимо заново отполировать автомобили. Композиция не должна быть склонной к активации в отношении отверждения непреднамеренным воздействием обычным дневным светом до нанесения. Активация катализатора в композиции в предпочтительном варианте должна быть возможной с использованием менее опасных излучений, в УФ-А и УФ-Б областях спектра и не должна требовать опасного излучения в УФ-В области спектра. Более того, фотолатентный катализатор должен быть достаточно растворимым в композициях для нанесения покрытий, включающих полиизоцианат и полиол, что обеспечивает гомогенное распределение фотолатентного катализатора в композиции. Композиция для нанесения покрытия должна также проявлять хороший баланс длительной жизнеспособности и быстрого отверждения после нанесения и облучения. Такого баланса трудно добиться с нелатентными катализаторами отверждения, в частности в так называемых композициях для нанесения покрытия с высоким содержанием сухого вещества, т.е. в композициях, обладающих высоким содержанием нелетучих веществ.

Объектом изобретения является отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия, включающая соединение, содержащее по меньшей мере две изоцианатные группы, соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы, сенсибилизатор и фотолатентный катализатор для реакции изоцианат-гидроксильного присоединения, в которой фотолатентный катализатор представляет собой органическое соединение металла, включающее латентный каталитически активный металл, где атом латентного каталитически активного металла в органическом соединении металла не связан с атомами других металлов.

Эта композиция приводит к образованию отвержденных покрытий, на цвет которых не влияют окрашенные остатки и/или фрагменты фотолатентного катализатора. Следовательно, композиция может быть использована для применения там, где требуется подгонка цвета, в частности когда необходимо заново отполировать автомобили. Эта композиция не склонна к активации в отношении отверждения непреднамеренным воздействием обычного дневного света до нанесения. Активация катализатора в композиции возможна менее опасными лучами, в УФ-А области спектра, и не требует опасных лучей, в УФ-В и/или УФ-Б области спектра. Более того, фотолатентный катализатор оказывается достаточно растворимым в композиции для нанесения покрытия, что обеспечивает гомогенное распределение фотолатентного катализатора в композиции.

Приемлемые соединения, содержащие по меньшей мере две изоцианатные группы, представляют собой органические диизоцианаты. В предпочтительном варианте такое соединение представляет собой полиизоцианат, такой как алифатический, циклоалифатический или ароматический ди-, три- или тетраизоцианат. Примеры диизоцианатов включают 1,2-пропилендиизоцианат, триметилендиизоцианат, тетраметилендиизоцианат, 2,3-бутилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат, октаметилендиизоцианат, 2,2,4-триметилгексаметилендиизоцианат, додекаметилендиизоцианат, диизоцианат ω, ω'-дипропилового эфира, 1,3-циклопентандиизоцианат, 1,2-циклогександиизоцианат, 1,4-циклогександиизоцианат,

изофорондиизоцианат, 4-метил-1,3-диизоцианатоциклогексан, транс-винилидендиизоцианат, дициклогексилметан-4,4'-диизоцианат (Desmodur® W), толуолдиизоцианат, 1,3-бис-(изоцианатометил)бензол, ксилилендиизоцианат, α,α,α',α'-тетраметилксилилендиизоцианат (TMXDI®), 1,5-диметил-2,4-бис-(2-изоцианатоэтил)бензол, 1,3,5-триэтил-2,4-бис-(изоцианатометил)бензол, 4,4'-диизоцианатодифенил, 3,3'-дихлор-4,4'-диизоцианатодифенил, 3,3'-дифенил-4,4'-диизоцианатодифенил, 3,3'-диметокси-4,4'-диизоцианатодифенил, 4,4'-диизоцианатодифенилметан, 3,3'-диметил-4,4'-диизоцианатодифенилметан и диизоцианатонафталин. Примеры триизоцианатов включают 1,3,5-триизоцианатобензол, 2,4,6-триизоцианатотолуол, 1,8-диизоцианато-4-(изоцианатометил)октан и лизинтриизоцианат. К ним относятся также продукты присоединения и олигомеры полиизоцианатов, например карбамилмочевины, изоцианураты, аллофанаты, уретдионы, уретаны и их смеси. Примеры таких олигомеров и продуктов присоединения представляют собой продукт присоединения 2 молекул диизоцианата, например гексаметилендиизоцианата или изофорондиизоцианата, к диолу, такому как этиленгликоль, продукт присоединения 3 молекул гексаметилендиизоцианата к 1 молекуле воды (доступен под торговым наименованием Desmodur N фирмы Bayer), продукт присоединения 1 молекулы триметилолпропана к 3 молекулам толуолдиизоцианата (доступен под торговым наименованием Desmodur L фирмы Bayer), продукт присоединения 1 молекулы триметилолпропана к 3 молекулам изофорондиизоцианата, продукт присоединения 1 молекулы пентаэритрита к 4 молекулам толуолдиизоцианата, продукт присоединения 3 моль м-α,α,α',α'-тетраметилксилолдиизоцианата к 1 молю триметилолпропана, изоциануратный тример 1,6-диизоцианатогексана, изоциануратный тример изофорондиизоцианата, уретдионовый димер 1,6-диизоцианатогексана, карбамилмочевина 1,6-диизопианатогексана, аллофанат 1,6-диизоцианатогексана и их смеси. Можно использовать также асимметрические тримеры диизоцианатов, такие как Desmodur XP 2410 фирмы Bayer. Более того, для применения приемлемы (со)полимеры мономеров с изоцианатной функциональной группой, такие как α,α'-диметил-м-изопропенилбензилизоцианат. Приемлемы также олигомеры и полимеры с изоцианатной концевой группой. Такие олигомеры или полимеры могут быть получены реакцией предшественника с активной водородной функциональной группой со стехиометрическим избытком диизоцианата. Приемлемые активные водородные функциональные группы представляют собой гидроксильные группы, тиоловые группы и первичные и вторичные аминогруппы. Можно также использовать донорные группы Михаэля, такие как малонаты и ацетоацетаты. Предшественником с активной водородной функциональной группой может служить мономер, олигомер или полимер.

Примеры приемлемых олигомеров или полимеров с гидроксильной функциональной группой как предшественники представляют собой сложные полиэфиры с гидроксильной функциональной группой, полиакрилаты с гидроксильной функциональной группой, поликарбонаты с гидроксильной функциональной группой, а также их смеси или гидриды.

Можно также использовать гидрофильно модифицированные полиизоцианаты, в частности когда композиция для нанесения покрытия представляет собой водную композицию для нанесения покрытия. Гидрофильная модификация полиизоцианатов может быть осуществлена благодаря присутствию ионогенных или неионогенных полярных групп. Примерами приемлемых гидрофильных полиизоцианатов являются

продукты Bayhydur 3100, Bayhydur XP 2487/1 и Bayhydur XP 2570, которые все доступны на фирме Bayer.

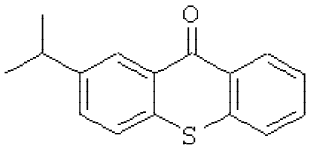
Для того чтобы добиться достаточной долговечности вне помещения алифатические полиизоцианаты предпочтительнее ароматических полиизоцианатов, в частности когда композицию для нанесения покрытия наносят в виде верхнего слоя в многослойном лакокрасочном покрытии. Алифатические группы могут быть ациклическими или циклическими.

Приемлемые соединения, включающие по меньшей мере две гидроксильные группы, могут представлять собой мономеры, олигомеры, полимеры и их смеси. Примерами олигомеров и мономеров с гидроксильной функциональной группой являются касторовое масло, триметилолпропан и диолы. Могут быть в особенности упомянуты разветвленные диолы, такие как описанные в международной заявке на патент WO 98/053013, например 2-бутилэтил-1,3-пропандиол. Примеры приемлемых полимеров включают сложные олигоэфирполиолы, полиакрилатполиолы, поликарбонатполиолы, полиуретанполиолы и их смеси и гидриды. Такие полимеры обычно известны специалисту в данной области техники и технически доступны. Приемлемые сложные олигоэфирполиолы, полиакрилатполиолы и их смеси описаны, например, в международной заявке на патент WO 96/20968 и в европейской заявке на патент EP 0688840 A. Примеры приемлемых полиуретанполиолов представлены в международной заявке на патент WO 96/040813.

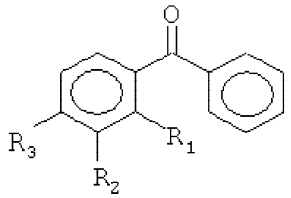
В композиции для нанесения покрытия в соответствии с изобретением приемлемое значение эквивалентного отношения изоцианатных функциональных групп к гидроксильным группам находится в пределах от 0,5 до 4,0, предпочтительно в пределах от 0,7 до 2,5, а более предпочтительно в пределах от 0,8 до 1,2. Обычно массовое отношение связующих веществ с гидроксильными функциональными группами к сшивающему агенту с изоцианатной функциональной группой в композиции для нанесения покрытия в пересчете на содержание нелетучих веществ находится в пределах от 85:15 до 15:85, предпочтительно в пределах от 70:30 до 30:70.

Композиция для нанесения покрытия в соответствии с изобретением дополнительно включает сенсибилизатор. Сенсибилизатор представляет собой поглощающий излучение агент, который усиливает активацию фотолатентного катализатора. Сенсибилизатор можно использовать для повышения спектральной чувствительности фотолатентного катализатора. Более конкретно, сенсибилизатор можно добавлять в отверждаемую облучением композицию для возможности активации композиции облучением, обладающим длинами волн за пределами диапазона поглощения самого фотолатентного катализатора.

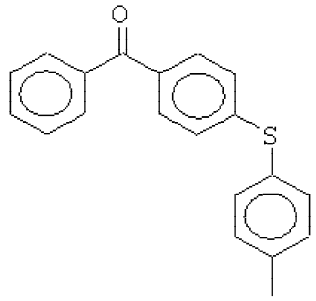
Примерами подходящих сенсибилизаторов являются тиоксантоны, такие как изопропилтиоксантон в соответствии со следующей формулой

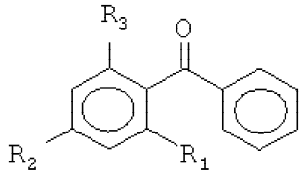



оксазины и родамины. Также приемлемы бензофенон и его производные. Примерами подходящих производных бензофенона являются:



в которой $R_1$, $R_2$ и $R_3$ могут быть одинаковыми или разными и обозначают $CH_3$ или H,





в которых $R_1$, $R_2$ и $R_3$ могут быть одинаковыми или разными и обозначают $CH_3$ или H. Такие сенсибилизаторы технически доступны, например, на фирме Lambson. Также приемлемы красители, такие как Rose Bengal, Метиленовый голубой и Eosin Y. В объеме настоящего изобретения в качестве сенсибилизаторов можно также использовать образующие радикалы фотоинициаторы, такие как гидроксикетоны, аминокетоны, бензофеноны и ацилфосфиноксиды.

В случае присутствия сенсибилизатор обычно используют в количестве от 0,02 до 8 мас.% в пересчете на сухой отверждаемый материал композиции для нанесения покрытия, предпочтительно от 0,1 до 4 мас.%.

Композиция по изобретению включает фотолатентный катализатор для реакции изоцианат-гидроксильного присоединения. До облучения актиничными лучами фотолатентный катализатор не обладает или обладает всего лишь низкой каталитической активностью для реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп. Фотолатентный катализатор представляет собой органическое соединение металла, включающее латентный каталитически активный металл, и атом этого латентного каталитически активного металла в органическом соединении металла с атомами других металлов не связан. Органические соединения металлов представляют собой соединения, содержащие по меньшей мере одну ковалентную связь между атомом металла и углеродным атомом органического остатка. Необходимо отметить, что комплексы, образованные из металла (ионов) и ароматических кольцевых систем, не обладают ковалентной связью между углеродными атомами ароматической кольцевой системы и атомом металла. Следовательно, такие комплексы, из которых в качестве примеров могут быть упомянуты ферроцен и производные, как органические соединения металлов не рассматриваются. Примерами приемлемых каталитически активных металлов являются олово, висмут, железо, ванадий, церий, медь и цирконий. В объеме изобретения предусмотрено также применение смеси фотолатентных катализаторов

на основе тех же или разных металлов.

Фотохимически индуцированное отщепление органической группы, присоединенной к латентному каталитически активному металлу, может инициировать активацию фотолатентного катализатора. Следовательно, в одном варианте фотолатентный катализатор обладает по меньшей мере одной органической группой, присоединенной к металлу посредством фотолитически разрываемой связи. В предпочтительном варианте фотолатентный катализатор обладает двумя органическими группами, присоединенными к металлу посредством фотолитически разрываемых связей. Примерами приемлемых фотолитически отщепляемых органических групп, присоединенных к металлу, являются группы формулы

$-CH_2-Ar$,

в которой Ar обозначает ароматическую группу. Примерами приемлемых ароматических групп служат фенильные группы, нафтильные группы, фурильные группы, тиенильные группы, пиридильные группы и N-замещенные пиррольные группы. Ароматические группы необязательно замещают, например, алкильными группами, галогенидными группами, нитрогруппами и алкоксигруппами. Замещение арильных групп электронодонорными группами, такими как метоксигруппы, можно использовать для смещения спектра поглощения фотолатентного катализатора в сторону более длинных волн, благодаря чему становится возможной активация менее опасным излучением, в УФ-А области спектра. Более того, для насыщения валентностей рассматриваемого металла к атому металла присоединяют дополнительные группы. Такие группы могут быть одновалентными радикалами, включающими водородный атом, гидроксильную и алк(ен)ильную группы, содержащие от 1 до 30 углеродных атомов, которые могут быть линейными или разветвленными и могут, что необязательно, содержать один или несколько гетероатомов и групп, выбранных из ряда атомов кислорода, азота, серы, фосфора, сульфона, сульфокси и остатка сложного эфира, необязательно замещенных эпоксидной, циано, аминогруппой, тиолом, гидроксилом, галогеном, нитро, фосфором, сульфокси, амидо, простым эфиром, сложным эфиром, карбамидной, уретановой, тиоэфирной, тиоамидной, амидной, карбоксильной, карбонильной, арильной и ацильной группами. Для хорошей растворимости фотолатентного катализатора в органических композициях для нанесения покрытия этот фотолатентный катализатор в предпочтительном варианте является неионогенным, т.е. не состоит из заряженных ионов и противоионов.

Примерами приемлемых фотолатентных катализаторов являются дибутилди(3-метоксибензил)олово, дибутилди(нафталин-1-илметил)олово и ди(нафталин-2-илметил)олово. Предпочтительный фотолатентный катализатор представляет собой дибутилдибензилолово.

Фотолатентный катализатор обычно содержится в композиции в количестве от 0,01 до 5 мас.% в пересчете на количество нелетучих веществ композиции. Скорость отверждения обычно возрастает с увеличением пропорции катализатора, например по меньшей мере 0,1 мас.%, по меньшей мере 0,2 мас.% или по меньшей мере 0,4 мас.%, в пересчете на количество нелетучих веществ композиции. Чрезмерно высокая пропорция катализатора может негативно повлиять на жизнеспособность композиции или может вызвать чрезмерно быстрое отверждение покрытия, что, в свою очередь, может ухудшить его внешний вид. Следовательно, приемлемая пропорция катализатора не превышает 4 мас.%, предпочтительно 2,5 мас.%, в пересчете на количество нелетучих веществ композиции. В отдельных случаях оптимальная

пропорция катализатора может зависеть от конкретного типа катализатора и от целевого баланса жизнеспособности и скорости отверждения.

Композиция по изобретению может быть свободной от летучих разбавителей. По другому варианту с целью понизить вязкость до целевого уровня в композицию вводят летучий разбавитель. В одном варианте летучий разбавитель может представлять собой органический растворитель. Примерами подходящих органических растворителей для композиции для нанесения покрытия являются углеводороды, такие как толуол, ксилол, Solvesso® 100; кетоны, такие как ацетон, 2-бутанон, метиламилкетон и метилизоамилкетон; терпены, такие как дипентен и хвойное масло; галоидированные углеводороды, такие как дихлорметан и парахлорбензотрифторид; простые эфиры, такие как этиленгликольдиметиловый эфир, дипропиловый эфир, дибутиловый эфир, дипентиловый эфир, диоктиловый эфир; сложные эфиры, такие как этилацетат, этилпропионат, н-бутилформиат, н-бутилацетат, н-бутилпропионат, н-бутилбутират, соответствующие трет-бутиловый, втор-бутиловый и изобутиловый сложные эфиры, сложные эфиры линейного или разветвленного пентанола, гексанола и октанола, такие как 2-этилгексанол; и сложные эфиры простых эфиров, такие как метоксипропилацетат и этоксиэтилпропионат. Можно использовать также смеси этих соединений.

Принимая во внимание современное и будущее законодательство, в предпочтительном варианте композиция, используемая в соответствии с изобретением, обладает низким содержанием летучих органических соединений (ЛОС). Примерами приемлемых значений содержания ЛОС являются 500 г/л или меньше, 420 г/л или меньше или 250 г/л или меньше. Предлагаемая композиция особенно приемлема для приготовления композиций для нанесения покрытия, обладающих низким содержанием ЛОС. В сравнении с композициями с высоким содержанием ЛОС композиции с низким содержанием ЛОС требуют более высокой концентрации функциональных групп в связующем веществе и часто более значительного количества сшивающего катализатора с целью компенсировать нехватку физического высыхания более быстрой химической сшивкой. В случаях стандартных нелатентных катализаторов требуемая более высокая реакционная способность может быть достигнута только за счет жизнеспособности композиции. Следовательно, в случаях нелатентных катализаторов составление композиций для нанесения покрытия, включающих полиизоцианат и полиол, обладающих очень низким содержанием ЛОС и хорошим балансом жизнеспособности и скорости отверждения, сопряжено с затруднениями технологического порядка. Благодаря латентности катализатора предлагаемой композиции такие затруднения могут быть преодолены, поскольку в такую композицию могут быть без ухудшения жизнеспособности включены относительно большие количества фотолатентного катализатора. Таким образом может быть достигнут хороший баланс низкого содержания ЛОС, жизнеспособности и скорости высыхания.

В другом варианте композиция для нанесения покрытия по изобретению представляет собой водную композицию, в которой летучий разбавитель состоит по существу из воды. Примерами приемлемых связующих веществ, служащих в качестве соединений, содержащих по меньшей мере две гидроксильные группы, в водных композициях для нанесения покрытия являются сложные олигоэфирполиолы, полиакрилатполиолы и полиуретанполиолы. Они могут быть использованы в форме водных растворов, дисперсий или эмульсий. Такие связующие вещества с гидроксильной функциональной группой для водных композиций для нанесения

покрытия в данной области техники обычно известны. Конкретные примеры представлены в международных заявках на патенты WO 01/81441, WO 00/49100 и WO 00/39181.

В дополнение к компонентам, описанным выше, в композиции для нанесения покрытия в соответствии с настоящим изобретением могут содержаться другие соединения. Такими соединениями могут быть основные связующие вещества и/или реакционноспособные разбавители, необязательно включающие реакционноспособные группы, которые могут быть сшиты с вышеупомянутыми соединениями с гидроксильными функциональными группами и/или сшивающими агентами с изоцианатной функциональной группой. Примеры включают ацетобутират целлюлозы, эпоксидные смолы с гидроксильными функциональными группами, алкиды и дендримерные полиолы, такие как описанные в международных патентных заявках WO 93/17060 и WO 99/16810.

Композиция для нанесения покрытия может также включать латентные соединения с гидроксильными функциональными группами, такие как соединения, включающие бициклический сложный орто-эфир, сложный спиро-орто-эфир, спиро-орто-силикатные группы или бициклические амидацетали. Эти соединения и их применение представлены в международных заявках на патенты соответственно WO 97/31073, WO 2004/031256 и WO 2005/035613. Наконец могут содержаться кетонные смолы, эфиры аспарагиловой кислоты и латентные или нелатентные соединения с функциональными аминогруппами, такие как оксазолидины, кетимины, альдимины, диимины, вторичные амины и полиамины. Эти и другие соединения специалисту в данной области техники известны и упомянуты, помимо прочего, в US 5214086.

Композиция для нанесения покрытия в соответствии с изобретением далее может включать другие компоненты, добавки или вспомогательные вещества, которые обычно используют в композициях для нанесения покрытий, такие как пигменты, красители, поверхностно-активные вещества, содействующие диспергированию пигмента вещества, разравнивающие и смачивающие агенты, такие как BYK 306 и Byk 331 фирмы Byk Chemie, препятствующие образованию рябизны вещества, пеногасители, препятствующие образованию потеков добавки, термостабилизаторы, светостабилизаторы, поглотители УФ-лучей, антиоксиданты и наполнители. Когда в композиции содержатся поглотители УФ-лучей, их количества и типы в целесообразном варианте выбирают таким образом, чтобы избежать препятствования отверждению композиции УФ-лучами.

В одном варианте композиция для нанесения покрытия дополнительно включает продляющую жизнеспособность добавку. Продляющая жизнеспособность добавка особенно благотворна, когда фотолатентный катализатор проявляет также некоторую степень каталитической активности в латентной форме. Может также случиться, что фотолатентный катализатор содержит каталитически активные примеси, которые ухудшают жизнеспособность композиции. Продляющие жизнеспособность добавки увеличивают жизнеспособность композиции для нанесения покрытия, т.е. время в пределах от смешения всех компонентов и до момента, когда вязкость становится слишком высокой для композиции, которая должна быть нанесена. В целесообразном варианте продляющая жизнеспособность добавка может содержаться в таких же количествах, как упомянутые выше фотолатентные катализаторы. Предпочтительные продляющие жизнеспособность добавки оказывают всего лишь ограниченное или не оказывают никакого негативного воздействия на скорость высыхания композиции для нанесения покрытия, в частности при

отверждении нанесенного покрытия при повышенной температуре, в частности от 40 до 60°C. Таким образом, эти продляющие жизнеспособность добавки улучшают баланс жизнеспособности и скорости высыхания. Продляющая жизнеспособность добавка может также обладать благотворным влиянием на внешний вид покрытия. Примерами приемлемых продляющих жизнеспособность добавок являются содержащие карбоксильную группу соединения, такие как уксусная кислота, пропионовая кислота и пентановая кислота. Предпочтительны ароматические содержащие карбоксильную группу соединения, в частности бензойная кислота.

Другие приемлемые продляющие жизнеспособность добавки представляют собой дикарбонильные соединения, такие как 2,4-пентандион, фенольные соединения, третичные спирты, такие как третичный бутанол и третичный амиловый спирт, и содержащие тиоловую группу соединения. Возможно также применение сочетания вышеупомянутых продляющих жизнеспособность добавок, такого как сочетание содержащего ароматическую карбоксильную группу соединения и содержащего тиоловую группу соединения.

Объектом изобретения является также способ получения покрытия на подложке. Такой способ включает следующие стадии:

(а) нанесение отверждаемой актиничным излучением композиции покрытия, включающей соединение, содержащее по меньшей мере две изоцианатные группы, соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы, и фотолатентный катализатор реакции изоцианат-гидроксильного присоединения, где фотолатентный катализатор представляет собой органическое соединение металла, включающее каталитически активный металл, и где атом каталитически активного металла в органическом соединении металла не связан с атомами других металлов, на подложку и

(б) облучение нанесенной композиции покрытия актиничными лучами, вызывающими активацию фотолатентного катализатора.

Отверждаемая актиничным излучением композиция покрытия может быть нанесена на любую подложку. Подложка может представлять собой, например, металл, в частности железо, сталь и алюминий, пластмассу, дерево, стекло, синтетический материал, бумагу, кожу или слой другого покрытия. Слой другого покрытия может состоять из композиции для нанесения покрытия по настоящему изобретению, или им может служить другая композиция для нанесения покрытия. Отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия по настоящему изобретению проявляет особую полезность в виде непигментированных покрытий, грунтов, окрашенных пигментом верхних слоев, грунтовочных покрытий и наполнителей. Когда ее наносят как грунтовочное покрытие и/или заполняющую композицию, приемлемая композиция для нанесения покрытия включает антикоррозионные пигменты, необязательно в сочетании с наполнителями. В одном варианте способа композицию для покрытия наносят в виде слоя в многослойном лакокрасочном покрытии, например в виде верхнего покрывного слоя в многослойном лакокрасочном покрытии. Верхний слой в предпочтительном варианте наносят в форме непигментированного покрытия поверх окрашенного и/или сообщающего эффект грунта. Грунтом может служить водный грунт или грунт на основе растворителя. Такие многослойные лакокрасочные покрытия, как правило, наносят на внешнюю поверхность автомобилей.

Эти композиция для покрытия и способ приемлемы для нанесения покрытия на такие объекты, как мосты, трубопроводы, промышленные установки и здания,

нефтяное и газовое оборудование или корабли. Эти композиция и способ особенно приемлемы для отделки и повторной полировки автомобилей и крупногабаритных транспортных средств, таких как поезда, грузовые автомобили, автобусы и аэропланы.

В способе повторной полировки автомобилей в соответствии с изобретением композиция для покрытия может быть нанесена на автомобиль или его часть. Способ приемлем для повторной полировки всего автомобиля. По другому варианту существует возможность для повторной полировки поврежденных панелей или запасных частей. Однако в другом варианте повторную полировку можно проводить для ремонта небольших царапин или вмятин без повторной полировки всего корпуса панели. Этот последний метод обычно называют точечным ремонтом. Нанесение композиции для покрытия можно проводить по любому методу, который приемлем для нанесения жидкой композиции покрытия на подложку. Примерами подходящих методов являются обработка кистью, валиком и распыление. Наилучших результатов часто добиваются, когда композицию покрытия наносят распылением.

Как сказано выше, после нанесения композиции покрытия нанесенный слой покрытия под влиянием актиничного излучения отверждается. Примеры приемлемых форм актиничного излучения включают излучение пучка электронов, УФ-излучение и излучение в видимой области спектра. Предпочтительно УФ-излучение, в частности менее опасные лучи, в УФ-А области спектра. Экспонирование нанесенной композиции покрытия можно осуществлять перед, во время или после испарения летучего разбавителя, который может, что необязательно, содержаться в композиции для нанесения покрытия. При облучении фотолатентный катализатор активируется с образованием активного катализатора реакции изоцианат-гидроксильного присоединения. Облучать нанесенную композицию покрытия в течение всего периода отверждения необходимости нет. Достаточно ее облучать до тех пор, пока в каталитически активные материалы не превратится существенная часть фотолатентного катализатора. Фактическая продолжительность облучения зависит от длины волны актиничного излучения, интенсивности излучения, а также от количества и типа используемого фотолатентного катализатора. Приемлемыми источниками актиничного излучения являются те, которые обычны для пучка электронов и УФ. Так, например, можно использовать источники УФ-излучения, такие как ртутные лампы высокого, среднего и низкого давления. Другими примерами являются люминесцентные лампы, дейтерийгалогенидные источники света, источники лазерных лучей, ртутно-ксеноновые лампы, испускающие УФ-лучи диоды (СИД) и металлогалогенидные лампы. Кроме того, можно использовать, например, лампы с галлием и другими примесями, преимущественно для окрашенных пигментом покрытий. Возможно также ускорение отверждения композиции для нанесения покрытия с помощью коротких импульсов актиничного излучения.

В одном варианте выполнения настоящего изобретения, преимущественно когда отверждение непигментированных покрытий ускоряют, нанесенную композицию для покрытия облучают с использованием источников УФ-излучения низкой энергии, т.е. отверждают так называемым дневным светом. Источники УФ-излучения низкой энергии испускают излучение с волнами большей длины, чем обычные источники УФ-излучения. Источники УФ-излучения низкой энергии едва ли испускают какое-либо излучение в УФ-В области спектра, они испускают лучи главным образом в УФ-А области спектра и излучение с длиной волны на границе в УФ-В и УФ-А областях спектра. Одно преимущество применения источника излучения, испускающего излучение, обладающее длиной волны $200 \leq \lambda \leq 500$ нм, заключается в том, что для

применения он безопаснее, чем обычные источники УФ-излучения, которые испускают относительно большое количество лучей в УФ-В и/или УФ-Б области спектра. Другое преимущество состоит в том, что лампы отверждения дневным светом дешевле обычных ламп УФ-лучей. Технически доступные лампы отверждения дневным светом представляют собой, например, лампы типа для соляриев и особые люминесцентные лампы, такие как лампы TL03, TL05 и TL10R (фирмы Philips) и лампы УФ-лучей BLB (фирмы CLE Design). В качестве примера технически доступной лампы отверждения дневным светом, которая испускает короткие световые импульсы, могут быть упомянуты безртутные ксеноновые импульсные лампы УФ/ВДИ-излучения. Интенсивность излучения обычно находится в пределах от 0,1 до 100 мВт/см$^2$.

Обычно продолжительность облучения находится в интервале от 0,01 с до 30 мин. Как правило, облучение проводят в течение периода от 1 с до 15 мин. После этого отверждение происходит по существу благодаря реакции изоцианатных групп и гидроксильных групп с образованием уретановых связей. Отверждение обычно завершают в температурном диапазоне от 0 до 80°С. В одном варианте отверждение проводят при комнатной температуре, т.е. в интервале от примерно 5 до примерно 40°С. В другом варианте отверждение завершают в нагретой вулканизационной камере, например, при температуре от 40 до 80°С.

Как обычно в случаях композиций для нанесения покрытия, включающих соединение, содержащее по меньшей мере две изоцианатные группы, и соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы, реакция изоцианатных групп и гидроксильных групп начинается при смешении компонентов композиции, даже в отсутствии катализатора или когда катализатор содержится в латентной форме. Как следствие, композиция в соответствии с изобретением отверждается также, хотя и медленно, на участках, которые не облучают, в отличие от отверждения отверждаемых облучением покрытий, которое происходит за счет радикальной полимеризации. В этом состоит особое преимущество, когда покрытие наносят на объекты трехмерной формы, обладающие складками и выемками. В этом случае равномерное распределение интенсивности облучения по всей покрытой поверхности может быть затруднительным или невозможным для достижения. Как дальнейшее следствие начала реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп, при смешении компонентов композиции эта последняя обладает ограниченной жизнеспособностью. Соответственно, в приемлемом варианте композицию готовят как многокомпонентную композицию, например как двухкомпонентную композицию или как трехкомпонентную композицию. Следовательно, изобретение также относится к комплекту частей для приготовления отверждаемой актиничным излучением композиции для нанесения покрытия, включающей:

а) модуль А), включающий соединение, содержащее по меньшей мере две изоцианатные группы, и

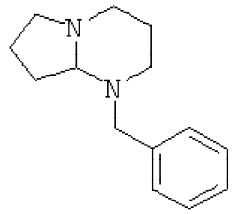
б) модуль Б), включающий соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы,

где в по меньшей мере одном из модулей А) и Б) или в дополнительном модуле В) содержатся сенсибилизатор и фотолатентный катализатор для реакции изоцианат-гидроксильного присоединения, где фотолатентный катализатор представляет собой органическое соединение металла, включающее каталитически активный металл, и где атом каталитически активного металла в органическом соединении металла не связан с атомами других металлов.

Примеры

Используемые исходные материалы:

| | |
|---|---|
| Tolonate HDT-LV | Полиизоцианат на основе изоциануратного тримера гексаметилендиизоцианата фирмы Rhodia |
| Сложный олигоэфирполиол | Сложный олигоэфирполиол в соответствии с примером 2 заявки WO 2002/098942 |
| Раствор ИТКс | Смесь, включающая 10 мас.ч. изопропилтиоксантона и 90 мас.ч. н-бутилацетата |
| Раствор BMS | Смесь, включающая 10 мас.ч. Speedcure® BMS фирмы Lambson и 90 мас.ч. н-бутилацетата |
| Раствор Irgacure 184 | Смесь, включающая 10 мас.ч. Irgacure 184 фирмы Ciba Specialty Chemicals и 90 мас.ч. н-бутилацетата |
| Раствор BYK 306 | Смесь, включающая 10 мас.ч. BYK 306 фирмы Byk Chemie и 90 мас.ч. этил-3-этоксипропионата |
| Раствор ДБОЛ | Смесь, включающая 10 мас.ч. дибутилоловодилаурата и 90 мас.ч. н-бутилацетата |
| Раствор фотолатентного основания | Смесь, включающая 20 мас.ч. соединения в соответствии со следующей структурой |



и 80 мас.ч. н-бутилацетата

| | |
|---|---|
| Циклопентадиенил железа, раствор соединения | Смесь, включающая 10 мас.ч. (эта-5-циклопентадиенил)(эта-6-флуорен)гексафторфосфата железа и 90 мас.ч. 2-бутанона |

Стадию высыхания нанесенных слоев покрытия определяли вручную, причем различали 10 стадий высыхания:

1. Все еще мокрое покрытие легко стирают большим пальцем.

2. При прикосновении к покрытию большим пальцем из краски могут вытягиваться нити.

3. Покрытие обладает когезионностью, но легко повреждается до подложки при осторожном потирании большим пальцем.

4. Потирание большим пальцем оставляет явную отметину.

5. Осторожное потирание большим пальцем с трудом оставляет отметину. Пучок ваты, упавший на краску, можно сдувать. Покрытие является высушенным "от пыли".

6. Осторожное потирание большим пальцем отметины не оставляет. При осторожном потирании или толкании ладонью руки ощущается эффект липкости.

7. При осторожном потирании или толкании ладонью руки липкость не отмечают. Покрытие является нелипким.

8. При сильном толкании большой палец оставляет постоянную отметину.

9. Отметина от сильного толкания большим пальцем исчезает после 1-2 мин. Покрытие является высохшим до исчезновения липкости.

10. Покрытие можно с трудом или невозможно повредить царапанием ногтем (человека). Покрытие является затвердевшим насквозь.

Получение дибутилдибензилолова

В азотной атмосфере в сухую 2-литровую 3-горлую колбу, оборудованную капельной воронкой с компенсацией давления, термометром, валом магнитной мешалки и холодильником, загружали 35,1 г (1,45 моль) магниевой стружки. Добавляли 200 мл сухого диэтилового эфира, небольшой кристалл иода и 50 мл раствора 182,9 г (1,45 моль) бензилхлорида в 800 мл сухого диэтилового эфира. После примерно 5 мин начиналась реакция. Начало реакции сопровождалось исчезновением коричневой окраски от иода и ростом температуры. В течение одного часа добавляли

остальной бензилхлорид в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение следующего часа. Получали темно-голубой раствор с некоторым количеством остаточного магния. Раствор декантировали в азотной атмосфере в другую сухую 2-литровую 3-горлую колбу для удаления остаточного магния. Раствор бензилмагнийхлорида охлаждали на ледяной бане. Капельную воронку наполняли раствором 109,8 г дибутилоловохлорида (0,36 моль) в 300 мл сухого диэтилового эфира. Затем в перемешиваемый бензилмагнийхлорид в течение 30 мин добавляли раствор дибутилоловохлорида с поддержанием максимальной реакционной температуры 25°C. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. На следующий день смесь медленно выливали в 3-литровый химический стакан, наполненный 300 г измельченного льда. Смесь перемешивали в течение нескольких минут, позволяя льду расплавиться. 2 М раствор соляной кислоты добавляли до тех пор, пока значение pH не достигало примерно 7. Органическую фазу, содержавшую продукт, промывали водой и в дальнейшем сушили безводным сульфатом магния. Раствор фильтровали и растворители удаляли с помощью роторного испарителя (при 40°C/10 мбар). Получали бесцветную жидкость. Полученная жидкость, как было установлено, содержала 92,1% дибутилдибензилолова и 7,9% дибензила. Дибензил удаляли перегонкой со стекающей пленкой жидкости при 110°C. Полученный продукт (138 г, 92%-ный выход) идентифицировали H-ЯМР как дибутилдибензилолово: 5 (ч./млн)=0,82 (m, 5H); 1,21 (m, 2H); 1,32 (m, 2H); 2,28 (t, 2H); 6,8-7,3 (m, 5H).

Получение дибутилди(1-нафталинилметил)олова

В азотной атмосфере в сухую 2-литровую 3-горлую колбу, оборудованную капельной воронкой с компенсацией давления, термометром, валом магнитной мешалки и холодильником, загружали 7,29 г (0,3 моль) магниевой стружки. Добавляли 30 мл сухого диэтилового эфира, небольшой кристалл иода и примерно 50 мл раствора 53,0 г (0,3 моль) 1-(хлорметил)нафталина в 900 мл сухого диэтилового эфира. После примерно 5 мин начиналась реакция. Начало реакции сопровождалось исчезновением коричневой окраски от иода и ростом температуры. В течение одного часа добавляли остальной 1-(хлорметил)нафталин в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение следующего часа. Получали желтый раствор с некоторым количеством остаточного магния. Раствор декантировали в азотной атмосфере в другую сухую 2-литровую 3-горлую колбу для удаления остаточного магния. Раствор (1-нафталинилметил)магнийхлорида охлаждали на ледяной бане. Капельную воронку наполняли раствором 22,8 г дибутилоловохлорида (0,15 моль) в 75 мл сухого диэтилового эфира. Затем в перемешиваемый (1-нафталинилметил)магнийхлорид в течение 30 мин добавляли раствор дибутилоловохлорида с поддержанием максимальной реакционной температуры 25°C. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. На следующий день смесь медленно выливали в 3-литровый химический стакан, наполненный 100 г измельченного льда. Смесь перемешивали в течение нескольких минут, позволяя льду расплавиться. 2 М раствор соляной кислоты добавляли до тех пор, пока значение pH не достигало примерно 7. Органическую фазу, содержавшую продукт, промывали водой и в дальнейшем сушили безводным сульфатом магния. Раствор фильтровали и растворители удаляли с помощью роторного испарителя (при 40°C/10 мбар). Получали продукт в виде желтого масла. Это масло переносили в перегонный аппарат Кугельрора. Низкокипящие побочные продукты удаляли вакуумной дистилляцией в аппарате Кугельрора (100°C, 0,08 мбар).

Остаток идентифицировали как дибутилди(1-нафталинилметил)олово. H-ЯМР: δ (ч./млн)=0,69 (m, 5H); 1,04 (m, 2H); 1,15 (m, 2H); 2,63 (t, 2H); 6,9-7,8 (m, 7H).

Получение дибутилди(3-метоксибензил)олова

В азотной атмосфере в сухую 500-миллилитровую 3-горлую колбу, оборудованную капельной воронкой с компенсацией давления, термометром, валом магнитной мешалки и холодильником, загружали 3,1 г (0,13 моль) магниевой стружки. Добавляли 15 мл сухого диэтилового эфира, небольшой кристалл иода и примерно 15 мл раствора 20,0 г (0,13 моль) 3-метоксибензилхлорида в 100 мл сухого диэтилового эфира. После примерно 5 мин начиналась реакция. Начало реакции сопровождалось исчезновением коричневой окраски от иода и ростом температуры. В течение одного часа добавляли остальной 3-метоксибензилхлорид в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение следующего часа. Получали темно-голубой раствор с некоторым количеством остаточного магния. Раствор декантировали в азотной атмосфере в другую сухую 500-миллилитровую 3-горлую колбу для удаления остаточного магния. Раствор 3-метоксибензилмагнийхлорида охлаждали на ледяной бане. Капельную воронку наполняли раствором 16,2 г дибутилоловохлорида (0,11 моль) в 40 мл сухого диэтилового эфира. Затем в перемешиваемый 3-метоксибензилмагнийхлорид в течение 30 мин добавляли раствор дибутилоловохлорида с поддержанием максимальной реакционной температуры 25°C. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. На следующий день смесь медленно выливали в 500-миллилитровый химический стакан, наполненный 50 г измельченного льда. Смесь перемешивали в течение нескольких минут, позволяя льду расплавиться. 2 М раствор соляной кислоты добавляли до тех пор, пока значение pH не достигало примерно 7. Органическую фазу, содержавшую продукт, промывали водой и в дальнейшем сушили безводным сульфатом магния. Раствор фильтровали и растворители удаляли с помощью роторного испарителя (при 40°C/10 мбар). Получали бесцветную жидкость (23,6 г, 93%-ный выход), которую идентифицировали как дибутилди(3-метоксибензил)олово. H-ЯМР: δ (ч./млн)=0,80 (m, 5H); 1,19 (m, 2H); 1,32 (m, 2H); 2,24 (t, 2H); 3,71 (s, 3H); 6,4-6,6 (m, 3H); 7,04 (t, 1H).

Примеры с 1 по 3

Композиции непигментированного покрытия с 1 по 3, включавшие разные фотолатентные катализаторы, готовили смешением компонентов, как указано в таблице 1:

Таблица 1

| Компонент | примера 1 | примера 2 | примера 3 |
|---|---|---|---|
| Tolonate HDT-LV | 10,0 г | 10,0 г | 10,0 г |
| Сложный олигоэфирполиол | 10,0 г | 10,0 г | 10,0 г |
| Дибутилдибензилолово | 0,15 г | - | - |
| Дибутилди(1-нафталенилметил)олово | - | 0,20 г | - |
| Дибутилди(3-метоксибензил)олово | - | - | 0,23 г |
| Раствор BYK 306 | 0,35 г | 0,35 г | 0,35 г |
| Ксилол | 3,5 г | 3,5 г | 3,5 г |

Примеры с 4 по 6

Композиции непигментированного покрытия с 4 по 6, включавшие разные сенсибилизаторы, готовили смешением компонентов, указанных в таблице 2:

Таблица 2

| Компонент | примера 4 | примера 5 | примера 6 |
|---|---|---|---|
| Tolonate HDT-LV | 10,0 г | 10,0 г | 10,0 г |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Сложный олигоэфирполиол | 10,0 г | 10,0 г | 10,0 г |
| Дибутилдибензилолово | 0,15 г | 0,15 г | 0,15 г |
| Раствор ИТКс | 0,50 г | - | - |
| Раствор BMS | - | 0,50 г | - |
| Раствор Irgacure 184 | - | - | 0,50 г |
| Раствор BYK 306 | 0,35 г | 0,35 г | 0,35 г |
| Ксилол | 3,5 г | 3,5 г | 3,5 г |

Сравнительные примеры с А по Г

Сравнительные композиции непигментированного покрытия с А по Г готовили смешением компонентов, указанных в таблице 3. Сравнительная композиция А добавленного катализатора не содержала. Сравнительная композиция Б включала известный нелатентный катализатор, т.е. дибутилоловодилаурат. Сравнительные композиции В и Г включали известные фотолатентные катализаторы, не охватываемые объемом настоящего изобретения.

Таблица 3

| Компонент | примера А | примера Б | примера В | примера Г |
|---|---|---|---|---|
| Tolonate HDT-LV | 10,0 г | 10,0 г | 10,0 г | 10,0 г |
| Сложный олигоэфирполиол | 10,0 г | 10,0 г | 10,0 г | 10,0 г |
| BYK 306 | 0,03 г | 0,03 г | 0,03 г | 0,03 г |
| Ксилол | 4,0 г | 4,0 г | 4,0 г | 4,0 г |
| Раствор ДБОЛ | - | 0,14 г | - | - |
| Раствор фотолатентного основания | - | - | 0,8 г | - |
| Раствор соединения циклопентадиенилжелезо | - | - | - | 0,48 г |

Композиции непигментированного покрытия наносили с помощью ракли на металлические панели, предварительно покрытые светло-серым койлкоутингом с получением сухого слоя толщиной 60 мкм.

Периоды высыхания непигментированных покрытий суммированы ниже в таблице 4.

Таблица 4

| Пример | Время желатинизации (ч) | Время высыхания (ч)[1)] | Время сушки облучением в УФ-А области спектра (ч)[2)] | Время сушки облучением в УФ-Б области спектра (ч)[3)] |
|---|---|---|---|---|
| 1 | >24 | >3 | 1 | 0,50 |
| 2 | >24 | >3 | 0,65 | 0,25 |
| 3 | >3<24 | >3 | 1 | 0,25 |
| 4 | >24 | >3 | 0,30 | 0,33 |
| 5 | >24 | >3 | 0,25 | НД[4)] |
| 6 | >24 | >3 | 0,53 | НД |
| А | >24 | >24 | >3 | НД |
| Б | <0,6 | 1,5 | НД | НД |
| В | >24 | >24 | >24 | НД |
| Г | 6-7 | 2,5 | 0,25-0,5 | НД |

1) определяли при 21°С без облучения УФ-лучами, приведено время до тех пор, пока не наступила фаза высыхания 9, как это изложено выше

2) определяли во время облучения лампой TL 10, испускавшей лучи вУФ-А области спектра, на расстоянии 10 см между лампой и покрытой подложкой; приведено время до тех пор, пока не наступила фаза высыхания 9, как это изложено выше

3) определяли во время облучения лампой TL 12, испускавшей лучи в УФ-Б области спектра на расстоянии 10 см между между лампой и покрытой подложкой; приведено время до тех пор, пока не наступала фаза высыхания 9, как это изложено выше

4) значение не определяли

По данным таблицы 4 можно сделать вывод о том, что композиции для нанесения покрытия в соответствии с изобретением проявляют длительное время желатинизации.

Это время между смешением компонентов и желатинизацией композиции, когда ее хранят при комнатной температуре. В большинстве случаев время желатинизации такое же, как время желатинизации сравнительной композиции А, не включавшей добавленного катализатора отверждения вовсе. Длительное время желатинизации также указывает на то, что композиции обладают длительной жизнеспособностью. Время желатинизации сравнительной композиции Б, включавшей нелатентный катализатор отверждения, оказывалось очень коротким. Время высыхания композиций также определяли без облучения УФ-лучами, т.е. при облучении обычным дневным светом. В этих обстоятельствах все композиции, включавшие латентный катализатор, проявляли очень медленное высыхание, указывавшее на то, что они не склонны к активации в отношении отверждения непреднамеренным воздействием обычным дневным светом, например, до нанесения. Примеры с 1 по 3 показывают, что способ в соответствии с изобретением обеспечивает быстрое отверждение покрытий при облучении УФ-лучами, даже когда композиции для нанесения покрытия не включают сенсибилизатор. Активация катализатора возможна менее опасными лучами, в УФ-А и УФ-Б областях спектра, и не требует опасного излучения в УФ-В области спектра. Композиции в соответствии с изобретением примеров с 4 по 6 дополнительно включали сенсибилизатор. Эти композиции проявляли даже более быстрое высыхание при облучении лучами в УФ-А области спектра, чем композиции примеров с 1 по 3 без сенсибилизатора. Необходимо отметить, что периоды высыхания в примерах с 1 по 6 в соответствии с изобретением оказывались более кратковременными, чем время высыхания в сравнительном примере Б, включавшем нелатентный катализатор. Материал сравнительного примера А без какого-либо добавленного катализатора отверждения обладал очень длительным временем желатинизации, а также неприемлемо длительным временем отверждения. Возникновение любой окраски нанесенных и отвержденных непигментированных покрытий определяли визуально сопоставлением с материалом сравнительного примера Б, который служил в качестве эталона. Все непигментированные покрытия примеров с 1 по 6 обладали приемлемым цветом и, следовательно, были приемлемыми для тех целей, для которых требуется цветовое соответствие с окружающими покрытыми поверхностями.

Материал сравнительного примера В включал фотолатентное основание. При облучении УФ-лучами эта композиция вовсе не проявляла чувствительности к отверждению. Материал сравнительного примера Г в качестве латентного катализатора включал (эта-5-циклопентадиенил)(эта-6-флуорен)гексафторфосфат железа в соответствии с US 4740577. Это соединение не обладало ковалентной связью между железом и углеродным атомом в органических группах. Латентность этого соединения была не вполне удовлетворительной, на что указывали относительно короткое время желатинизации и время сушки без УФ-излучения. Более того, отвержденное покрытие сравнительного примера Г было окрашенным и, следовательно, неприемлемым для тех целей, для которых требуется цветовое соответствие с окружающими покрытыми поверхностями.

## Формула изобретения

1. Отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия, включающая соединение, содержащее по меньшей мере две изоцианатные группы, соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы, сенсибилизатор и фотолатентный катализатор для реакции изоцианат-гидроксильного присоединения,

где фотолатентный катализатор представляет собой органическое соединение металла, включающее олово в качестве каталитически активного металла, и где атом каталитически активного металла в органическом соединении металла не связан с атомами других металлов.

2. Отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия по п.1, в которой фотолатентный катализатор обладает по меньшей мере одной органической группой, присоединенной к металлу посредством фотолитически разрываемой связи.

3. Отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия по п.2, в которой фотолатентный катализатор обладает двумя органическими группами, присоединенными к металлу посредством фотолитически разрываемых связей.

4. Отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия по п.2, в которой по меньшей мере одна органическая группа, присоединенная к металлу посредством фотолитически разрываемой связи, является арильной группой.

5. Отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия по п.4, в которой арильная группа представляет собой бензильную группу.

6. Отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия по п.1, которая представляет собой композицию непигментированного покрытия.

7. Способ получения покрытия на подложке, включающий следующие стадии:

(а) нанесение отверждаемой актиничным излучением композиции покрытия, включающей соединение, содержащее по меньшей мере две изоцианатные группы, соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы, и фотолатентный катализатор реакции изоцианат-гидроксильного присоединения, где фотолатентный катализатор представляет собой органическое соединение металла, включающее олово в качестве каталитически активного металла, и где атом каталитически активного металла в органическом соединении металла не связан с атомами других металлов, на подложку и

(б) облучение нанесенной композиции покрытия актиничными лучами, вызывающими активацию фотолатентного катализатора.

8. Способ по п.7, в котором отверждаемая актиничным излучением композиция для нанесения покрытия дополнительно включает сенсибилизатор.

9. Способ по п.8, в котором нанесенную композицию покрытия облучают излучением в УФ-А области спектра.

10. Способ по п.7, который осуществляют для отделки и повторной полировки автомобилей и транспортных средств.

11. Способ по п.7, в котором полученное покрытие представляет собой слой в многослойном лакокрасочном покрытии.

12. Способ по п.11, в котором полученное покрытие представляет собой верхний слой в многослойном лакокрасочном покрытии.

13. Комплект частей для приготовления отверждаемой актиничным излучением композиции для нанесения покрытия, включающий

а) модуль А), включающий соединение, содержащее по меньшей мере две изоцианатные группы, и

б) модуль Б), включающий соединение, содержащее по меньшей мере две гидроксильные группы,

где в по меньшей мере одном из модулей А) и Б) или в дополнительном модуле В) содержатся сенсибилизатор и фотолатентный катализатор реакции изоцианат-гидроксильного присоединения, где фотолатентный катализатор представляет собой

органическое соединение металла, включающее олово в качестве каталитически активного металла, и где атом каталитически активного металла в органическом соединении металла не связан с атомами других металлов.