

**R U 2 6 3 7 5 1 5 C 2**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) RU (11) 2 637 515<sup>(13)</sup> C2

(51) МПК  
*C08L 67/08* (2006.01)  
*C08L 67/02* (2006.01)  
*C09D 167/08* (2006.01)  
*C09D 167/02* (2006.01)  
*C09D 175/06* (2006.01)  
*C08G 63/16* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015107254, 07.08.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.08.2013

Дата регистрации:  
05.12.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
10.08.2012 ЕР 12180163.3;  
22.08.2012 US 61/691,857

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2016 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 05.12.2017 Бюл. № 34

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 10.03.2015

(86) Заявка РСТ:  
ЕР 2013/066515 (07.08.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2014/023751 (13.02.2014)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):  
НИКСОН Стивен Элистер (GB),  
ПРИТЧАРД Сьюзан (GB)

(73) Патентообладатель(и):  
АКЦО НОБЕЛЬ КОАТИНГС  
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 8008394 B2, 30.08.2011. US  
5468802 A, 21.11.1995. US 4540751 A,  
10.09.1985. RU 2283853 C2, 20.09.2006. DE  
4328092 A1, 23.02.1995. US 4040995 A,  
09.08.1977. WO 96/02585 A1, 01.02.1996. JP  
2000351935 A, 19.12.2000. GB 1513769 A,  
07.06.1978. WO 99/29760 A1, 17.06.1999.

**(54) СЛОЖНЫЙ ПОЛИЭФИР ПОЛИОЛОВ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к композиции покрытия, включающей сложные полиэфиры полиолов с высоким содержанием твердой фазы и низким содержанием летучих органических веществ. Описана композиция покрытия, имеющая содержание твердой фазы более 70 вес.% и летучих органических веществ (VOC) менее 250 г/л, включающая сложный полиэфир полиола, где сложный полиэфир полиола получен из реагентов, включающих: (а) от 10 до 40 вес.% одного и более алифатических полиолов, содержащих 3 или более гидроксильных групп и от 2 до 14 атомов углерода на молекулу,

(b) от 10 до 40 вес.% одной и более ароматических поликарбоновых кислот, содержащих 2 или более кислотных групп на молекулу или соответствующие им сложные эфиры и/или ангидриды, выбираемые из изофталевой кислоты, фталевой кислоты, терефталевой кислоты, фталевого ангидрида и тримеллитового ангидрида, и (c) от 30 до 75 вес.% одной кислоты или смеси C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот, где одна кислота или смесь C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот обладает йодным числом менее 30 сг/г и представляет собой жидкость в соответствии с ASTM (1996) D4359-90; где сложный полиэфир полиола обладает

R U 2 6 3 7 5 1 5 C 2

R U 2 6 3 7 5 1 5 C 2

гидроксильным числом (OHV) более 60 и менее 200 мг КОН/г, и весовое процентное содержание каждого компонента (а), (б) или (с) является долей веса данного компонента в процентах по отношению к общему весу (а)+(б)+(с), и по меньшей мере один отверждающий агент с изоцианатной функциональной группой, и где композиция покрытия способна к отверждению при температуре окружающей среды. Также описан субстрат, покрытый указанной выше композицией покрытия. Описан способ нанесения

покрытия на субстрат путем нанесения указанной выше композиции покрытия на субстрат и отверждения композиции покрытия при температуре окружающей среды с формированием слоя покрытия на субстрате. Технический результат – композиции покрытий, способные к быстрому отверждению при температуре окружающей среды и обладающие высокой износостойчивостью и более низким содержанием летучих органических веществ. 3 н. и 11 з.п. ф-лы, 1 ил., 7 табл., 11 пр.

R U  
2 6 3 7 5 1 5  
C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19)

**RU**

(11)

**2 637 515**

<sup>(13)</sup> **C2**

(51) Int. Cl.

*C08L 67/08* (2006.01)

*C08L 67/02* (2006.01)

*C09D 167/08* (2006.01)

*C09D 167/02* (2006.01)

*C09D 175/06* (2006.01)

*C08G 63/16* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2015107254, 07.08.2013

(24) Effective date for property rights:  
07.08.2013

Registration date:  
05.12.2017

Priority:

(30) Convention priority:  
10.08.2012 EP 12180163.3;  
22.08.2012 US 61/691,857

(43) Application published: 27.09.2016 Bull. № 27

(45) Date of publication: 05.12.2017 Bull. № 34

(85) Commencement of national phase: 10.03.2015

(86) PCT application:  
EP 2013/066515 (07.08.2013)

(87) PCT publication:  
WO 2014/023751 (13.02.2014)

Mail address:  
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,  
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

NIKSON Stiven Elister (GB),  
PRITCHARD Syuzan (GB)

(73) Proprietor(s):

AKTSO NOBEL KOATINGS INTERNESHNL  
B.V. (NL)

## (54) COMPLEX POLYESTER OF POLYOLS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: coating composition having a solid content of more than 70 wt % and volatile organic compounds (VOC) of less than 250 g/l including polyester polyol, wherein polyester polyol is prepared from reagents comprising: (a) 10 to 40 wt % of one or more aliphatic polyols containing 3 or more hydroxyl groups and 2 to 14 carbon atoms per molecule, (b) 10 to 40 wt % of one or more aromatic polycarboxylic acids containing 2 or more acidic groups per molecule or corresponding their esters and/or anhydrides selected from isophthalic acid, phthalic acid, terephthalic acid, phthalic anhydride, and trimellitic anhydride, and (c) 30 to 75 wt % of one acid or mixture of  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  monobasic fatty acids, where one acid or mixture of  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  monobasic fatty acids have an iodine number

of less than 30 cg/g and is a liquid in accordance with ASTM (1996) D4359-90; wherein polyester polyol has a hydroxyl number (OHV) of more than 60 and less than 200 mg KOH/g, and the weight percentage of each component (a), (b) or (c) is the weight percentage of this component in percent relative to the total weight (a) + (b) + (c), and, at least, one isocyanate-functional hardening agent, and wherein the coating composition is capable of curing at ambient temperature. A substrate coated with the above coating composition is also described. A method for coating a substrate is described by applying the above coating composition to the substrate and curing the coating composition at ambient temperature to form a coating layer on the substrate.

EFFECT: fast curing at ambient temperature and high abrasion resistance, lower content of the volatile

R U  
2 6 3 7 5 1 5  
C 2

R U 2 6 3 7 5 1 5 C 2

organic compounds.

14 cl, 1 dwg, 7 tbl, 11 ex

R U 2 6 3 7 5 1 5 C 2

В настоящей заявке представлены новые сложные полиэфиры полиолов и композиции покрытия, включающие данные сложные полиэфиры полиолов с высоким содержанием твердой фазы и низким содержанием летучих органических веществ (ЛОС); такие полиэфиры быстро отверждаются и обладают высокой износостойчивостью.

<sup>5</sup> При современном уровне техники известны сложные полиэфиры полиолов и композиции покрытий, включающие сложные полиэфиры полиолов.

В патентной заявке США № 2004/0186247 описаны композиции покрытий, содержащие сложные полиэфиры полиолов, где полиэфиры полиолов изготовлены по меньшей мере из одного полиола, по меньшей мере одной циклической поликарбоновой кислоты и по меньшей мере одной монокарбоновой кислоты. В этом случае считается, что полиол должен обладать гидроксильным числом в диапазоне 200-400 мг КОН/г. Все композиции покрытий, описанные в патентной заявке США № 2004/0186247, отверждаются при температуре выше температуры окружающей среды, при 60°C, и все они обладают высоким содержанием летучих органических соединений (ЛОС) - более 300 г/л. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что композиции, включающие сложные полиэфиры полиолов с гидроксильным числом менее 200 [мг КОН/г], изготовленные из заявленного набора реагентов, позволяют получить покрытия с превосходной износостойкостью по сравнению с композициями покрытий, описанными в патентной заявке США № 2004/0186247 с гидроксильным числом 200 и более.

<sup>10</sup> Композиции покрытий в настоящем изобретении способны к быстрому отверждению при температуре окружающей среды и обладают более низким содержанием ЛОС, чем композиции, приведенные в патентной заявке США № 2004/0186247.

В патентной заявке США № 2010/0041820 описана сохнущая на воздухе композиция покрытия на основе алкидных смол, включающая в качестве одного из компонентов сложный полиэфир полиола, полученный из ряда ненасыщенных сложных эфиров жирных кислот. Присутствие ненасыщенных углеродных цепей в сложных эфирах жирных кислот важно для механизма окислительной сшивки композиции покрытия на основе алкидных смол согласно патентной заявке США № 2010/0041820. Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что одним из недостатков ненасыщенности является более низкая износостойкость композиции покрытия. Сложные полиэфиры полиолов в настоящем изобретении изготовлены из одной кислоты или смеси по существу насыщенных и/или насыщенных C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> одноосновных жирных кислот, где одна кислота или смесь одноосновных жирных кислот является жидкостью; соответственно было показано, что композиции, включающие данные сложные полиэфиры полиолов, обладают превосходной износостойкостью.

В патенте США 6251985 описана водная композиция покрытия, включающая сложный полиэфир полиола и полизиоцианатный компонент. В патенте США US 5869566 описана композиция покрытия, включающая полимер с активными водородными группами (помимо прочего, полимер с активными водородными группами может включать сложные полиэфиры полиолов) и полизиоцианатный отверждающий агент. В обоих патентах США описано огромное число примеров мономеров/компонентов, которое можно использовать для приготовления сложного полиэфира полиола. Отсутствуют указания на то, что заявленное сочетание компонентов можно было бы использовать для получения сложных полиэфиров полиолов для применения в композициях для нанесения отличающихся отличной износостойкостью покрытий с высоким содержанием твердых частиц и низким содержанием ЛОС.

В патенте Германии DE 43 28 092 A1 описана система многослойных покрытий на основе воды с низким содержанием твердой фазы. Слой грунтовочного покрытия

системы покрытия получают из модифицированного уретаном сложного полиэфира и/или модифицированной уретаном алкидной смолы. Слой грунтовочного покрытия может в некоторых случаях содержать отверждающий агент, представляющий собой блоковый отверждающий агент на основе полизоцианата или аминопласта. Однако

- 5 блоковые сшивающие агенты на основе полизоцианата или аминопласта хорошо известны при современном уровне техники и требуют нагрева для отверждения. Так, композиции в примерах в патенте Германии DE 43 28 092 отверждаются при нагреве. В патенте Германии DE 4328 092 A1 предполагается, что заявленное сочетание
- 10 компонентов можно использовать для получения сложных полиэфиров полиолов для применения в композициях покрытий с высоким содержанием твердой фазы, способных к отверждению при температуре окружающей среды и отличающихся отличной износостойкостью.

Аналогично в патентах Германии DE 43 28 092 A1, США US 6166111 A, US 4040995, Великобритании GB 1513769 и международном патенте WO 99/29760 также описаны композиции покрытий, которым для отверждения требуется нагрев. В этих документах нет ничего, что могло бы предоставить информацию или сделать предположения о том, как изготовить композицию покрытия, отверждающуюся при температуре окружающей среды, с высоким содержанием твердой фазы/низким содержанием ЛОС и отличной износостойкостью.

- 20 Настоящее изобретение относится к композиции покрытия, включающей сложный полиэфир полиола и новые сложные полиэфиры полиолов, преодолевающие преимущества, связанные с предыдущим уровнем техники. Композиции покрытий в настоящем изобретении при катализе быстро отверждаются при температуре окружающей среды (даже в той степени, что они могут отверждаться менее чем за 4 ч
- 25 при температурах от 10°C до 30°C), обладают высоким содержанием твердой фазы (более 70 вес. %) и низким содержанием ЛОС (менее 250 г растворителя на литр композиции, г/л), способны формировать хорошие пленки и, в частности, было показано, что для них характерна отличная износостойкость по сравнению с композициями в рамках известного уровня техники.

30 Для композиции покрытия согласно настоящему изобретению характерно содержание твердой фазы более 70 вес. % и/или содержание летучих органических веществ менее 250 г/л, и она включает:

- сложный полиэфир полиола, полученный из реагентов, включающих:
- (a) от примерно 10 до примерно 40 вес. % одного или более полиолов, содержащих 35 3 или более гидроксильных групп на молекулу,
- (b) от примерно 10 до примерно 40 вес. % одной или более поликарбоновых кислот, содержащих 2 или более кислотных групп на молекулу, или соответствующие сложные эфиры и/или ангидриды, и
- (c) от примерно 30 до примерно 75 вес. % одной кислоты или смеси насыщенных и/ 40 или по существу насыщенных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот, где одна кислота или смесь насыщенных и/или по существу насыщенных одноосновных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> жирных кислот является жидкостью,

45 где сложный полиэфир полиола обладает гидроксильным числом (ОНВ) более 60 и менее 200 мг КОН/г, и процентное весовое содержание каждого компонента (a), (b) или (c) является долей веса данного компонента в процентах по отношению к общему весу (a)+(b)+(c), и

отверждающий агент, и

где композиция покрытия способна к отверждению при температуре окружающей

среды.

Предпочтительно для композиции покрытия согласно настоящему изобретению характерное содержание твердой фазы более 70 вес. % и/или содержание летучих органических веществ менее 250 г/л, и оно включает:

- 5 сложный полиэфир полиола, полученный из реагентов, включающих:
  - (а) от примерно 10 до примерно 40 вес. % одного или более полиолов, содержащих 3 или более гидроксильных группы на молекулу;
  - (b) от примерно 10 до примерно 30 вес. % одной или более поликарбоновых кислот, содержащих 2 или более кислотных групп на молекулу, или соответствующих эфиров

- 10 и/или ангидридов; и
  - (c) от примерно 35 до примерно 75 вес. % одной кислоты или смеси насыщенных и/или по существу насыщенных  $C_6-C_{20}$  одноосновных жирных кислот, где одна кислота или смесь насыщенных и/или по существу насыщенных одноосновных  $C_6-C_{20}$  жирных кислот является жидкостью;

15 где сложный полиэфир полиола обладает гидроксильным числом (OHV) более 60 и менее 200 мг КОН/г, а весовая доля каждого компонента (a), (b) или (c) представляет собой долю веса данного компонента по отношению к общему весу (a)+(b)+(c);

отверждающий агент, и  
 20 где композиция покрытия способна к отверждению при температуре окружающей среды.

Композиция покрытия, способная к отверждению при температуре окружающей среды (или "в условиях окружающей среды"), представляет собой композицию покрытия, не требующую искусственного нагрева для отверждения. Таким образом, покрытие в настоящем изобретении способно к отверждению без дополнительного нагрева с 25 образованием пленки покрытия на субстрате после нанесения. Температура окружающей среды при современном уровне техники так же, как известно, отвечает температурам от 0°C до 30°C.

Композиция покрытия в настоящем изобретении отверждается при температуре окружающей среды достаточно быстро, так что толщина обычной сухой пленки 30 составляет 40-400 мкм и сохнет в соответствии с ASTM D 5895 по данным измерений при помощи регистратора-самописца сушки ВК через 12 ч после нанесения и даже через 8 или 6 ч. Для верхнего покрытия обычная толщина сухой пленки покрытия находится между 40 и 100 мкм. Для грунтовочного покрытия или грунтовочного и верхнего покрытия обычная толщина сухой пленки покрытия составляет от 100 до 100 мкм.

35 Таким образом, количества компонентов (a), (b) и (c), используемые для получения сложных полиэфиров полиолов, следует выбирать так, чтобы сложный полиэфир полиола обладал OHV больше 60 и меньше 200 мг КОН/г (это соответствует диапазону эквивалентных весов гидроксила 290-920 г/экв.) Предпочтительно OHV составляет от 70 до 190 мг КОН/г. Наиболее предпочтительно OHV составляет 70-100 мг КОН/г.

40 Гидроксильное число можно определить экспериментально согласно Способу ASTM E222 (версия 10), Способу тестирования A.

Гидрокильное число (OHV) - это количество эквивалента гидроксида калия в мг к содержанию гидроксила в 1 г полиола.

Иначе говоря, гидрокильное число =  $56,1 \times 1000 / \text{эквивалентный вес гидроксила}$ , где 45 56,1 представляет собой молекулярную массу гидроксида калия, 1000 представляет собой число мг в 1 г образца, а эквивалентный вес гидроксила представляет собой количество в граммах полиола, требуемое на 1 экв. реакционноспособных групп OH.

Хорошо известно, что в технической области покрытий теоретическое гидрокильное

число (ОНВ) сложного полиэфира полиола можно легко рассчитать, когда известны реагенты и их количества, необходимые для получения сложного полиэфира полиола.

Например, если рассматривать композицию полиэфира из Примера 1 в настоящей заявке, эта композиция содержит 37,40 г пентаэритритола, 30,71 г изофталевой кислоты и 83,70 г Edenor V85 (Смесь C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> насыщенных жирных кислот с кислотным числом 359-367).

Пентаэритритол имеет молекулярную массу 136,15 г/моль и содержит четыре гидроксильных группы на 1 молекулу. Таким образом, эта композиция содержит 0,274 (37,4/136,15) молей пентаэритритола, что отвечает 1,096 (0,274\*4) эквивалентам гидроксила в данной композиции.

Изофталевая кислота имеет молекулярную массу 166 г/моль и содержит две кислотные группы на 1 молекулу. Таким образом, данная композиция содержит 0,185 молей (30,71/166) изофталевой кислоты, что отвечает 0,37 (0,185\*2) эквивалентам карбоновой кислоты.

Edenor V85 (со средним кислотным числом, отвечающим 363 мг КОН/г, и расчетным эквивалентным весом кислоты 155 г, что соответствует расчетной молярной массе 155 г/моль) содержит 0,54 молей (83,70/155) жирных кислот, что отвечает 0,54 эквивалентам карбоновой кислоты.

Таким образом, композиция в Примере 1 содержит всего 1,096 эквивалентов гидроксила на 0,91 (0,37+0,54) эквивалентов карбоновой кислоты, т.е. имеется избыток гидроксильных групп в композиции, и полиэфир содержит гидроксильные функциональные группы.

Ожидаемый выход полиэфира представляет собой сумму весов мономеров (37,40 г + 30,71 г + 83,70 г = 151,81 г) минус количество воды (молекулярная масса 18), удаляемое во время полимеризации (18\*0,91 = 16,38 г). В этом случае ожидаемый выход составляет 135,4 г (151,81-16,38).

При 100%-ной реакции карбоновой кислоты число эквивалентов непрореагировавших гидроксильных групп составляет 0,186 (1,096-0,91=0,186). В этой композиции полиэфир (при 100%-ной реакции карбоновой кислоты) обладает эквивалентным весом гидроксила 728,1 г (135,43/0,186). Таким образом, гидроксильное число полимера равно 77,0 мг КОН/г (56100/728,1).

Предпочтительно композиция покрытия в настоящем изобретении обладает содержанием летучих органических веществ (ЛОС) менее 250 г растворителя на 1 л композиции (г/л) и/или содержанием твердой фазы в композиции более 75 вес. %, предпочтительно более 80 вес. % из расчета общего веса всей композиции покрытия.

Объемное содержание твердой фазы в композициях покрытий можно определить согласно ASTM, способ D2697.

Содержание летучих органических соединений (ЛОС) в композиции покрытия можно определить согласно методике Агентства по охране окружающей среды (EPA),

Федеральный способ 24.

Во всех вариантах осуществления предпочтительно кислотное число сложного полиэфира полиола меньше, чем примерно 10, предпочтительно меньше 5.

Сложный полиэфир полиола в настоящем изобретении получают из реагентов, включающих:

от примерно 10 до примерно 40 вес. % одного или более полиолов, содержащих 3 или более гидроксильных групп на молекулу (компонент (а)),

от примерно 10 до примерно 40 вес. % одной или более поликарбоновых кислот, содержащих 2 или более кислотных групп на молекулу, или их соответствующие сложные

эфиры и/или ангидриды (компоненты (b)), и

от примерно 30 до примерно 75 вес.% одной кислоты или смеси насыщенных и/или по существу насыщенных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот, где одна кислота или смесь насыщенных и/или по существу насыщенных одноосновных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> жирных кислот является жидкостью (компонент (c)),

где весовое процентное содержание каждого компонента (a), (b) или (c) представляет собой долю веса данного компонента в процентах по отношению к общему весу (a)+(b)+(c);

и где сложный полиэфир полиола обладает гидроксильным числом (ОНВ) больше 60 и меньше 200 мг КОН/г.

Предпочтительно сложный полиэфир полиола получают из реагентов, включающих от примерно 10 до примерно 40 вес.% компонента (a), от примерно 10 до примерно 30 вес.% компонента (b); и от примерно 35 до примерно 75 вес.% компонента (c); где весовое процентное содержание каждого компонента (a), (b) или (c) представляет собой долю веса данного компонента в процентах от общего веса (a)+(b)+(c), и где сложный полиэфир полиола обладает гидроксильным числом (ОНВ) более 60 и менее 200 мг КОН/г.

Сложный полиэфир полиола в настоящем изобретении можно получить из реагентов, включающих, главным образом, от примерно 10 до примерно 40 вес.% одного или более полиолов, содержащих 3 или более гидроксильных групп на молекулу (компонент (a)); от примерно 10 до примерно 30 вес.% одной к более поликарбоновых кислот, содержащих 2 или более кислотных групп на молекулу, или соответствующих эфиров и/или ангидридов (компонент (b)); и от примерно 35 до примерно 75 вес.% одной кислоты или смеси насыщенных и/или по существу насыщенных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот, где одна кислота или смесь насыщенных и/или по существу насыщенных одноосновных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> жирных кислот является жидкостью (компонент (c)); где весовое

процентное содержание каждого компонента (a), (b) или (c) представляет собой долю веса данного компонента в процентах по отношению к общему весу (a)+(b)+(c), и где сложный полиэфир полиола обладает гидроксильным числом (ОНВ) более 60 и менее 200 мг КОН/г.

т.е.: весовое процентное содержание компонента = вес компонента × 100/вес (a)+(b)+(c).

Для всех вариантов осуществления предпочтительно вес в % компонента (a) находится в диапазоне от 17 до 30.

Для всех вариантов осуществления предпочтительно вес в % компонента (b) находится в диапазоне от 14 до 25.

Для всех вариантов осуществления предпочтительно вес в % компонента (c) находится в диапазоне от 46 до 67.

В ином случае для всех вариантов осуществления вес в % компонента (a) составляет от 20 до 40; вес в % компонента (b) составляет от 20 до 40; и вес в % компонента (c) составляет от 30 до 60.

В одном варианте осуществления один или более полиолов, содержащих 3 или более гидроксильных групп, могут представлять собой один или более алифатических полиолов с 2-14 атомами углерода. Примеры полиолов, содержащих 3 или более гидроксильных групп, включают глицерин, trimetilolэтан, trimetilolпропан, 1,2,6-гексантриол, пентаэритритол, трипентаэритритол, дипентаэритритол, trimetilолпропан, пропоксилированный пентаэритритол, этоксилированный

пентаэритритол, этоксилированный триметилолпропан, ксилитол, сорбитол, глюкозу, фруктозу и сахарозу.

В особенно подходящем варианте осуществления один или более полиолов, содержащих 3 или более гидроксильных групп, представляют собой пентаэритритол, триметилолпропан и глицерин, наиболее предпочтительно пентаэритритол.

Один или более полиолов, содержащих 3 или более гидроксильных групп, могут быть получены *in-situ*, например, из соответствующих соединений с эпоксидными связями.

Одна или более поликарбоновых кислот, содержащих 2 или более кислотных групп на молекулу, представляют собой циклические поликарбоновые кислоты и их сложные эфиры или ангидриды, и ациклические поликарбоновые кислоты и их сложные эфиры или ангидриды.

Примеры циклических поликарбоновых кислот включают ароматические поликарбоновые кислоты и циклоалифатические поликарбоновые кислоты.

Примеры ароматических поликарбоновых кислот включают изофтальовую кислоту, фталевую кислоту, терефталевую кислоту, фталевый ангидрид и тримеллитовый ангидрид.

Примеры циклоалифатических поликарбоновых кислот включают 1,2-циклогександикарбоновую кислоту, 1,3-циклогександикарбоновую кислоту, тетрагидрофталевую кислоту, эндометилентетрагидрофталевую кислоту, гексагидрофталевую кислоту и метилгексагидрофталевую кислоту и их сложные эфиры или ангидриды, такие как тетрагидрофталевый ангидрид, эндометилентетрагидрофталевый ангидрид, гексагидрофталевый ангидрид и метилгексагидрофталевый ангидрид.

Примеры ациклических поликарбоновых кислот включают малоновую кислоту, янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, октенил-янтарную кислоту, додецинил-янтарную кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту и их сложные эфиры или ангидриды, такие как диметиловый эфир или диэтиловый эфир малоновой кислоты, янтарный ангидрид, октенил-янтарный ангидрид и додецинил-янтарный ангидрид.

В предпочтительном варианте осуществления одна или более поликарбоновых кислот, содержащих 2 или более кислотных групп на молекулу, представляют собой ароматические дикарбоновые кислоты и их соответствующие сложные эфиры/ангидриды. Примеры ароматических дикарбоновых кислот включают изофтальовую кислоту, терефталевую кислоту и фталевую кислоту.

В особенно подходящем варианте осуществления по меньшей мере 50 мол. % одной или более поликарбоновых кислот, содержащих 2 или более кислотных групп на молекулу, представляют собой изофтальовую кислоту и/или ее соответствующие сложные эфиры.

Сложный полиэфир полиола получают из одной кислоты или смеси насыщенных и/или по существу насыщенных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот, где одна кислота или смесь насыщенных и/или по существу насыщенных одноосновных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> жирных кислот является жидкостью.

Степень насыщения соединения определяют по йодному числу. Под по существу насыщенными кислотами авторы изобретения имеют в виду то, что жирная кислота (кислоты) обладают йодным числом менее 30 ст/г. Йодное число представляет собой количество йода в сантиграммах, необходимое для реакции с 1 г жирной кислоты или смеси жирных кислот (благодаря присутствию ненасыщенных связей) по данным

измерений ASTM, способ D5768-02(2010).

Предпочтительно одна кислота или смесь насыщенных и/или по существу насыщенных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> жирных кислот обладает йодным числом менее 50 сг/г, более предпочтительно менее 20 сг/г и наиболее предпочтительно менее 10 сг/г.

Под жидкостью авторы настоящего изобретения подразумевают жидкий материал, определяемый в соответствии с ASTM (1996) D4359-90: Стандартный способ испытаний для определения того, является ли материал жидким или твердым. В этом способе испытаний исследуемый материал держат в плотно закрытой емкости при 38°C. Снимают крышку и переворачивают емкость. Рассматривают поток материала из емкости для определения того, является ли он твердым или жидким. Материал, стекающий всего на 50 мм и менее в течение 3 мин, считается твердым. В противном случае он считается жидким. В одном из вариантов осуществления одна кислота или смесь насыщенных и/или по существу насыщенных C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> жирных кислот представляет собой одну кислоту или смесь C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> насыщенных и/или по существу насыщенных жирных кислот.

Предпочтительно одна кислота или смесь насыщенных и/или по существу насыщенных C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> жирных кислот представляет собой одну кислоту или смесь C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> насыщенных и/или по существу насыщенных жирных кислот.

Более короткоцепочечные насыщенные и/или по существу насыщенные одноосновные жирные кислоты (например, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub> насыщенные и/или по существу насыщенные одноосновные жирные кислоты) являются жидкостями согласно ASTM (1996) D4359-90. По мере роста длины углеродной цепочки в одноосновных жирных кислотах вязкость жирных кислот возрастает, пока они не перестают быть жидкостями и не становятся воскообразными твердыми телами. Например, чистая стеариновая кислота (C<sub>18</sub>) считается в настоящем изобретении воскообразным твердым телом; таким образом, применение чистой стеариновой кислоты для получения сложного полиэфира полиола находится за рамками настоящего изобретения.

Однако можно использовать смеси короткоцепочечных (например, C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>) и длинноцепочечных (например, C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>) насыщенных и/или по существу насыщенных одноосновных жирных кислот при условии, что смесь жирных кислот является жидкостью согласно ASTM, способ D5768-02(2010).

В предпочтительных вариантах осуществления одна кислота или смесь из насыщенных и/или по существу насыщенных C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> жирных кислот представляет собой одну кислоту или смесь из C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> насыщенных и/или по существу насыщенных жирных кислот, или одну кислоту или смесь из C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> насыщенных, и/или по существу насыщенных жирных кислот или одну кислоту, или смесь из C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> насыщенных и/или по существу насыщенных жирных кислот, или наиболее предпочтительно одну кислоту или смесь из C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> насыщенных и/или по существу насыщенных жирных кислот при условии, что одна кислота или смесь из насыщенных и/или по существу насыщенных жирных кислот является жидкостью согласно ASTM, способ D5768-02(2010).

Смеси C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> насыщенных жирных кислот поставляют в виде жидкостей, например, Edenor V85, поставляемый компанией Emery Oleochemicals.

В некоторых случаях композиция покрытия включает один или более полиолов, содержащих менее чем 3 гидроксильных групп на молекулу, например 2 гидроксильные группы (диолы) или 1 гидроксильную группу (моноспирты) на молекулу. Эти полиолы могут быть линейными и/или разветвленными, алифатическими и/или ароматическими.

Примеры диолов включают алифатические С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub> диолы, например: 1,2-этандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 3-метил-1,3-пропандиол, 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиол, диметилолпропионовую кислоту, 1,4-циклогександиметанол и неопентилгликоль.

Сложный полиэфир полиола предпочтительно имеет среднечисленную молекулярную массу (Mn) в диапазоне от 1000 до 5000, предпочтительно от 1500 до 2500.

Среднечисленную молекулярную массу можно измерить с применением гельпроникающей хроматографии согласно ASTM, способ D5296-11.

Сложный полиэфир полиола получают из одного и более полиолов, одной или смеси поликарбоновой(ых) кислоты(от) и одной или смеси насыщенных и/или по существу насыщенныхmonoосновных жирных кислот при помощи стандартных способов конденсации. В одном способе жирную кислоту (кислоты) загружают в реакционный сосуд, оснащенный аппаратом Дина и Старка, верхнеприводной мешалкой, источником азота и термопарой; в жидкой жирной кислоте (кислотах) диспергируют поликарбоновую кислоту (кислоты), полиол (полиолы) и, в некоторых случаях, катализатор. В некоторых случаях добавляют антиоксидант, такой как трифенилфосфин, для снижения обесцвечивания продукта. Температуру реакции медленно поднимают до максимальной температуры 240°C при выдерживании реакционной смеси в инертной азотной атмосфере. Воду из реакционной смеси отгоняют для поддержания реакции этерификации. Реакционную смесь обрабатывают до кислотного числа <5 мг KOH/g; можно добавить ксилол или другие азеотропные растворители для облегчения удаления воды для достижения целевого кислотного числа. Затем полиэфир охлаждают до комнатной температуры и его можно в некоторых случаях разбавлять по мере необходимости растворителем.

Вязкость неразбавленного сложного полиэфира полиола согласно настоящему изобретению составляет предпочтительно 10-200 П при комнатной температуре (25°C). Предпочтительно сложные полиэфиры полиолов в настоящем изобретении можно легко использовать для формирования композиций красителей с максимальной вязкостью около 15 П при комнатной температуре (25°C), которые можно применять для нанесения покрытий с содержанием твердой фазы >70 вес.% и более предпочтительно >75 вес.%, >80 вес.% или >85 вес.%.

Предпочтительно сложные полиэфиры полиолов в настоящем изобретении можно легко использовать для формирования композиций красителей с максимальной вязкостью около 20 П при комнатной температуре (25°C) и с содержанием твердой фазы > 70 вес.% и более предпочтительно >75 вес.%, >80 вес.% и наиболее предпочтительно >85 вес. %.

Вязкости в соответствии с настоящим изобретением определяют как вязкости с большой скоростью сдвига, измеренные при помощи вискозиметра с конусом и плоскостью. Вязкость с высокой скоростью сдвига можно, например, измерить при помощи вискозиметра с большими сдвиговыми усилиями согласно ASTM D 4287 00 со скоростью сдвига 10000-12000 с<sup>-1</sup>.

Вязкость смеси, равная 6 П или менее (при 25°C), делает ее пригодной для нанесения при помощи безвоздушного распыления, в то время как вязкость смеси более 6 П и до 20 П (при 25°C) делает ее пригодной для нанесения при помощи кисти или ролика. Таким образом, вязкость композиций покрытий отвечает возможности нанесения на субстрат обычными способами, при помощи пистолета-распылителя, кисти или ролика, причем предпочтительно распыление.

Как уже указано, композиция покрытия включает сложный полиэфир полиола и отверждающий агент. Отверждающий агент может быть одним или несколькими

отверждающими агентами. При смешивании сложного полиэфира полиола и отверждающего агента с последующим нанесением на субстрат отверждающий агент реагирует со сложным полиэфиром полиола, образуя отверженный слой покрытия на субстрате.

- 5 Отверждающие агенты, способные реагировать с гидроксильными группами на сложном полиэфире полиола с формированием отверженного слоя покрытия, должны содержать по меньшей мере одну активную гидроксильную группу. Примерами предпочтительных активных гидроксильных групп являются изоцианатные и ангидридные группы. Таким образом, примерами предпочтительных отверждающих
- 10 агентов для отверждения сложных полиэфиров полиола в настоящем изобретении являются отверждающие агенты на основе полизоцианатов и полиангидридов.

Предпочтительными полиангидридными отверждающими агентами являются полимеры, содержащие ангидридные функциональные группы.

- 15 Предпочтительно отверждающим агентом является одно и более соединений/ отверждающих агентов с изоцианатными функциональными группами.

Примеры изоцианатных соединений, которые могут работать как отверждающие агенты с изоцианатной функциональной группой, включают алифатические, алициклические и ароматические полизоцианаты. Например, триметилендиизоцианат, 1,2-пропилендиизоцианат, тетраметилендиизоцианат, 2,3-бутилендиизоцианат, 20 гексаметилендиизоцианат, октаметилендиизоцианат, 2,4-триметилгексаметилендиизоцианат, додекаметилендиизоцианат, альфа,альфа'-дипропиловый эфир диизоцианата, димерный кислый диизоцианат, такой как DDI 1410 (бывший Henkel), 1,3-циклопентилендиизоцианат, 1,2-циклогексилендиизоцианат, 1,4-циклогексилендиизоцианат, 4-метил-1,3-циклогексилендиизоцианат, 4,4'-дициклогексилендиизоцианатметан, 3,3'-диметил-4,4'-дициклогексилендиизоцианатметан, норборандиизоцианат, м- и п-фенилендиизоцианат, 1,3- и 1,4-бис(изоцианатметил) бензол, 1,5-диметил-2,4-бис(изоцианатметил)бензол, 1,3,5-триизоцианатбензол, 2,4- и 2,6-толуолдиизоцианат, 2,4,6-толуолтриизоцианат, альфа,альфа,альфа',альфа'-тетраметил-о-, м- и п-ксилилендиизоцианат, 4,4'-дифенилендиизоцианатметан, 4,4'-дифенилендиизоцианат, 3,3'-дихлор-4,4'-дифенилендиизоцианат, нафтален-1,5-диизоцианат, изофурондиизоцианат, 4-изоцианатометил-1,8-октаметилендиизоцианат и смеси указанных полизоцианатов.

Другими изоцианатными соединениями являются аддукты полизоцианатов, например 35 биуреты, изоцианураты, аллофанаты, уретдионы и их смеси. Примерами таких аддуктов является аддукт двух молекул гексаметилендиизоцианата или изофурондиизоцианата с диолом, таким как этиленгликоль, аддукт 3 молекул гексаметилендиизоцианата с 1 молекулой воды, аддукт 1 молекулы триметилолпропана с 3 молекулами изофурондиизоцианата, аддукт 1 молекулы пентаэритритола с 4 молекулами 40 толуолдиизоцианата, изоцианурат гексаметилендиизоцианата, поставляемый компанией Bayer под торговым наименованием Desmodur (зарегистрированный товарный знак N3390), смесь уретиона и изоцианурата гексаметилендиизоцианата, поставляемого компанией Bayer под торговым наименованием Desmodur (зарегистрированный товарный знак N3400), аллофаната гексаметилендиизоцианата, поставляемого компанией Bayer 45 под торговым наименованием Desmodur (зарегистрированный товарный знак LS 2101) и изоцианурата изофурондиизоцианата, поставляемого компанией Huls под торговым наименованием Vestanat T1890. Кроме того, для применения годятся (со)полимеры мономеров с изоцианатными функциональными группами, такими как альфа,альфа'-

диметил-*m*-изопропенилбензилизоцианат.

Количество сложного полиэфира полиола и отверждающего агента в композиции покрытия таково, что стехиометрическое соотношение активных гидроксильных групп в отверждающем агенте (например, изоцианатных групп) и гидроксильных групп в сложном полиэфире полиола составляет от 0,5:1 до 2,5:1, предпочтительно от 0,7:1 до 2:1, наиболее предпочтительно от 0,9:1 до 1,1:1.

В некоторых случаях в композиции покрытия в настоящем изобретении могут присутствовать другие соединения. Такие соединения могут быть связующими и/или активными разбавителями, содержащими активные группы, которые могут 10 образовывать сшивки с указанными полиэфирными олигомерами и полизоцианатами. Примеры включают связующие с гидроксильными группами, например сложные полиэфиры полиолов, простые полиэфиры полиолов, полиакрилатполиолы, сложные полиэфиры полиакрилатных гибридных полиолов, полиуретанполиолы, сложные 15 полиэфиры уретанполиола, полиол полимочевины, ацетобутират целлюлозы, эпоксидные смолы с гидроксильными функциональными группами, алкиды и дендримерные 20 полиолы, как описано в международном патенте WO 93/17060. Также могут присутствовать олигомеры и мономеры с гидроксильными функциональными группами, такими как касторовое масло, триметилолпропан. Наконец, могут присутствовать кетонные смолы, сложные эфиры аспарагиновой кислоты и остаточные или 25 неостаточные соединения с аминными функциональными группами, такие как оксазолидины, кетимины, альдимины, вторичные амины и полиамины. Эти и другие соединения известны экспертам и упомянуты, в частности, в патенте США US 5214086. В настоящем изобретении можно предпочтительно добавлять в композицию покрытия 30 полиакрилатполиолы, сложные полиэфиры полиолов, оксазолидины, такие как Incozol 2,1V,EFI 4 (зарегистрированный товарный знак компании LV (бывшая компания Industrial Copolymers Ltd) и Zoldine компании RD20 (бывшая компания Angus Chemical Company), кетимины, такие как кетимин изофорондиамина и метилизобутилкетона, поставляемый как Desmophen VP LS 2965 (Bayer), альдимины, такие как альдимин изофорондиамина и изомасляного альдегида, поставляемый как Desmophen VP LS 2142 (ex Bayer), сложный эфир аспарагиновой кислоты Desmophen VP LS 2973 (ex Bayer) и их смеси.

Композиции согласно настоящему изобретению изготовлены на основе растворителей. Предпочтительно композиции покрытий включают один или несколько органических растворителей; более предпочтительно композиции покрытий

35 представляют собой композиции с высоким содержанием твердой фазы, не содержащие или содержащие только до 20 вес. % органического растворителя из расчета всей композиции покрытия. Примеры подходящих растворителей включают алифатические и ароматические углеводороды, такие как Solvesso (зарегистрированный товарный знак), толуол и ксиол, спирты, такие как бутанол и монометиловый эфир 40 пропиленгликоля, сложные эфиры, такие как бутилацетат, этилацетат, метоксипропилацетат и этоксиэтилпропионат, кетоны, такие как ацетон, метилизобутилкетон, метиламилкетон и метилэтилкетон или их смесь.

В некоторых случаях система отверждающего агента согласно настоящему изобретению включает катализатор. Экспертам известны катализаторы для ускорения 45 отверждения активных гидроксильных групп (например, изоцианатных групп) и гидроксильных групп. Примеры катализаторов включают катализаторы на основе олова (IV), например дилаурат диметилолова, дилаурат дибутилолова, диацетат дибутилолова и октоат олова, гуанидин, замещенные гуанидиновые катализаторы,

например тетраметилгуанидин, октоат цинка, октоат циркония, хелат алюминия, дихлорид диметилолова, триэтиламин, триэтилендиамин, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундек-7-ен и 1,5-диазабицикло[4.3.0] non-5-ен и их смеси.

Предпочтительные катализаторы представляют собой катализаторы на основе олова

<sup>5</sup> (IV) или гуанидиновые катализаторы.

При внесении катализаторов в систему отверждающего агента композиции покрытий могут отверждаться при температурах ниже температуры окружающей среды.

Например, композиции покрытий согласно настоящему изобретению могут отверждаться при температурах ниже 10°C и до 5°C или ниже (т.е. композиции покрытий

<sup>10</sup> могут отверждаться даже при температурах ниже температуры окружающей среды).

В одном варианте осуществления применяют катализатор в количестве от 0 до 10 мол. %, предпочтительно от 0,001 до 5 мол. %, более предпочтительно в количестве от 0,01 до 3 мол. % от общего количества молей гидроксильных групп в композиции красителя.

<sup>15</sup> Композиции покрытий в изобретении могут содержать один и более ингредиентов. Они могут содержать один и более пигментов, например диоксид титана (белый пигмент), окрашенные пигменты, такие как желтый или красный оксид железа или фталоцианиновый пигмент, и/или один или более закрепляющих пигментов, таких как слюдяной оксид железа или кристаллический кремнезем, и/или один и более

<sup>20</sup> противокоррозионных пигментов, таких как металлический цинк, фосфат цинка, волластонит или хромат, молибдат или фосфонат цинка, и/или заполняющий пигмент, такой как бариты, тальк или карбонат кальция.

Объемная концентрация пигмента в композиции покрытия в изобретении предпочтительно находится в диапазоне 10-30%.

<sup>25</sup> Композиция может содержать загуститель, такой как тонкоизмельченный кремнезем, бентонитовую глину, гидрированное касторовое масло или полиамидный воск. Композиция также может содержать пластификатор, пигментный диспергатор, стабилизатор, повышающую текучесть добавку, дегазатор, противовспенивающий агент, светостабилизаторы из стерически затрудненных аминов, УФ-абсорбера или <sup>30</sup> разбавляющий растворитель.

Здесь описано применение композиции покрытия для нанесений покрытий на субстрат. Настоящее изобретение относится к субстрату, покрытому композицией для нанесения покрытия. Субстрат может быть, например, металлическим, пластиковым, деревянным, стеклянным, керамическим или другим слоем покрытия. Предпочтительно субстрат представляет собой другой слой покрытия или сталь. Другой слой покрытия может представлять собой композицию покрытия в настоящем изобретении, или же это может быть другая композиция покрытия (например, слой грунтовочного покрытия или слой промежуточного покрытия).

Композицию покрытия в настоящем изобретении можно нанести на субстрат как <sup>40</sup> один слой покрытия и более. Общая толщина сухой пленки с одним и более слоями покрытия, образованного согласно настоящему изобретению, может составлять от 40 до 500 мкм.

Композиции покрытий по настоящему изобретению особенно полезны в качестве верхнего слоя с высокой износстойкостью. Термин "верхний слой" следует понимать <sup>45</sup> в обычном смысле; иначе говоря, это последний слой покрытия в системе покрытий, нанесенный на субстрат, т.е. поверх него больше не наносят слоев покрытия.

Сложный полиэфир полиола и отверждающий агент упакованы отдельно и их перемешивают непосредственно перед нанесением покрытия на субстрат, что позволяет

осуществлять отверждение композиции (при реакции отверждающего агента и сложного полиэфира полиола) при комнатной температуре.

Таким образом, компоненты композиции покрытия согласно настоящему изобретению предпочтительно упакованы вместе, в так называемой композиции в двух упаковках. Поэтому один вариант осуществления настоящего изобретения относится к композиции в двух упаковках. Одна упаковка содержит один или более отверждающих агентов (например, отверждающий агент с активными гидроксильными группами), а другая упаковка содержит сложный полиэфир полиола.

Как уже указано, одно из преимуществ композиций покрытия в настоящем

изобретении заключается в том, что они способны к отверждению при температуре окружающей среды, например при температурах в диапазоне от 0°C до 30°C, например, при температуре около 10°C; и таким образом, они пригодны для нанесения на большие структуры, где отверждение при нагреве неосуществимо. В ином случае композиции в изобретении можно отверждать при повышенной температуре, например при температурах в диапазоне от 30°C или от 50°C до 80°C-100°C или 130°C, для ускорения отверждения, хотя это не необходимо и нецелесообразно в случае больших структур.

Настоящее покрытие также относится к субстрату (субстратам), покрытым композицией покрытия, описанным выше, и к применению композиции покрытия для нанесения покрытия на субстрат.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой способ нанесения покрытия на субстрат путем нанесения композиции покрытия, как указано здесь, на субстрат и отверждения композиции покрытия при температуре окружающей среды с формированием слоя покрытия на субстрате.

Изобретение объясняется на основе следующих примеров. Предполагается, что они

илюстрируют изобретение, но они ни в какой мере его не ограничивают.

## ПРИМЕРЫ

Способы тестирования, применяемые в Примерах

Содержание нелетучих соединений (NVC/% твердой фазы) определяли, помещая раствор полимера известной массы (0,3 г) в предварительно взвешенный алюминиевый сосуд и нагревая образец в печи при 105°C в течение 30 мин с последующим повторным взвешиванием сосуда. Содержание нелетучих веществ можно рассчитать по разности масс образца до и после нагревания (ASTM, способ D2697).

Вязкость измеряли с применением вискозиметра с большими сдвиговыми усилиями согласно ASTM D 428700 со скоростью сдвига 10000-12000 с<sup>-1</sup>.

Содержание летучих органических соединений (ЛОС) в композиции покрытия определяли согласно методике Агентства по охране окружающей среды (EPA), Федеральный способ 24.

Время высушивания покрытий измеряли при помощи регистратора-самописца сушки BK (ASTM D 5895).

Примеры 1-4: получение сложных полиэфиров полиолов согласно изобретению:

	Таблица 1 Количество каждого реагента (г), используемое для получения сложных полиэфиров полиолов в Примерах 1-4			
	Сложный полиэфир полиола			
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
Пентаэритритол	37,40	39,55	43,29	44,88
Изофталевая кислота	30,71	34,43	34,14	36,52
Edenor V85	83,70	77,78	73,79	69,75
Оксид дигутилолова	0,15	0,15	0,15	0,15

Сложные полиэфиры полиолов в Примерах 1-4 получали из полиолов, поликарбоновых кислот, жирных кислот и оксида дибутилолова, как указано в таблице 1, в соответствии со следующей процедурой.

В каждом Примере Edenor V85 загружали в реакционный сосуд, оснащенный

- <sup>5</sup> аппаратом Дина и Старка, верхнеприводной мешалкой, источником азота и термопарой. Поликарбоновую кислоту (кислоты), полиол(ы) и катализатор диспергировали в жидких жирных кислотах. Температуру реакции медленно поднимали до максимальной температуры 240°C при выдерживании реакционной смеси в инертной азотной атмосфере. Воду из реакционной смеси отгоняли для поддержания реакции этерификации.
- <sup>10</sup> Реакционную смесь обрабатывали до кислотного числа <5 мг KOH/г. (Можно добавить азеотропный растворитель, способствующий удалению воды на более поздних стадиях реакции). Полиэфир охлаждали до 50°C и разбавляли в ксилоле до номинального значения 80% (вес./вес.) твердой фазы.

Каждый из сложных полиэфиров полиола представлял собой жидкость с измеренным

- <sup>15</sup> значением вязкости, измеренным содержанием нелетучих веществ (NVC) и теоретическим значением OHV, представленными в таблице 2:

Таблица 2

		Сложный полиэфир полиола			
		Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
20	Содержание нелетучих веществ (NVC) (вес. %)	81,8	79,7	80,4	80,2
	Вязкость (П)	9,4	17,1	24,1	14,5
	Теоретическое OHV (при 100% твердой фазы)	77,0	102,3	160,1	192,0

Примеры 5-8: получение простых красителей и отверждаемых покрытий:

Таблица 3

		Краситель			
		Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8
25	Сложный полиэфир полиола	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
	Вес раствора сложного эфира полиола (г)	95,31	91,92	79,42	74,49
	Вес диоксида титана (г)	41,00	41,00	41,00	41,00
30	Вес ксилола (г)	7,62	6,34	9,42	10,03
	Весовое соотношение основы красителя : Desmodur N3300 в смеси*	3,70	2,85	1,82	1,51

\*Стехиометрическое соотношение OH:NCO составляло 1:1

- Красители в Примерах 5-8 получали с использованием раствора сложного полиэфира полиола, диоксида титана и ксилола в количестве, указанном в таблице 3, в соответствии со следующей процедурой.

Для каждого красителя диоксид титана медленно добавляли к перемешиваемому раствору полиэфирного полимера и диспергировали при высоком значении сдвиговых усилий, пока размер частиц пигмента не становился менее 20 мкм (по данным измерений по Хегману). Для разбавления красителя добавляли ксилол.

Для получения отверженного покрытия красители в Примерах 5-8 перемешивали с Desmodur N3300 (отверждающий агент: тример гексаметилендиизоционата, поставляемый компанией Bayer). Измеряли вязкость смешанного красителя ("вязкость смеси"). Время высушивания покрытий измеряли при помощи регистратора-самописца сушки ВК (ASTM D 5895). Эти измеренные значения представлены в таблице 4 вместе с расчетными значениями содержания ЛОС и объемного содержания твердой фазы для каждой композиции покрытия:

Таблица 4

	Краситель			
	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8
Вязкость смеси (П при 25°C)	6,9	4,6	10,5	6,5
Содержание летучих органических соединений (г/л)	208	194	199	197
Содержание твердой фазы (вес.%)	75,7	77,4	76,8	77,1
Время высушивания (ч при 25°C)	4	6	2	3

Сравнительный пример 9: приготовление сложного полиэфира полиола для сравнения с применением нежидкой жирной кислоты, см. таблицу 5:

Таблица 5 Композиция сложного полиэфира полиола в сравнительном Примере 9	
	Вес (г)
Пентаглицеритол	106,0
Изофталевая кислота	57,5
Стеариновая кислота	336,5
Оксид дигидрилолова	0,5

В реакционный сосуд, оснащенный аппаратом Дина и Старка, верхнеприводной мешалкой, источником азота и термопарой, загружали стеариновую кислоту (воскообразное твердое вещество) и нагревали до расплавления; в жидкой жирной кислоте диспергировали поликарбоновую кислоту (кислоты), полиол (полиолы) и катализатор. Температуру реакции медленно поднимали до максимальной температуры 240°C при выдерживании реакционной смеси в инертной азотной атмосфере. Воду из реакционной смеси отгоняли для поддерживания реакции этерификации. Реакционную смесь обрабатывали до кислотного числа <5 мг КОН/г. (Можно добавить азеотропный растворитель, способствующий удалению воды на более поздних стадиях реакции). Полиэфир охлаждали до 50°C и разбавляли в ксилоле до номинального значения 77% (вес./вес.) твердой фазы.

Продуктом было воскообразное твердое вещество с теоретическим гидроксильным числом (при 100% содержании твердой фазы) 150 мг КОН/г.

Было невозможно получить сложный полиэфир полиола в композиции покрытия с вязкостью <10 П при комнатной температуре (25°C) и объемным содержанием твердой фазы более 70 вес %.

Сравнительный пример 10: приготовление сложного полиэфира полиола с гидроксильным числом 220 мг КОН/г, см. таблицу 6:

Таблица 6 Композиция сложного полиэфира полиола в сравнительном Примере 10	
	Вес (г)
Пентаглицеритол	228,0
Изофталевая кислота	124,5
Edenor V85	407,4
Оксид дигидрилолова	0,5

Edenor V85 загружали в реакционный сосуд, оснащенный аппаратом Дина и Старка, верхнеприводной мешалкой, источником азота и термопарой. Поликарбоновую кислоту (кислоты), полиол(ы) и катализатор диспергировали в жидких жирных кислотах.

Температуру реакции медленно поднимали до максимальной температуры 240°C при выдерживании реакционной смеси в инертной азотной атмосфере. Воду из реакционной смеси отгоняли для поддерживания реакции этерификации. (Можно добавить азеотропный растворитель, способствующий удалению воды на более поздних стадиях реакции). Реакционную смесь обрабатывали до кислотного числа <5 мг КОН/г. Полиэфир

охлаждали до 50°C.

Продукт представлял собой жидкость, не содержащую растворителя, с вязкостью 110 П и теоретическим гидроксильным значением (при 100% твердой фазы) 210.

Сравнительный пример 11: Приготовление простого красителя и отверждаемого

5 покрытия с применением полимера из Примера 10, см. таблицу 7:

Таблица 7 Композиция красителя в сравнительном Примере 11	
Компонент	Вес (г)
Полимер в Примере 10	83,2
Диоксид титана	102,0
Ксилол	18,7

10 Диоксид титана медленно добавляли к перемешиваемому раствору полиэфирного полимера и диспергировали при высоком значении сдвиговых усилий, пока размер частиц пигмента не становился менее 20 мкм (по данным измерений по Хегману). Для 15 разбавления красителя добавляли ксилол.

Пятьдесят весовых частей красителя, описанного выше, добавляли к 15,1 частям Desmodur N3300 (тример гексаметилендиизоцианата, поставляемый компанией Bayer) и перемешивали. Смешанный краситель обладает вязкостью смеси 14,74 П с измеренным значением ЛОС 112 г/л и временем максимального высыхания покрытия, равным 20 тридцати минутам при 25°C.

Тест на износостойкость - Устойчивость к УФ-обработке

Износостойкость при УФ-обработке покрытий, изготовленных в Примерах 5-8 и 11, определяли согласно ASTM D4587.

Эксплуатационные характеристики оценивали по изменению блеска как функции 25 времени обработки. Покрытие, сохраняющее 50% исходного блеска через 3000 ч тестирования, рассматривается как износоустойчивое. Результаты тестирования показаны на фиг. 1.

На фиг. 1 показано, что износостойкость покрытия связана с OHV сложного полиэфира полиола. Покрытия, включающие сложные полиэфиры полиолов в 30 настоящем покрытии (Примеры 5-8), обладают отличной износостойкостью; также было показано, что они отличаются отличной износостойкостью по сравнению со стандартным покрытием, содержащим сложный полиэфир полиола с OHV более 200.

#### (57) Формула изобретения

35 1. Композиция покрытия, имеющая содержание твердой фазы более 70 вес.% и летучих органических веществ (VOC) менее 250 г/л, включающая:

сложный полиэфир полиола, где сложный полиэфир полиола получен из реагентов, включающих:

(a) от 10 до 40 вес.% одного и более алифатических полиолов, содержащих 3 или 40 более гидроксильных групп и от 2 до 14 атомов углерода на молекулу,

(b) от 10 до 40 вес.% одной и более ароматических поликарбоновых кислот, содержащих 2 или более кислотных групп на молекулу или соответствующие их сложные эфиры и/или ангидриды, выбираемые из изофталевой кислоты, фталевой кислоты, терефталевой кислоты, фталевого ангидрида и тримеллитового ангидрида, и

45 (c) от 30 до 75 вес.% одной кислоты или смеси C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот, где одна кислота или смесь C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот обладает йодным числом менее 30 ст/г и представляет собой жидкость в соответствии с ASTM (1996) D4359-90,

где сложный полиэфир полиола обладает гидроксильным числом (ОНВ) более 60 и менее 200 мг КОН/г, и весовое процентное содержание каждого компонента (а), (б) или (с) является долей веса данного компонента в процентах по отношению к общему весу (а)+(б)+(с),

<sup>5</sup> и по меньшей мере один отверждающий агент с изоцианатной функциональной группой, и

где композиция покрытия способна к отверждению при температуре окружающей среды.

<sup>10</sup> 2. Композиция покрытия по п. 1, в которой сложный полиэфир полиола получен из реагентов, включающих:

от 10 до 40 вес.% компонента (а),

от 10 до 30 вес.% компонента (б),

от 35 до 75 вес.% компонента (с),

где весовое процентное содержание каждого компонента (а), (б) или (с) является долей веса данного компонента в процентах по отношению к общему весу (а)+(б)+(с).

<sup>15</sup> 3. Композиция покрытия по п. 1, в которой сложный полиэфир полиола получен из реагентов, включающих:

от 17 до 30 вес.% компонента (а),

от 14 до 25 вес.% компонента (б),

<sup>20</sup> от 46 до 67 вес.% компонента (с),

где весовое процентное содержание каждого компонента (а), (б) или (с) является долей веса данного компонента в процентах по отношению к общему весу (а)+(б)+(с).

4. Композиция покрытия по любому из пп.1-3, где один или более полиолов, содержащих 3 или более гидроксильных группы, представляет собой пентаэритритол.

<sup>25</sup> 5. Композиция покрытия по любому из пп. 1-3, в которой одна кислота или смесь С<sub>6</sub>-С<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот представляет собой одну кислоту или смесь С<sub>6</sub>-С<sub>14</sub> жирных кислот или одну кислоту или смесь С<sub>8</sub>-С<sub>10</sub> жирных кислот, где одна кислота или смесь С<sub>6</sub>-С<sub>20</sub> одноосновных жирных кислот обладает йодным числом менее 30 ст/

<sup>30</sup> Г.

6. Композиция покрытия по любому из пп. 1-3, в которой одна или более ароматических поликарбоновых кислот включает одну кислоту или смесь изофталевой кислоты, терефталевой кислоты и фталевой кислоты.

<sup>35</sup> 7. Композиция покрытия по любому из пп. 1-3, в которой по меньшей мере 50 мол.% одной или более поликарбоновых кислот представляет собой изофталевую кислоту.

8. Композиция покрытия по любому из пп. 1-3, в которой сложный полиэфир полиола имеет среднечисловую молекулярную массу (М<sub>n</sub>) в диапазоне от 1000 до 5000.

9. Композиция покрытия по любому из пп.1-3, в которой сложный полиэфир полиола имеет среднечисловую молекулярную массу предпочтительно от 1500 до 2500.

<sup>40</sup> 10. Композиция покрытия по любому из пп. 1-3, которая имеет вязкость в диапазоне от 1 до 20 П при 25°C.

11. Композиция покрытия по п. 1, в которой стехиометрическое соотношение изоцианатная группа:гидроксильная группа составляет от 0,5:1 до 3:1.

12. Субстрат, покрытый композицией покрытия по любому из предыдущих пунктов.

<sup>45</sup> 13. Способ нанесения покрытия на субстрат путем нанесения композиции покрытия по любому из пп. 1-11 на субстрат и отверждения композиции покрытия при температуре окружающей среды с формированием слоя покрытия на субстрате.

14. Композиция покрытия по любому из пп. 1-3 в виде композиции в двух упаковках,

где одна упаковка содержит отверждающий агент, а другая упаковка содержит сложный полиэфир полиола.

5

10

15

20

25

30

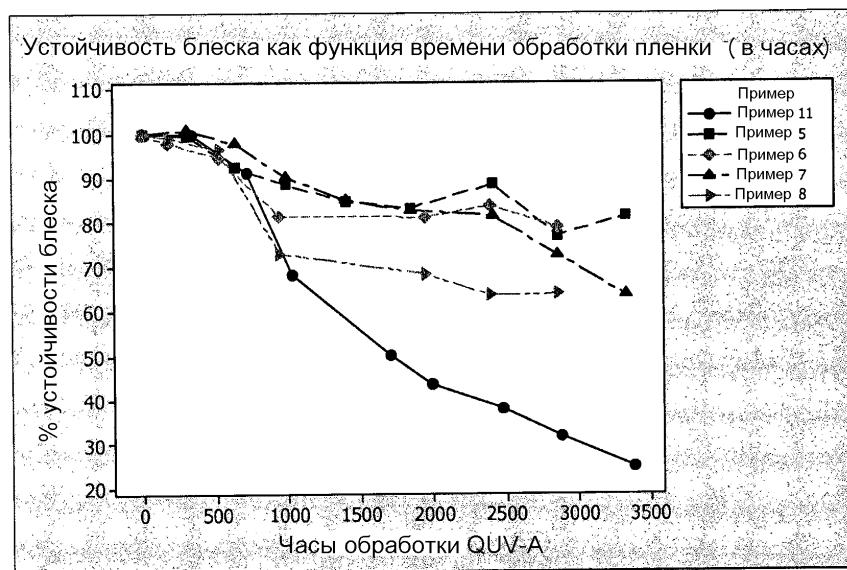
35

40

45

522217

1/1



Фиг. 1