



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2010129449/05**, 17.12.2008(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.12.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.12.2007 US 61/008,074(43) Дата публикации заявки: **27.01.2012** Бюл. № 3(45) Опубликовано: **20.07.2012** Бюл. № 20(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 5491202**, 13.02.1996. **EP 1229062 A1**,
07.08.2002. **US 5510444 A**, 23.04.1996. **EP 686176**
B1, 21.01.1998. **RU 2160297 C2**, 10.12.2000.
ЯКОВЛЕВ А.Д. Порошковые краски. - Л.:
Химия, Ленинградское Отделение, 1987, с.100-
102, 106-107.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **19.07.2010**(86) Заявка РСТ:
US 2008/087097 (17.12.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/079536 (25.06.2009)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул.Б.Спаская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**ФЛОСБАХ Кармен (DE),
ИЛАНД Кристина (DE),
ТЕМЕЛТАС Энгин (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**Е.И. ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД
КОМПАНИ (US)****(54) ТЕРМИЧЕСКИ ОТВЕРЖДАЕМАЯ ПОЛИЭФИРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПОРОШКОВОГО ПОКРЫТИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению порошкового покрытия. Порошковое покрытие получают из композиции, содержащей по меньшей мере, одно связующее (А) из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой и по меньшей мере, одну полиуретановую смолу (В) как поперечно-сшивающее средство, содержащее блокированные изоцианатные группы. По

меньшей мере, одно связующее из полиэфирной смолы (А) с гидроксильной функциональной группой и, по меньшей мере, одна полиуретановая смола (В) имеют температуру плавления 60-180°C, в частности 60-160°C. Композицию порошковую наносят на субстрат и отверждают. Субстратом могут быть металлы, пластики, дерево, бумага, стекло. Изобретению обеспечивает получение покрытий с

необходимыми технологическими свойствами, в частности получение тонких пленок и высокую гибкость в комбинации с отличными

механическими свойствами покрытий. 3 н. и 8 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 4 5 6 3 2 0 C 2

RU 2 4 5 6 3 2 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09D 167/00 (2006.01)*C09D 175/04* (2006.01)*C09D 5/03* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010129449/05, 17.12.2008**(24) Effective date for property rights:
17.12.2008

Priority:

(30) Convention priority:
18.12.2007 US 61/008,074(43) Application published: **27.01.2012 Bull. 3**(45) Date of publication: **20.07.2012 Bull. 20**(85) Commencement of national phase: **19.07.2010**(86) PCT application:
US 2008/087097 (17.12.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/079536 (25.06.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**FLOSBAKh Karmen (DE),
ILAND Kristina (DE),
TEMELTAS Ehngin (DE)**

(73) Proprietor(s):

**E.I. DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI
(US)****(54) HEAT CURABLE POLYESTER COMPOSITION FOR POWDER COATING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: powder coating is obtained from a composition containing at least one binding material (A) from polyester resin with a hydroxyl functional group and at least one polyurethane resin (B) as a cross-linking agent containing blocked isocyanate groups. At least one binding material from the polyester resin (A) with a hydroxyl functional group and at least one polyurethane resin (B) have melting

point of 60-180°C, specifically 60-160°C. The powder composition is deposited on a substrate and cured. The substrate can be metal, plastic, wood, paper or glass.

EFFECT: obtaining coatings with the required processing properties, specifically obtaining thin films and high flexibility combined with excellent mechanical coating properties.

11 cl, 2 tbl

Область изобретения

Данное изобретение относится к композиции порошкового покрытия на основе специфических полиэфир/полиуретановых смол, обеспечивающих высокую гибкость и отличные механические свойства покрытия, и способность к обработке композиций порошкового покрытия.

Описание известного уровня техники

Связующие на основе эпоксидных, полиэфирных и акриловых смол хорошо известны для применения в термически отверждаемых композициях порошкового покрытия. Например, гидроксильные функциональные полиэфирные отверждаются при помощи изоцианатов, в результате приводя к полиуретановым порошковым покрытиям, см. D. Bates, The Science of Powder Coatings, Volume 1, London, 1990, page 56, 276-277, 282.

Комбинации различных связывающих смол и средств отверждения исследовали для получения специфических необходимых свойств покрытий на поверхностях различных субстратов.

EP-A 1209182, EP-A 1323757, WO 02/50147 и WO 2006/082080 относятся к композициям покрытия, основанным на специфических полимерах, например различных уретановых акрилатах, где композиции отверждают при помощи ультрафиолетового (УФ) облучения.

Термически отверждаемые композиции порошкового покрытия на основе уретан (мет)акрилатов или специфических полиэфирных уретанов раскрыты в WO 01/25306, EP-A 702040, EP-A 410242 и WO 95/35332 и приводят к хорошей устойчивости при хранении и повышенной устойчивости к атмосферному воздействию покрытий.

В то время как в нынешнем уровне техники раскрывают композиции порошкового покрытия, обладающие хорошими технологическими свойствами, не предлагают, в частности, уровень высокой гибкости в комбинации с возможностью создания тонких пленок. Соответственно необходимы композиции порошкового покрытия и способы их нанесения, что соответствуют этим требованиям.

Краткое описание изобретения

Данное изобретение относится к композиции порошкового покрытия, содержащей:

(А) по меньшей мере, одно связующее из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой, и

(В) по меньшей мере, одну полиуретановую смолу как поперечно-сшивающее средство, содержащее блокированные изоцианатные группы,

где, по меньшей мере, одно связующее из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой (А) и, по меньшей мере, одна полиуретановая смола (В) имеют температуру плавления 60-180°C, в частности 60-160°C.

Композиция порошкового покрытия по данному изобретению, содержащая комбинацию специфического вида полиэфирных смол и полиуретановых смол со специфическим видом блокированных групп изоцианата, дает возможность достичь низкой вязкости расплава вместе с хорошей устойчивостью при хранении. Композиция порошкового покрытия по данному изобретению обеспечивает необходимые технологические свойства, в частности тонкие пленки и высокую гибкость в комбинации с отличными механическими свойствами покрытий.

Подробное описание изобретения

Особенности и преимущества данного изобретения будут легче поняты специалистами данной области из прочитанного следующего подробного описания. Следует оценить те определенные признаки данного изобретения, которые для

ясности описаны выше и ниже в контексте отдельных вариантов осуществления, могут также быть обеспечены в комбинации в отдельном варианте изобретения. С другой стороны, различные признаки данного изобретения, которые для краткости описаны в контексте отдельного варианта осуществления, могут также быть обеспечены
5 отдельно или в любой субкомбинации. Кроме того, ссылки в единственном числе могут также включать множественное число (например, формы единственного числа могут относиться к одному или одному или более), если в контексте в особенности не заявлено иное.

10 Незначительные изменения выше и ниже установленных диапазонов цифровых значений можно применять для достижения в основном тех же результатов, что и значения в диапазонах. Также раскрытие данных диапазонов предполагается как непрерывный диапазон, включающий каждое значение между минимальным и
15 максимальным значениями.

Выражение “(цикло)алифатический”, применяемое в описании и формуле изобретения, охватывает циклоалифатический, линейный алифатический, разветвленный алифатический и циклоалифатический с алифатическими остатками. Ароматические или аралифатические диолы включают диолы с ароматически и/или
20 алифатически присоединенными гидроксильными группами.

Все данные среднечисленной молярной массы, установленные в данном описании, являются среднечисленными молярными массами, которые определены или будут определены гельпроникающей хроматографией (GPC; дивинилбензол - поперечно-
25 сшитый полистирол как неподвижная фаза, тетрагидрофуран как жидкая фаза, полистирольные стандарты).

Упомянутые диапазоны плавления и, таким образом, температуры плавления можно определить с помощью DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия) при скоростях нагрева 10 К/мин.

30 Особенно данное изобретение относится к композиции порошкового покрытия, включающей 5-95 масс.%, предпочтительно 20-80 масс.%, более предпочтительно 30-70 масс.%, по меньшей мере, одного связующего из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой (А), и 95-5 масс.%, предпочтительно 80-20 масс.%, более
35 предпочтительно 70-30 масс.%, по меньшей мере, одной полиуретановой смолы (В), масс.% в расчете на общую массу (А) и (В).

Оба каждого компонента (А) и (В) имели температуру плавления 60-180°C, в частности 60-160°C. Температуры плавления обычно не имеют четких точек плавления, а вместо этого верхний предел диапазонов плавления в диапазоне,
40 например, 30-150°C.

Обе смолы (А) и (В) очень незначительно, если вообще растворимы в органических растворителях, обычно применяемых в покрытиях, и/или в воде, растворимость составляет, например, менее чем 10, в частности менее чем 5 г на литр бутилацетата или воды при 20°C.

45 Полиэфирные смолы (А) представляют собой гидроксил-функциональные смолы и имеют гидроксильные значения, например 30-300 мг КОН/г. Среднечисленная молярная масса равна 500-10000, предпочтительно 500-5000, более предпочтительно 1000-5000.

50 Получение гидроксилфункциональных полиэфирных смол известно специалисту данной области; в частности их обычно можно получить реакцией моно- и полифункциональных кислот и/или ангидрида(ангидридов) с диолом(диолами) и полиолом(полиолами) в избытке.

Диол(диолы) и полиолы, пригодные для получения полиэфирных смол (А), являются не только диолами в форме соединений с низкой молекулярной массой, определенными эмпирической и структурной формулой, но также олигомерными или полимерными диолами, или полиолами со среднечисленными молярными массами, например, до 800, например, соответствующими гидроксил-функциональными полиэфирами, полиэфирами или поликарбонатами. Однако предпочтительными являются полиолы с низкой молярной массой, определенные эмпирической и структурной формулой.

Специалист данной области выбирает природу и соотношение моно- и полифункциональных кислот и/или ангидрида(ангидридов) и полиолов для получения полиэфирных смол (А) таким образом, что получены полиэфирные смолы (А) с вышеупомянутыми температурами плавления.

Гидроксил-функциональную полиэфирную смолу (А) можно получить в присутствии пригодного органического растворителя (смеси), что, тем не менее, делает необходимым удаление растворителя из полученных смол. Предпочтительно, получение полиэфирных смол (А) выполняют без растворителя и без последующих процессов очистки.

Примерами пригодных полиолов для получения полиэфиров (А) являются диолы, такие как этиленгликоль, изомерные пропан- и бутандиолы, неопентилгликоль, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол, 1,12-додекандиол, 1,4-циклогександиметанол, гидрогенизированный бисфенол А и димер жирного спирта. Также возможно применять полиолы таким способом, что достигаются температуры плавления. Примерами пригодных полиолов являются глицерин, триметилолпропан, трис-2-гидроксиэтил-изоцианурат и пентаэритритол. Предпочтительно, полиэфиры (А) основаны на гександиоле или 1,4-бутандиоле как диоле, и глицерине или трис-2-гидроксиэтил-изоцианурате как полиоле.

Моно- и полифункциональные кислоты, которые можно применять при получении полиэфира (А), являются двухосновными, такими как адипиновая кислота, себациновая кислота, янтарная кислота, лауриновая двухосновная кислота, терефталевая кислота, изофталевая кислота, декан-1,10-дикарбоновая кислота. Также возможно применять поликислоты таким образом, что достигаются температуры плавления. Примерами поликислот являются тримеллитовая кислота и пиромеллитовая кислота. Предпочтительно, полиэфиры основаны на терефталевой кислоте, лауриновой двухосновной кислоте или адипиновой кислоте.

Полученные полиэфирные смолы предполагают форму смеси, проявляющей молярно-массовое распределение, они не требуют обработки и могут применяться непосредственно как гидроксил-функциональные полиэфирные смолы (А).

Композиция порошкового покрытия по данному изобретению включает, по меньшей мере, одну полиуретановую смолу (В) как поперечно-сшивающее средство. Полиуретановые смолы (В) имеют блокированные изоцианатные группы. В частности, блокированные изоцианатные группы могут быть обратно преобразованы в свободные изоцианатные группы при повышенной температуре с исключением блокирующего средства, и затем быть доступными как участники реакции для соответствующих функциональных групп, по меньшей мере, одного связующего смолы (А).

Скрытое содержание изоцианата полиуретановой смолы (В) находится, например, в диапазоне 2-21,2 масс.%, в пересчете на NCO и относительно соответствующих основополагающих полиуретановых смол, которые не содержат блокирующего

средства(средств).

Получение полиуретановых смол с блокированными изоцианатными группами известно специалисту данной области; в частности, их можно получить реакцией полиола(полиолов) с полиизоцианатом(полиизоцианатами) в избытке и реакцией
5 избытка свободных групп изоцианата с одним или более блокирующим средством.

Полиолами, пригодными для получения полиуретановой смолы (В), являются полиолы, которые описаны в общем для получения полиуретановых смол (А). Специалист данной области выбирает природу и соотношение полиизоцианатов,
10 полиолов и блокирующих средств для получения полиуретановых смол В таким способом, что получают полиуретановые смолы (В) с вышеупомянутыми температурами плавления.

Полиуретановую смолу (В) можно получить в присутствии пригодного органического растворителя (смеси), что, тем не менее, делает необходимым удаление
15 растворителя из полученных смол. Предпочтительно, получение полиуретановых смол (В) выполняют без растворителя и без последующих процессов очистки.

В первом предпочтительном варианте полиуретановыми смолами (В) являются полиуретаны с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу, что
20 можно получить реакцией 1,6-гександиизоцианата с диольным компонентом и с, по меньшей мере, одним блокирующим средством в молярном соотношении x моль 1,6-гександиизоцианата: $x-1$ моль диольного компонента: 2 моль блокирующего средства, где x имеет любое требуемое значение в диапазоне от 2 до 6, предпочтительно 2-4.

Диольный компонент может быть одним простым диолом или комбинацией
25 диолов, предпочтительно от двух до четырех, в частности два или три диола, где в случае комбинации диола каждый из диолов предпочтительно составляет, по меньшей мере, 10 мол.% диолов диольного компонента. Диольным компонентом(компонентами) может быть циклоалифатические, ароматические или
30 аралифатические диолы. В частности, одним простым диолом является циклоалифатический диол с молярной массой в диапазоне 62-600. В случае комбинации диола является предпочтительным, что, по меньшей мере, 70 мол.%, в частности, 100 мол.% диолов являются циклоалифатическими диолами, каждый с молярной массой в диапазоне 62-600.

Помимо всего диолы могут включать олигомерные или полимерные диолы со
35 среднечисленными молярными массами, например, до 800, как описано выше.

Примерами диолов, которые возможны как один простой диол диольного компонента, являются этиленгликоль, изомерные пропан- и бутандиолы, 1,5-
40 пентандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол, 1,12-додекандиол, 1,4-циклогександиметанол, гидрогенизированный бисфенол А и димер жирного спирта. Примерами диолов, которые возможны как составляющие диольного компонента, являются телехелатные (мет)акриловые полимерные диолы, полиэфирные диолы,
45 полиэфирные диолы, поликарбонатные диолы, каждый со среднечисленной молярной массой, например, до 800, как представители олигомерных или полимерных диолов, бисфенол А как представитель нециклоалифатических диолов с низкой молекулярной массой, определенных эмпирической и структурной формулой, и этиленгликоль, изомерные пропан- и бутандиолы, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол,
50 1,12-додекандиол, неопентилгликоль, бутилэтилпропандиол, изомерные циклогександиолы, изомерные циклогександиметанола, гидрогенизированный бисфенол А, трициклодекандиметанол, и димер жирного спирта как представители циклоалифатических диолов, определенных эмпирической и структурной формулой с

низкой молекулярной массой в диапазоне 62-600.

Примерами для блокирующих средств, которые можно применять отдельно или в комбинации, являются монофункциональные соединения, известные для блокирования изоцианатов, такие как СН-кислотные, NH-, SH- или OH-функциональные соединения, известные для этой цели. Примерами являются СН-кислотные соединения, такие как ацетилацетон, или СН-кислотные сложные эфиры, такие как алкиловые сложные эфиры ацетоуксусной кислоты, диалкиловые сложные эфиры малоновой кислоты; алифатические или циклоалифатические спирты, такие как н-бутанол, 2-этилгексанол, циклогексанол; гликолевые сложные эфиры, такие как бутилгликоль; фенолы; оксимы, такие как метилэтилкетоксим, оксим ацетона, циклогексаноноксим; лактамы, такие как капролактамы; азол блокирующие средства имидазольного, пиразольного, триазольного или тетразольного типа.

1,6-Гександиизоцианат, диол(диолы) диольного компонента и, по меньшей мере, одно блокирующее средство предпочтительно реагируют вместе в отсутствие растворителей. Реагенты могут реагировать вместе одновременно или в два или более этапа синтеза. Когда выполняют многоступенчатый синтез, реагенты можно добавлять в измененном порядке. 1,6-Гександиизоцианат может реагировать, например, сначала с блокирующим средством, а затем с диолом(диолами) диольного компонента, или сначала с диолом(диолами) диольного компонента, а затем с блокирующим средством. Однако диольный компонент может, например, также быть разделен на две или более части, например, также на отдельные диолы, например, так что 1,6-гександиизоцианат вначале реагирует с частью диольного компонента перед дальнейшей реакцией с блокирующим средством и в конце с остающейся частью диольного компонента. Отдельные реагенты в каждом случае могут быть добавлены полностью или в двух или более частях. Реакция является экзотермической и происходит при температуре выше температуры плавления реакционной смеси. Температура реакции составляет, например, 60-200°C. Расплавленную реакционную смесь можно поддерживать в необходимом температурном диапазоне нагреванием или охлаждением.

Как только реакцию, которую проводили при отсутствии растворителя, завершили и реакционную смесь охладили, получили твердые полиуретаны с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу. Когда диолы с низкой молярной массой, определенные эмпирической и структурной формулой, применяли для синтеза полиуретанов с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу, их рассчитанные молярные массы находились в диапазоне 572 или выше, например до 2000.

Полиуретаны с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу принимают форму смеси, проявляющей молярно-массовое распределение. Полиуретанам с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу, тем не менее, не требуется обработка и их можно непосредственно использовать как полиуретановые смолы (В).

Во втором предпочтительном варианте полиуретановыми смолами (В) являются полиуретаны с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу, которые можно получить реакцией диизоцианатного компонента, диольного компонента и, по меньшей мере, одного блокирующего средства в молярном соотношении x моль диизоцианатного компонента: $(x-1)$ моль диольного компонента: 2 моль блокирующего средства, где x имеет любое требуемое значение в диапазоне от 2 до 6, предпочтительно 2-4, где 50-80 мол.% диизоцианатного

компонента образовано 1,6-гександиизоцианатом, и 20-50 мол.% одним или двумя диизоцианатами, каждый образующий, по меньшей мере, 10 мол.% диизоцианатного компонента и являющийся выбранным из группы, включающей толуилنديизоцианат, дифенилметандиизоцианат, дициклогексилметандиизоцианат, изофорондиизоцианат, 5 триметилгександиизоцианат, циклогександиизоцианат, циклогександиметилендиизоцианат и тетраметиленксилилендиизоцианат.

Мол.% соответствующих диизоцианатов довели до 100 мол.%.

Предпочтительно диизоцианат или два диизоцианата, образующие в общем 20-50 10 мол.% диизоцианатного компонента, выбраны из дициклогексилметандиизоцианата, изофорондиизоцианата, триметилгександиизоцианата, циклогександиизоцианата, циклогександиметилендиизоцианата и тетраметиленксилилендиизоцианата.

20-100 Мол.%, предпочтительно 80-100 мол.%, диольного компонента образовано, по меньшей мере, одним линейным алифатическим альфа,омега-C2-C12-диолом, и 0-80 15 мол.%, предпочтительно, 0-20 мол.%, по меньшей мере, одним диолом, который отличается от линейных алифатических альфа,омега-C2-C12-диолов и предпочтительно также от альфа,омега-диолов с более чем 12 атомами углерода.

Каждый диол диольного компонента предпочтительно образует, по меньшей мере, 10 20 мол.% в диольном компоненте, и мол.% соответствующих диолов довели до 100 мол.% диольного компонента. Диольный компонент предпочтительно состоит из не более чем четырех различных диолов, в частности только одного-трех диолов. В случае только одного диола он соответственно включает линейный алифатический альфа,омега-C2-C12-диол. По меньшей мере, один диол, отличающийся от линейных 25 алифатических альфа,омега-C2-C12-диолов и предпочтительно также от альфа,омега-диолов с более чем 12 атомами углерода, включает, в частности, циклоалифатические диолы, определенные эмпирической и структурной формулой с низкой молярной массой в диапазоне 76-600.

30 Соотношение возможных нециклоалифатических диолов предпочтительно составляет не более чем 30 мол.% диолов диольного компонента. Предпочтительно диольный компонент не включает никаких нециклоалифатических диолов. Наиболее предпочтительно он не включает никаких диолов, которые отличаются от линейных алифатических альфа,омега-C2-C12-диолов, а скорее состоит из одного-четырех, 35 предпочтительно от одного-трех, и, в частности, только одного линейного алифатического альфа,омега-C2-C12-диола.

Примерами линейных алифатических альфа,омега-C2-C12-диолов, которые можно применять как один простой диол или как составляющие диольного компонента, 40 являются этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол и 1,12-додекандиол.

Примерами диолов, которые отличаются от линейных алифатических альфа,омега-C2-C12-диолов и могут применяться в диольном компоненте, являются телехелатные (мет)акриловые полимерные диолы, полиэфирные диолы, полиэфирные 45 диолы, поликарбонатные диолы, каждый со среднечисленной молярной массой, например, до 800, как представители олигомерных или полимерных диолов, бисфенол А как представитель нециклоалифатических диолов с низкой молекулярной массой, определенных эмпирической и структурной формулой, и такие изомеры 50 пропандиола и бутандиола, которые отличаются от изомеров пропандиола и бутандиола, точно установленных в предыдущем параграфе, а также неопентилгликоль, бутилэтилпропандиол, изомерные циклогександиолы, изомерные циклогександиметанолы, гидрогенизированный бисфенол А, трициклодекандиметанол

и димерный жирный спирт как представители циклоалифатических диолов, определенных эмпирической и структурной формулой с низкой молярной массой в диапазоне 76-600.

Примерами, по меньшей мере, одного блокирующего средства являются те же, что изложены выше.

Диизоцианаты диизоцианатного компонента, диол(диолы) диольного компонента и, по меньшей мере, одно блокирующее средство предпочтительно реагируют вместе в отсутствие растворителей таким же образом, как, в общем, описано выше. Например, диизоцианаты диизоцианатного компонента могут вначале реагировать с блокирующим средством, а затем с диолом(диолами) диольного компонента, или вначале с диолом(диолами) диольного компонента, а затем с блокирующим средством. Тем не менее, диольный компонент может, например, также быть разделен на две или более частей, например, также на отдельные диолы, например, так что диизоцианаты диизоцианатного компонента реагируют сначала с частью диольного компонента перед дальнейшей реакцией с блокирующим средством и в конце с оставшейся частью диольного компонента. Однако очень похожим способом диизоцианатный компонент может быть также, например, разделен на две или более части, например, также на отдельные диизоцианаты, например, так, что диольный компонент и блокирующее средство сначала реагировали с частью диизоцианатного компонента, а в конце с оставшейся частью диизоцианатного компонента.

Как только реакцию, которую проводят в отсутствие растворителя, завершили и реакционную смесь охладили, получили твердые полиуретаны с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу. Когда диолы с низкой молярной массой, определенные эмпирической и структурной формулой, применяли для синтеза полиуретанов с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу, их рассчитанные молярные массы находились в диапазоне 570 или выше, например до 2000.

Полиуретаны с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу принимают форму смеси, проявляющей молярно-массовое распределение, и им, тем не менее, не требуется обработка, и их можно непосредственно использовать как полиуретановые смолы (В).

В третьем предпочтительном варианте полиуретановыми смолами В являются полиуретаны с блокированными изоцианатными группами, которые можно получить реакцией тримера циклоалифатического диизоцианата, 1,6-гександиизоцианата, диольного компонента и, по меньшей мере, одного блокирующего средства в молярном соотношении 1 моль тримера циклоалифатического диизоцианата: x моль 1,6-гександиизоцианата: x моль диольного компонента: 3 моль блокирующего средства, где x имеет любое требуемое значение от 1 до 6, предпочтительно 1-3.

Диольным компонентом является один простой линейный алифатический альфа,омега-C2-C12-диол или комбинация двух-четырех, предпочтительно двух или трех, циклоалифатических диолов, где в случае комбинации диола, каждый из диолов дополняют, по меньшей мере, 10 мол.% диолов комбинации диола, и комбинация диола включает, по меньшей мере, 80 мол.%, по меньшей мере, одного линейного алифатического альфа,омега-C2-C12-диола.

Тримером циклоалифатического диизоцианата являются полиизоцианаты изоциануратного типа, полученные тримеризацией циклоалифатического диизоцианата. Подходящими являются приемлемые продукты тримеризации, полученные, например, из 1,4-циклогександиметилendiизоцианата, в частности из

изофорондиизоцианата, и более конкретно из 1,6-гександиизоцианата. Получаемые в промышленном масштабе полиизоцианаты изоцианурата обычно содержат вдобавок к чистому тримеру, т.е. изоцианурату, состоящему из трех молекул диизоцианата и включающему три функции NCO, изоцианат-функциональные вторичные продукты с

относительно высокой молярной массой. Предпочтительно применяли продукты с

наивысшей возможной степенью чистоты. В каждом случае тримеры циклоалифатических диизоцианатов, получаемых в промышленном качестве, рассматривают как чистый тример, независимо от содержания в них указанных

изоцианат-функциональных вторичных продуктов относительно молярного соотношения 1 моль тримера циклоалифатического диизоцианата: x моль 1,6-гександиизоцианата: x моль диола: 3 моль блокирующего средства.

Примерами одного простого линейного алифатического альфа,омега-C2-C12-диола или линейных алифатических альфа,омега-C2-C12-диолов, которые можно применять в комбинации диола, могут быть такими же, как описаны выше.

Примерами циклоалифатических диолов, которые можно применять в комбинации диола вдобавок к, по меньшей мере, одному линейному алифатическому альфа,омега-C2-C12-диолу, дополняя, по меньшей мере, 80 мол.% комбинации диола, являются дополнительные изомеры пропана и бутандиола, отличные от изомеров пропана и бутандиола, упомянутых в предыдущем параграфе, и неопентилгликоль, бутилэтилпропандиол, изомерные циклогександиолы, изомерные циклогександиметанолы, гидрогенизированный бисфенол А и трициклодекандиметанол.

В случае комбинации диола предпочтительными комбинациями диола, достигающими 100 мол.% в каждом случае, являются комбинации 10-90 мол.% 1,3-пропандиола с 90-10 мол.% 1,5-пентандиола, 10-90 мол.% 1,3-пропандиола с 90-10 мол.% 1,6-гександиола и 10-90 мол.% 1,5-пентандиола с 90-10 мол.% 1,6-гександиола.

Примеры, по меньшей мере, одного блокирующего средства являются теми же, что изложены выше.

Тример циклоалифатического диизоцианата, 1,6-гександиизоцианата, диольный компонент и, по меньшей мере, одно монофункциональное блокирующее средство предпочтительно реагируют вместе в отсутствие растворителей обычно таким же образом, как описано выше. Например, 1,6-гександиизоцианат может реагировать сначала со смесью диольного компонента и блокирующим средством, а затем с тримером циклоалифатического диизоцианата или смесью изоцианат-функциональных компонентов с диольным компонентом и блокирующим средством, или смесь изоцианат-функциональных компонентов может реагировать сначала с блокирующим средством, а затем с диольным компонентом. В случае комбинации диола диольный компонент может, например, также быть разделен на две или более части, также, например, на отдельные циклоалифатические диолы.

Как только реакцию, которую проводят в отсутствие растворителя, завершили и реакционную смесь охладили, получают твердые полиуретаны с блокированными изоцианатными группами и со среднечисленными молярными массами в диапазоне 1500-4000. Полиуретанам с блокированными изоцианатными группами не требуется обработка и их можно непосредственно использовать как полиуретановые смолы (В).

Композиция покрытия по данному изобретению может содержать, по меньшей мере, одно связующее (С) с функциональными группами, реагирующими с функциональными группами (А) и (В). Связующие (С) отличаются от (А) и (В) и

включают, в частности, обычные связующие, известные специалисту данной области. Примерами являются полиуретан и (мет)акриловые сополимерные смолы и гибридные связующие, полученные из этих классов связующих, например, с гидроксильными значениями, например, 60-300 мг КОН/г, и среднечисленными молярными массами, например, 500-10000. Композиция покрытия по данному изобретению может содержать это связующее (С) в количествах в диапазоне до 30 масс.%, необязательно, в диапазоне 1-30 масс.%, масс.% на основе общей массы (А), (В) и (С).

Композиции покрытия по данному изобретению могут дополнительно включать один или более пигментов, наполнителей и/или добавок покрытия, включая, но не ограничиваясь, красители, наполнители, средства регулирования текучести, диспергаторы, тиксотропные средства, промоторы адгезии, антиоксиданты, светостабилизаторы, антикоррозийные средства, ингибиторы, катализаторы, выравнивающие средства, смачивающие средства, средства против образования воронок и их смеси.

Добавки применяют в традиционных количествах, известных специалисту данной области. В случае двойных отвержденных композиций покрытия в них содержатся обычно применяемые фотосенсибилизаторы.

Композиции покрытия могут также содержать прозрачные пигменты, придающие цвет и/или придающие специальный эффект пигменты и/или наполнители, например, соответствующие весовому соотношению пигмент плюс наполнитель: содержание твердых смол в диапазоне 0:1-2:1. Пригодными придающими цвет пигментами являются любые обычные пигменты покрытия органической или неорганической природы. Примерами неорганических или органических придающих цвет пигментов являются диоксид титана, железоокисные пигменты, углеродная сажа, азокпигменты, фталоцианиновые пигменты, хинакридоновые пигменты и пирролопирроловые пигменты. Примерами пигментов со специальными эффектами являются металлические пигменты, например алюминий, медь или другие металлы, интерферирующие пигменты, такие как, например, пигменты металла, покрытые оксидом металла, например алюминий, покрытый оксидом железа, покрытая слюда, такая как, например, слюда, покрытая диоксидом титана, пигменты, придающие эффект графита, оксид железа в чешуйчатой форме, жидкокристаллические пигменты, пигменты, покрытые оксидом алюминия, пигменты, покрытые диоксидом кремния. Примерами наполнителей являются диоксид кремния, силикат алюминия, сульфат бария, карбонат кальция и тальк.

Под действием тепла композиция порошкового покрытия по данному изобретению проявляет чрезмерное снижение вязкости в диапазоне плавления ее компонентов. Вязкость композиции порошкового покрытия лишь слегка снижается далее увеличением температуры. Вязкость расплава композиции порошкового покрытия по данному изобретению очень низкая. Измеренная при помощи ротационного реометра минимальная вязкость расплава ниже 30 Па·с. Предпочтительными являются композиции порошкового покрытия по данному изобретению, имеющие вязкость расплава ниже 10 Па·с, в частности ниже 5 Па·с.

Данное изобретение обеспечивает композицию порошкового покрытия, предпочтительно содержащую:

(А) 5-80 масс.%, по меньшей мере, одного связующего из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой,

(В) 95-20 масс.%, по меньшей мере, одной полиуретановой смолы как поперечно-сшивающего средства, содержащего блокированные изоцианатные группы,

(C) 0-30 масс.% и необязательно 1-30 масс.%, по меньшей мере, одного связующего, отличного от (A) и (B), имеющего функциональные группы, реагирующие с функциональными группами (A) и (B), и

(D) 0,1 до 60 масс.% пигментов, наполнителей и/или добавок покрытия, количества выражены в масс.%, в расчете на общую массу композиции порошкового покрытия (A)-(D), где, по меньшей мере, одно связующее из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой (A) и, по меньшей мере, одна полиуретановая смола (B) имеют температуру плавления 60-180°C, в частности, 60-160°C.

В частности, предпочтительной является композиция порошкового покрытия, содержащая:

(A) 15-60 масс.%, по меньшей мере, одного связующего из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой,

(B) 85-40 масс.%, по меньшей мере, одной полиуретановой смолы как поперечно-сшивающего средства, содержащего блокированные изоцианатные группы,

(C) 0-20 масс.% и необязательно 1-20 масс.%, по меньшей мере, одного связующего, отличного от (A) и (B), имеющего функциональные группы, реагирующие с функциональными группами (A) и (B), и

(D) 1-40 масс.% пигментов, наполнителей и/или добавок покрытия, количества выражены в масс.%, в расчете на общую массу композиции порошкового покрытия (A)-(D), где, по меньшей мере, одно связующее из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой (A) и, по меньшей мере, одна полиуретановая смола (B) имеют температуру плавления 60-180°C, в частности 60-160°C.

Компоненты по данному изобретению смешали, экструдировали и измельчили обычными методиками, используемыми в технике порошковых покрытий, известными специалисту данной области техники. Типично, все компоненты данного состава порошкового покрытия добавляют в контейнер для смешивания и смешивают вместе. Перемешанную смесь затем смешивают в расплаве, например в экструдере для расплава. Экструдированную композицию затем охлаждают, ломают и измельчают в порошок. Измельченный порошок затем просеивают для достижения необходимого размера частиц, например среднего размера частиц (средний диаметр частиц) 20-200 мкм, определенного при помощи лазерной дифракции.

Возможно, что predetermined количество компонента компонентов порошкового покрытия было добавлено, например, к полиуретановой смоле (A) и дальнейшим компонентам композиции по данному изобретению и затем предварительно смешано. Затем предварительная смесь может быть экструдирована, охлаждена и впоследствии измельчена и распределена.

Композицию по данному изобретению также можно получить распылением из сверхкритических растворов способами NAD "неводная дисперсия" или способом атомизации сверхзвуковых стоячих волн.

Кроме того, специфические компоненты композиции порошкового покрытия по данному изобретению, например добавки, пигмент, наполнители, могут быть обработаны финишными частицами порошкового покрытия после экструзии и перемолоты при помощи способа "связывания" с применением ударного ядерного синтеза. С этой целью специфические компоненты можно смешать с частицами порошкового покрытия. Во время смешивания отдельные частицы порошкового покрытия обрабатываются для смягчения их поверхности, так что к ним прилипают

компоненты и гомогенно связываются с поверхностью частиц порошкового покрытия. Смягчение поверхности частиц порошка можно выполнить тепловой обработкой частиц при температуре, например, 40-100°C, в зависимости от поведения плавки частиц порошка. После охлаждения смесь полученных частиц с желаемым
5 размером частиц можно обработать способом просеивания.

Композиции порошкового покрытия по данному изобретению можно легко нанести на металлические и неметаллические субстраты. Композиции по данному изобретению можно применять для покрытия металлических субстратов, включая, но
10 не ограничиваясь, сталь, латунь, алюминий, хром и их смеси, а также других субстратов, включая, например, термочувствительные субстраты, такие как, субстраты на основе дерева, пластика и бумаги, и других субстратов на основе, например, стекла или керамики.

В зависимости от требований, предъявляемых к покрытому субстрату, поверхность
15 субстрата можно подвергнуть механической обработке, такой как продувка, с последующим, в случае металлических субстратов, кислотным промыванием или очисткой с последующей химической обработкой.

Композицию порошкового покрытия по данному изобретению можно наносить, например, при помощи электростатического распыления, электростатического
20 напыления щеткой, термического или пламенного напыления, способами покрытия псевдооживленным слоем, флокирования, нанесения трибостатическим напылением и подобного, также методиками рулонного покрытия, все из которых известны специалистам данной области техники.

Перед нанесением композиции покрытия по данному изобретению субстрат можно перемолоть, но без предварительного нагревания, так чтобы субстрат имел температуру среды приблизительно 25°C.

При определенных нанесении субстрат, который будет покрыт, можно
30 предварительно нагреть перед нанесением порошковой композиции по данному изобретению и затем либо нагревать, либо не нагревать после нанесения порошковой композиции. Например, газ обычно применяют для различных этапов нагревания, но также известны и другие способы, например микроволновое, инфракрасное (ИК), ближнее инфракрасное (БИК) и/или ультрафиолетовое (УФ) излучение.

Предварительное нагревание может быть до температуры в диапазоне 60-260°C с применением средств, известных специалисту данной области техники.

После нанесения покрытие можно отвердить или в последующем отвердить воздействием конвективного, газового и/или лучистого нагрева, например ИК и/или
40 БИК излучением, как известно в данной области техники, до температур, например, 100°C-300°C, предпочтительно 140°C-200°C температуры объекта в каждом случае, за, например, 2-20 минут в случае предварительно нагретых субстратов, и, например, 4-30 минут в случае не нагретых предварительно субстратов.

После отверждения покрытые субстраты типично подвергают, например, либо
45 воздушному охлаждению либо водному охлаждению до более низкой температуры, например 35-90°C.

Субстрат покрывают эффективным количеством данной композиции порошкового покрытия, чтобы получить толщину сухой пленки, находящуюся в диапазонах,
50 например, 10-300 мкм, предпочтительно 20-100 мкм, в частности 10-50 мкм для очень тонких пленочных покрытий.

Композиции порошкового покрытия по данному изобретению можно наносить непосредственно на поверхность субстрата как грунтовое покрытие или на слой

грунтовки, которая может быть жидкой, или грунтовкой на основе порошка.

Композиции порошкового покрытия по данному изобретению также можно наносить как слой покрытия многослойной системы покрытия на основе жидких или порошковых покрытий, например как слой прозрачного покрытия, нанесенный на 5 придающий цвет и/или придающий специальный эффект основной покрывающий слой, или как пигментированное однослойное покрытие, нанесенное на предыдущее покрытие.

Данное изобретение дополнительно определяется в следующих Примерах. Следует 10 понимать, что эти примеры представлены только с целью иллюстрации. Данное изобретение не ограничивается иллюстративными примерами, изложенными в данном документе ниже, а скорее определено формулой изобретения, содержащейся в данном документе ниже.

Примеры

Пример 1

Изготовление композиции порошкового покрытия известного уровня техники (сравнительный пример) и по данному изобретению и нанесение

Таблица 1 Количества в частях на массу		
Состав	Количества Пример по данному изобретению	Количества Сравнительный пример
ОН Полиэфирная смола на основе гександиола, терефталевой кислоты, глицерина, диапазон плавления 70-10°C	100	
ОН Полиэфирная смола ER 6610 (Nippon Ester Co., Ltd.)		100
Акриловая смола Acronal 4F		1
Полиуретановый отвердитель на основе гексаметилендиизоцианата, HDI, капролактама, гександиола, декандиола, диапазон плавления 80-122°C	154	
Полиуретановый отвердитель Vestagon B-1065 (Evonik)		21
Добавка, повышающая текучесть: Solplus L 400/бензоин; катализатор: Вук-LP G5018	40	
Пигмент: титановые белила; наполнитель: Blancifce N	120	40

Ингредиенты каждого состава смешивали при помощи смесителя Хенкеля в течение 3 минут (мин) и 1500 об/мин, при температуре смешивания 30-35°C.

Полученную смесь экструдировали при температуре 104-106°C. Экструдированный продукт затем охладили до комнатной температуры, разбили и измельчили до размера частиц приблизительно 75 мкм. Нанесение полученной композиции порошкового 40 покрытия выполняли известным способом короны на металлический лист с толщиной сухой пленки 40-50 мкм и отверждали под воздействием тепла.

Пример 2

Результаты исследования

Таблица 2			
Состав	Условия отверждения (отверждения)	Сгибание (Гибкость) свойство (0T) (DIN EN ISO 1519)	Прочность GSB AL 631-05/2007 (DIN EN ISO 11507)
Пример по данному изобретению	30 минут при 160°C	Удовлетворительный	GSB 1
Пример по данному изобретению	15 минут при 200°C	Удовлетворительный	GSB 1
Сравнительный пример	15 минут при 200°C	Неудовлетворительный	-
GSB 1 означает: >50% остаточный блеск (60° угол) при 300 час. QUV-B исследовании QUV-B (313 нм) исследование: DIN EN ISO 11507.			

Формула изобретения

1. Композиция порошкового покрытия, содержащая:

(А) по меньшей мере, одно связующее из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой, и

(В) по меньшей мере, одну полиуретановую смолу как поперечно-сшивающее средство, содержащее блокированные изоцианатные группы, где, по меньшей мере, одно связующее из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой (А) и, по меньшей мере, одна полиуретановая смола (В) имеют температуру плавления 60-180°C.

2. Композиция по п.1, содержащая:

(А) 5-80 мас.%, по меньшей мере, одного связующего из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой,

(В) 95-20 мас.%, по меньшей мере, одной полиуретановой смолы как поперечно-сшивающего средства, содержащего блокированные изоцианатные группы,

(С) 0-30 мас.% и необязательно 1-30 мас.%, по меньшей мере, одного связующего, отличного от (А) и (В), имеющего функциональные группы, реагирующие с функциональными группами (А) и (В), и

(D) 0,1 до 60 мас.% пигментов, наполнителей и/или добавок покрытия, причем количества выражены в мас.% в расчете на общую массу композиции порошкового покрытия (А)-(D), где, по меньшей мере, одно связующее из полиэфирной смолы с гидроксильной функциональной группой (А) и, по меньшей мере, одна полиуретановая смола (В) имеют температуру плавления 60-180°C, в частности 60-160°C.

3. Композиция по п.1, где связующее из полиэфирной смолы (А) имеет гидроксильное число 30-300 мг КОН/г и среднечисленную молярную массу 500-5000.

4. Композиция по п.1, где связующее из полиэфирной смолы (А) основано на диолах и/или полиолах, выбранных из группы, состоящей из гександиола, 1,4-бутандиола, глицерина и трис-2-гидроксиэтил-изоцианурата, и основано на моно- и/или полифункциональных кислотах, выбранных из группы, состоящей из терефталевой кислоты, лауриновой двухосновной кислоты и адипиновой кислоты.

5. Композиция по п.1, где скрытое содержание изоцианата полиуретановой смолы (В) находится в диапазоне 2-21,2 мас.% в пересчете на NCO и относительно соответствующих основополагающих полиуретановых смол, которые не содержат блокирующего средства (средств).

6. Композиция по п.1, где полиуретановой смолой (В) является полиуретан с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу, что является продуктом реакции 1,6-гександиизоцианата с диольным компонентом, и с, по меньшей мере, одним блокирующим средством в молярном соотношении x моль 1,6-гександиизоцианата: $x-1$ моль диольного компонента:2 моль блокирующего средства, где x имеет значение в диапазоне от 2 до 6.

7. Композиция по п.1, где полиуретановой смолой (В) является полиуретан с двумя блокированными изоцианатными группами на молекулу, что является продуктом реакции диизоцианатного компонента, диольного компонента и, по меньшей мере, одного блокирующего средства в молярном соотношении x моль диизоцианатного компонента:($x-1$) моль диольного компонента:2 моль блокирующего средства, где x имеет любое требуемое значение в диапазоне от 2 до 6, где 50-80 мол.%

диизоцианатного компонента образовано 1,6-гександиизоцианатом, а 20-50 мол.% одним или двумя диизоцианатами, каждый из которых составляет, по меньшей мере, 10 мол.% диизоцианатного компонента и является выбранным из группы, состоящей из толуилендиизоцианата, дифенилметандиизоцианата, дициклогексилметандиизоцианата, изофорондиизоцианата, триметилгександиизоцианата, циклогександиизоцианата, циклогександиметилендиизоцианата и тетраметиленксилилендиизоцианата.

8. Композиция по п.1, где полиуретановой смолой (В) является полиуретан с блокированными изоцианатными группами, что является продуктом реакции тримера циклоалифатического диизоцианата, 1,6-гександиизоцианата, диольного компонента и, по меньшей мере, одного блокирующего средства в молярном соотношении 1 моль тримера циклоалифатического диизоцианата:х моль 1,6-гександиизоцианата:х моль диольного компонента:3 моль блокирующего средства, где х имеет значение от 1 до 6.

9. Композиция по п.1, имеющая вязкость расплава ниже 10 Па·с.

10. Способ покрытия субстрата, включающий стадии, на которых:

(а) наносят композицию порошкового покрытия по п.1 на субстрат; и

(b) отверждают нанесенную композицию.

11. Субстрат, покрытый композицией порошкового покрытия по п.1.