(19) **RU** (11) **2 066 682** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 09 D 5/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4743519/05, 20.03.1990

(30) Приоритет: 21.03.1989 US 326.702

(46) Дата публикации: 20.09.1996

(56) Ссылки: Патент ЕР 309402, кл. С 08 К 5/34, 1988.

(71) Заявитель:
Циба-Гейги АГ (CH)

(72) Изобретатель: **Джеймс Питер Галбо[US], Раманатан Равихандран[US], Питер Джон Ширмэнн[US], Эндру Мар[US]**

(73) Патентообладатель:
Циба-Гейги АГ (CH)

(54) ФОТОСТАБИЛИЗИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Использование: при получении фотостабилизированных полимерных композиций для покрытий. Сущность изобретения: фотостабилизированная полимерная композиция для покрытий содержит: N-замещенный 2,2,6,6-тетраметилпиперидин 0,7-3,7 %, органический полимер - остальное. Полимерная композиция дополнительно содержит УФ-абсорбер. 1 з.п. ф-лы. 12 табл.

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

(19) **RU** (11) **2 066 682** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 09 D 5/08**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **4743519/05, 20.03.1990**

(30) Priority: **21.03.1989 US 326.702**

(46) Date of publication: **20.09.1996**

(71) Applicant:
Tsiba-Gejgi AG (CH)

(72) Inventor: **Dzhejms Piter Galbo[US], Ramanatan Ravikhandran[US], Piter Dzhon Shirmehnn[US], Ehndru Mar[US]**

(73) Proprietor:
Tsiba-Gejgi AG (CH)

(54) PHOTOSTABILIZED POLYMER COMPOSITION

(57) Abstract:
FIELD: production of photostabilized polymer composition. SUBSTANCE: proposed composition contains 0.7-3.7 % of N-substituted 2,2,6,6-tetramethyl piperidine and organic polymer. EFFECT: improves quality of desired product. 2 cl, 10 tbl

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

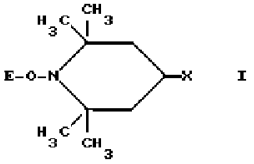
Изобретение относится к получению фотостабилизированных полимерных композиций для покрытий.

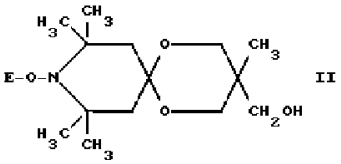
Известна полимерная композиция, содержащая в своем составе стабилизатор, относящийся к 1-оксиуглеводородным производным затрудненных аминов (1).

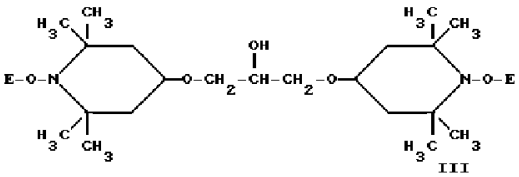
Данная композиция обладает недостаточной стабильностью против света, влажности и кислорода.

Технической задачей изобретения является повышение стабильности композиции по отношению к свету, влажности и кислороду.

Поставленная задача достигается тем, что фотостабилизированная полимерная композиция для покрытий, включающая органический полимер и стабилизатор N-замещенный 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, в качестве N-замещенного 2,2,6,6-тетраметилпиперидина она содержит соединения формул

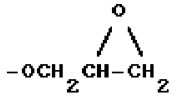

I


II


III

где E означает C_1-C_8-алкил, циклогексил или α-метилбензил

X означает -OH,

$-N(R_1)(R_2)$, , $OCH_2CH_2CH_2OH$,

$-OOC-CH_2CH_2COOH$ или $-NH-CO-CO-NH-NH_2$

R_1-H или $-COCH_2CH_2COOH$, а

R_2 H или C_1-C_4-алкил, при следующем соотношении компонентов, мас. N-замещенный 2,2,6,6-тетраметилпиперидин 0,7-3,7; органический полимер остальное.

Кроме того, фотостабилизированная полимерная композиция для покрытия дополнительно содержит УФ-абсорбер.

Стабилизаторы вводят в органический полимер по обычным методикам, на любой удобной стадии, но до их формования. Например, стабилизатор может быть смешан с полимером в сухой порошкообразной форме или суспензия, или эмульсия стабилизатора может быть смешана с раствором, суспензией или эмульсией полимера. В качестве органического полимера могут быть использованы следующие вещества.

1. Полимеры моноолефинов и диолефинов, например полиэтилен (который необязательно может быть сшитым), полипропилен, полиизобутилен, полибутен-1, полиметилпентен-1, полиизопрен или полибутадиен, а также полимеры циклоолефинов, например циклопентена или корборнена.

2. Смеси полимеров, упомянутых под 1), например смеси полипропилена с полиизобутиленом.

3. Сополимеры моноолефинов и диолефинов друг с другом или с другими виниловыми мономерами, такими как, например, сополимеры этилен/пропилен, пропилен/бутен-1, пропилен/изобутилен, этилен/бутен-1, пропилен/бутадиен, изобутилен/изопрен, этилен/алкилакрилаты, этилен/алкилметакрилаты, этилен/винилацетат или этилен/акриловая кислота сополимеры и их соли (иономеры) и терполимеры (тройные полимеры) этилена с пропиленом и диеном, таким как гексадиен, дициклопентадиен или этилиден-норборнен.

4. Полистирол, поли-(пара-метилстирол).

5. Сополимеры стирола или метилстирола с диенами или акриловыми производными, такими как, например, стирол/бутадиен, стирол/акрилонитрил, стирол/этилметакрилат, стирол/бутадиен/этилакрилат, стирол/ /акрилонитрил/метилакрилат, смеси высокой ударной вязкости из сополимеров стирола и другого полимера, такого как, например, из полиакрилата, диенового полимера или терполимера (полимера из трех мономеров) этилен/пропилен/диен; и блок-сополимеры стирола, такие как, например, стирол/бутадиен/стирол, стирол/изопрен/стирол, стирол/этилен/бутилен/стирол или стирол/ этилен/пропилен/стирол.

6. Привитые сополимеры стирола, такие как, например, стирол на полибутадиене, стирол и акрилонитрил на полибутадиене, стирол и алкилакрилаты или алкилметакрилаты на полибутадиене, стирол и акрилонитрил на этилен/пропилен/диеновых терполимерах (полимеры из этих мономеров), стирол и акрилонитрил на полиакрилатах или полиметакрилатах, стирол и акрилонитрил на акрилатбутадиеновых сополимерах, а также их смеси с сополимерами, перечисленными под 5), например сополимерные смеси, известные как АБС-МБС-, АСА- или АЭС-полимеры.

7. Галогенсодержащие полимеры, такие как полихлоропрен, хлорированные каучуки, хлорированный или сульфохлорированный полиэтилен, эпихлоргидриновые гомо- и сополимеры, полимеры из галогенсодержащих виниловых соединений, таких как, например, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, поливинилфторид, поливинилиденфторид, а также их сополимеры, такие как например, сополимеры винилхлорид/винилиденхлорид, винилхлорид/винилацетат, винилиденхлорид/винилацетата или сополимеры винилфторидвинилового эфира.

8. Полимеры, которые получаются из α,β-ненасыщенных кислот и их производных, таких как полиакрилаты и полиметакрилаты, полиакриламид и полиакрилонитрил.

9. Сополимеры из мономеров, упомянутых под 8) друг с другом или с другими ненасыщенными мономерами, такими как,

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

например, сополимеры акрилонитрил /бутадиена, акрилонитрил/ алкилакрилата, акрилонитрил/алкоксиалкилакрилата или акрилонитрил/винилгалогенида или тройные полимеры акрилонитрил/алкилметакрилат/бутадиена.

10. Полимеры, которые получаются из ненасыщенных спиртов и аминов, или их ацилпроизводных или их ацеталей, такие как поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилстеарат, поливинилбензоат, поливинилмалеат, поливинилбутираль, полиаллилфталат или полиалкилмеламин.

11. Гомополимеры или сополимеры циклических эфиров, такие как полиалкиленгликоли, полиэтиленоксид, полипропиленоксид или их сополимеры с бисглицидиловыми эфирами.

12. Полиацетали, такие как полиоксиметилен и такие полиоксиметилены, которые содержат этиленоксид в качестве сомономера.

13. Полифениленоксиды и сульфиды, и смеси полифениленоксидов с полистиролом.

14. Полиуретаны, которые получаются из полиэфиров, полиэстеров или полибутадиенов с концевыми гидроксильными группами на одной стороне и алифатическими или ароматическими полиизоцианатами на другой стороне, а также их предшественники (полиизоцианаты, полиолы или преполимеры).

15. Полиамиды и сополиамиды, которые получаются из диаминов и дикарбоновых кислот и/или из аминокарбоновых кислот или соответствующих лактамов, такие как полиамид 4, полиамид 6, полиамид 6/6, полиамид 6/10, полиамид 11, полиамид 12, поли-2,4,4-триметилгексаметилен терефталамид, поли-пара-фенилентерефталамид или поли-метафенилензофталамид, а также их сополимеры с полиэфирами, такими как например с полиэтиленгликолем, полипропиленгликолем или политетраметиленгликолями.

16. Полимочевины, полиимиды и полиамидимиды.

17. Полиэстеры, которые получаются из дикарбоновых кислот и диолов и/или из оксикарбоновых кислот или соответствующих лактонов, таких как полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, поли-1,4-диметилолциклогексантерефталат, поли-[2,2-(4-оксифенил)-пропал] терефталат и полиоксибензоаты, а также блок-сополиэфир-эстеры, полученные из полиэфиров, имеющих гидроксильные концевые группы.

18. Поликарбонаты.

19. Полисульфоны, полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны.

20. Сшитые полимеры, которые получаются из альдегидов с одной стороны и фенолов, мочевин и меламинов с другой стороны, такие как фенолформальдегидные смолы, мочевины/формальдегидные смолы и меламин/формальдегидные смолы.

21. Высыхающие и невысыхающие алкидные смолы.

22. Ненасыщенные полиэфирные (сложно-эфирные) смолы, которые получаются из сополиэфиров насыщенных и ненасыщенных дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами и виниловыми соединениями в качестве сшивающих реагентов, а также их галогенсодержащих модификаций низкой воспламеняемости.

23. Термореактивные акриловые смолы, полученные из замещеннных акриловых эфиров, таких как эпоксиакрилаты, уретанакрилаты или полиэфиракрилаты.

24. Алкидные смолы, полиэфирные смолы или акрилатные смолы в смеси с меламиновыми смолами, мочевиновыми смолами, полиизоцианатами или эпоксидными смолами в качестве сшивающих реагентов.

25. Сшитые эпоксидные смолы, которые получаются из полиэпоксидов, например из бисглицидиловых эфиров или из циклоалифактических диэпоксидов.

26. Природные полимеры, такие как целлюлоза, каучук, желатина и их производные, которые химически модифицируются в полимергомологическом ряду, такие как ацетаты целлюлозы, пропионаты целлюлозы и бутираты целлюлозы, или простые эфиры целлюлозы, такие как метилцеллюлоза.

27. Смеси полимеров, которые упомянуты выше, например, ПП/ЭПДМ (полипропилен/ЭПДМ), Полиамид 6/ЭПДМ или АЛС, ПВХ/ЭВА ПВХ/АБС, ПВХ/МБС, ПК/АВС, ПВТФ/АБС.

28. Встречающиеся в природе и синтетические органические вещества, которые являются чистыми мономерными соединениями или смесями таких соединений, например минеральные масла, животные и растительные жиры, масла и воски, или масла, жиры и воски, на основе синтетических сложных эфиров (например, фталатов, адипатов, фосфатов или триметиллитатов), а также смесей синтетических сложных эфиров с минеральными маслами при любых весовых соотношениях, вещества из которых могут быть использованы в качестве пластификаторов для полимеров, или в качестве масел для текстильного прядения, а также водными эмульсиями таких веществ.

29. Водные эмульсии природного или синтетического каучука, например природный латекс или латексы карбоксилированных стиролбутадиеновых сополимеров.

30. Полисилоксаны, такие как мягкие, гидрофильные полисилоксаны и жесткие полиорганосилоксаны.

31. Поликетимины в сочетании с ненасыщенными акриловыми полиацетоацетатными смолами или с ненасыщенными акриловыми смолами. Ненасыщенные акриловые смолы включают уретановые акрилаты, полиэфирные акрилаты, виниловые или акриловые сополимеры с боковыми ненасыщенными группами и акрилированные меламины. Поликетимины получаются из полиаминов и кетонов в присутствии кислотного катализатора.

32. Отверждаемые радиацией композиции, содержащие этиленненасыщенные мономеры или олигомеры и полиненасыщенный алифатический олигомер.

33. Эпоксимеламиновые смолы, такие как светоустойчивые эпокси-смолы, сшитые с помощью соэтерифицированной по эпоксифункциональности меламиновой смолы высокой твердости, такой как ZSE 4103

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

(фирма Монсанто).

Полимерные композиции могут необязательно содержать разнообразные обычные добавки (присадки), такие как следующие ниже:

1. Антиоксиданты.

1.1. Алкилированные монофенолы, например,

2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол

2-трет-бутил-4,6-диметилфенол

2,6-ди-трет-бутил-4-этилфенол

2,6-ди-трет-бутил-4-н-бутилфенол

2,6-ди-трет-бутил-4-изобутилфенол

2,6-ди-циклопентил-4-метилфенол

2-(а-метилциклогексил)-4,6-диметилфенол

2,6-ди-октадецил-4-метилфенол

2,4,6-три-циклогексилфенол

2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенол

1.2. Алкилированные гидрохиноны, например,

2,6-ди-трет-бутил-4-метоксифенол

2,5-ди-трет-бутил-гидрохинон

2,5-ди-трет-амил-гидрохинон

2,6-дифенил-4-октадецилоксифенол

1.3. Гидроксилированные тиодифениловые эфиры, например,

2,2'-тио-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол)

2,2'-тио-бис-(4-октилфенол)

4,4'-тио-бис-(6-трет-бутил-3-метилфенол)

4,4'-тио-бис-(6-трет-бутил-2-метилфенол)

1.4. Алкилиден-биофенолы, например,

2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол)

2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-этилфенол)

2,2'-метилен-бис[4-метил-6-(а-метилциклогексил)-фенол]

2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-циклогексилфенол)

2,2'-метилен-бис-(6-нонил-4-метилфенол)

2,2'-метилен-бис-[6-(а-метилбензил)-4-нонилфенел]

2,2'-метилен-бис-[6-(а,α-диметилбензил)-4-ионилфенол]

2,2'-метилен-бис-(4,6-ди-трет-бутилфенол)

2,2'-этилиден-бис-(4,6-ди-трет-бутилфенол)

2,2'-этилиден-бис-(6-трет-бутил-4-изобутилфенол)

4,4'-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол)

4,4'-метилен-бис-(6-трет-бутил-2-метилфенол)

1,1-бис-(5-трет-бутил-4-окси-2-метилфенил)-бутан

2,6-ди-(3-трет-бутил-5-метил-2-оксибензил)-4-метилфенол

1,1,3-трио-(5-трет-бутил-4-окси-2-метилфенил)-бутан

1,1-бис-(5-трет-бутил-4-окси-2-метилфенил)-3-н-дедемилмеркаптобутен

бис-[3,3-бис-(3'-трет-бутил-4'-оксифенил)-бутират] этиленгликоля

ди-(3-трет-бутил-4-окси-5-метилфенил)-дициклопентадиен

ди[2-(3'-трет-бутил-2'-окси-5'-метил-бензил)-6-трет-бутил-4-метилфенил]- терефталат.

1.5. Бензильные соединения, например,

1,3,5-три(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил)-2,4,6-триметилбензол

ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил)-сульфидизооктиловый эфир

3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензилмеркапто-уксусной кислоты

бис-(4-трет-бутил-3-окси-2,6-диметилбензил)-дитиол терефталат

1,3,5-трис-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил)-овый эфир фульминуровой кислоты

1,3,5-трис-(4-трет-бутил-3-окси-2,6-диметилбензил)-овый эфир фульминуровой кислоты

диоктадециловый эфир

3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензилфосфорной кислоты.

кальциевая соль моноэтилового эфира

3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензилфосфорной кислоты

1.6.Ациламинофенолы, например,

Анилид 4-оксилауриновой кислоты

Анилид 4-окси-стеариновой кислоты

2,4-бис-октилмеркапто-6-(3,5-трет-бутил-4-оксианилино)-S-триазин октиловый эфир N-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)-карбаминовой кислоты.

1.7. Сложные эфиры b-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)-пропионовой кислоты с одноатомными и полиатомными спиртами, например,

метанол диэтиленгликоль

октадеканол триэтиленгликоль

1,6-гександиол пентаэритрит

неопентил-гликоль трис-оксиэтиловый эфир фульминуровой кислоты

тиодиэтиленгликоль диамид

ди-оксиэтилового эфира щавелевой кислоты

1.8. Сложные эфиры b-(5-трет-бутил-4-окси-3-метилфенил)-пропионовой кислоты с одноатомными или многоатомными спиртами, например

метанол диэтиленгликоль

октадеканол триэтиленгликоль

1,6-гександиол пентаэритрит

неопентил-гликоль трис-оксиэтиловый эфир фульминуровой кислоты

тиодиэтиленгликоль диамид

ди-оксиэтилового эфира щавелевой кислоты

1.9. Амиды b-(3,5-ди-терт-бутил-4-оксифенил)-пропионовой кислоты, например

N,N'-ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенилпропионил)-гексаметилендиамин

N,N'-ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенилпропионил)-триметилендиамин

N,N'-ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенилпропионил)-гидразин.

2. УФ-абсорберы и светостабилизаторы.

2.1. 2-(2'-оксифенил)-бензотриазолы, например, 5'-метил-, 3', 5', -ди-трет-бутил-, 5'-трет-бутил-, 5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-, 5-хлор-3', 5'-ди-трет-бутил-, 5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-, 5-хлор-3', 5'-ди-трет-бутил-, 5-хлор-3'-трет-бутил-5'-метил, 3'-втор-бутил-5'-трет-бутил-, 4'-октокси, 3', 5'-ди-трет-амил-, 3', 3'-бис-(а, α-диметилбензил)-, 3'-трет-бутил-5'-(2-(омега-окси-окта-(этилено кси)-карбонил-этил)-3'-додецил-5'-метил-, и 3'-трет-бутил-5'-(2-октилоксикарбонил)-этил-, и додецилированные-5'-метилпроизводные.

2.2. 2-окси-бензофеноны, например, 4-окси-, 4-окси-, 4-метокси-, 4-октилокси-, 4-децилокси-, 4-додецилокси-, 4-бензилокси-, 4,2', 4'-триокси- и 2'-окси-4,4'-диметокси-производные.

2.3. Сложные эфиры необязательно замещенных бензойных кислот, например, фениловый эфир салициловой кислоты, 4-трет-бутилфениловый эфир салициловой кислоты, октилфениловый эфир салициловой кислоты, дибензоилрезорцин,

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

бис-(4-трет-бутилбензоил)-резорцин,
бензоилрезорцин,
2,4-ди-трет-бутилфениловый эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензойной кислоты и гексадециловый эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензойной кислоты.

2.4. Акрилаты, например, этиловый эфир или изооктиловый эфир а-циано-b, β-дифенилакриловой кислоты, метиловый эфир а-карбометокси-коричной кислоты, метиловый или бутиловый эфир а-циано-b-метил-параметокси-коричной кислоты, метиловый эфир а-карбометокси-пара-метокси-пара-метокси-коричной кислоты,
N-(b-карбометокси-b-циано-винил)-2-метил-индолин.

2.5. Никелевые соединения, например, никелевые комплексы 2,2'-тиобис-[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенола] такие как 1:1 или 1:2 комплекс, необязательно с дополнительными лигандами, такими как н-бутиламин, триэтаноламин или N-циклодогексилдиэтаноламин, дибутилдитиокарбамат никеля, никелевые соли моноалкиловых эфиров 4-окси-3,5-ди-трет-бутилбензилфосфоновой кислоты, таких как метиловый, этиловый или бутиловый эфир, никелевые комплексы кетоксимов, таких как 2-окси-4-метилфенил-ундецилкетоксим, никелевые комплексы 1-фенил-4-лауроил-5-окси-пиразола, необязательно с дополнительными лигандами.

2.6. Стерически затрудненные амины, например

бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)овый эфир себациновой кислоты,

бис-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)овый эфир себациновой кислоты,

бис-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)овый эфир н-бутил-3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил-малоновой кислоты,

продукт концентрации 1-оксиэтил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидина и янтарной кислоты,

продукт конденсации N,N'-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-гексаметилендиамина и 4-трет-октиламино-2,6-дихлор-S-триазина,

трис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-нитрило-триацетат,

тетракис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,2,3,4-бутантетракарбоновая кислота,

1,1-(1,2-этандиил)-бис-(3,3,5,5-тетраметилпиперазинон).

2.7. Диамилы щавелевой кислоты, например 4,4'-ди-октилокси-оксанилид, 2,2'-ди-октилокси-5,5'-ди-трет-бутилоксанилид, 2,2'-ди-додецилокси-5,5'-ди-трет-бутилоксанилид, 2-этокси-2'-этил-оксанилид, N,N'-бис-(3-диметиламинопропил)-амид щавелевой кислоты, 2-этокси-5-трет-бутил-2'-этилоксанилид и его смесь с 2-этокси-2'-этил-5,4'-ди-трет-бутилоксанилид и смеси орто-пара-метокси-, а также орто- и пара-этокси-дизамещенных оксанилидов.

2.8. Оксифенил-S-триазины, например

2,6-бис-(2,4-диметилфенил)-4-(2-окси-4-октилоксифенил)-S-триазин,

2,6-бис-(2,4-диметилфенил)-4-(2,4-диоксифенил)-S-триазин,

2,4-бис-(2,4-диоксифенил)-6-(4-хлорфенил)-S-триазин,

2,4-бис-[2-окси-4-(2-оксиэтокси)фенил]-6-(4-хлорфенил)-S-триазин,

2,4-бис-[2-окси-4-(2-оксиэтокси)-фенил]-6-фенил-S-триазин,

2,4-бис-[2-окси-4-(2-оксиэтокси)-фенил]-6-(2,4-диметилфенил)-S-триазин,

2,4-бис-[2-окси-4-(2-оксиэтокси)-фенил]-6-(4-бромфенил)-S-триазин,

2,4-бис-[2-окси-4-(2-ацетокси-этокси)-фенил]-6-(4-хлорфенил)-S-триазин,

2,4-бис-(2,4-диоксифенил)-6-(2,4-диметилфенил)-S-триазин.

3. Дезактиваторы металлов, например диамид N,N'-дифенилщавелевой кислоты (дианилид щавелевой кислоты), N-салицилаль-N'-салицилоил-гидразин, N,N'-бис-салицилоил-гидразин, N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил-пропионил)-гидразин, 3-салицилоиламино-1,2,4-триазол, дигидразид бис-бензилиден-щавелевой кислоты.

4. Фосфиты и фосфониты, например, трифенилфосфит, дифенилалкилфосфиты, фенилдиалкил-фосфиты, три-(нонилфенил)-фосфит, трилаурилфосфит, триоктадецил-фосфит, ди-стеарилпентаэритритдифосфит, трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)-фосфит, ди-изодецилпентаэритрит-дифосфит, тристеарил-сорбит-трифосфит, тетракис-(2,4-ди-трет-бутил-фенил)-4,4'-дифенилендифосфонит.

5. Соединения, которые разрушают перекиси, например сложные эфиры b-тиодипропионовой кислоты, например, лауриловые, стеариловые, миристиловые или тридециловые сложные эфиры, меркапто-бензимидазол или цинковая соль 2-меркаптобензимидазола, дибутилдитиокарбамат цинка, диоктадецилдисульфид, пентаэритритовый эфир тетракис-(b-додецилмеркапто)-пропионовой кислоты.

6. Гидроксиламины, например, N,N'-дибензилгидроксиламин, N,N'-диэтилгидроксиламин, N,N-диоктилгидроксиламин, N,N-дилаурилгидроксиламин, N,N-дитетрадецилгидоксиламин, N,N-дигексадецилгидроксиламин, N,N-диоктадецилгидроксиламин, N-гексадецил-N-октадецилгидроксиламин, N-гептадецил-N-октадецилгидроксиламин, N,N-диалкилгидроксиламин, полученный из гидрированного жирового амина.

7. Стабилизаторы полиамидов, например медные соли в сочетании с йодидами и/или соединенный фосфора и солями двухвалентного марганца.

8. Основные ко-стабилизаторы, например меламин, поливинилпирролидон, дициандиамид, триаллиловый эфир циануровой кислоты, производные мочевины, производные гидразина, амины, полиамиды, полиуретаны, соли щелочных металлов и соли щелочно-земельных металлов высших жирных кислот, например, стеарат кальция, стеарат цинка, стеарат магния, рицинолеинат натрия и пальмитат калия, пирокатехинолят

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

сурьмы или пирокатехинолят цинка.

9. Средства для образования центров кристаллизации, например, 4-трет-бутилбензойная кислота, адипиновая кислота, дифенилуксусная кислота.

10. Наполнители и армирующие средства, например, карбонат кальция, силикаты, стекловолокна, асбест тальк, каолин, слюда, сульфат бария, оксиды и гидроокиси металлов, газовая сажа, графит.

11. Другие добавки (присадки), например, пластификаторы, смазки, эмульгаторы, пигменты, оптические осветлители, огнестойкие средства, антистатики, газообразующие средства и тиосинергисты, такие как дилауриловый эфир тиодипропионовой кислоты или дистеариловый диэфир тиодипропионовой кислоты.

Особый интерес представляет использование соединений настоящего изобретения в целом ряде составов для нанесения покрытия, включая составы для покрытия, отверждаемые при воздействии атмосферы и катализируемые кислотами. В частности, физическая целостность покрытий поддерживается в высшей степени со значительным понижением потери блеска и пожелтения. Основные улучшения включают существенное отсутствие замедления отверждения, происходящее при использовании N-алкил-затрудненных аминовых светостабилизаторов; существенное отсутствие выпадения хлопьев (флоккуляции) и дестабилизации дисперсии прослеживается, когда N-алкил-затрудненные амины используются в некоторых пигментированных системах покрытия и отсутствие потери адгезии между покрытием и поликарбонатным субстратом.

Таким образом, настоящее изобретение относится также к использованию соединений настоящего изобретения, необязательно вместе с дополнительными стабилизаторами, для стабилизации покрытий, отверждаемых под воздействием атмосферы на основе алкидных смол; термопластичных акриловых смол; акриловых алкидов; акриловых алкидных или полиэфирных смол, необязательно модифицированных кремнием, изоцианатами, фульминуратами (изоцианураты), кетиминами или оксазолидинами; и эпоксидных смол, сшитых карбоновыми кислотами, ангидридами, полиаминами или меркаптанами; и акриловых и полиэфирных системах смол, модифицированных реакционноспособными группами на их основной цепи и сшитых эпоксидами; против разрушающих действий света, влаги и кислорода. Кроме того, при промышленных использованиях их, эмали с высоким содержанием твердых веществ, на основе сшивающих акриловых, полиэфирных, уретановых или алкидных смол, отверждаются с помощью дополнительного количества кислотного катализатора. Светостабилизаторы, содержащие основную азотную группу, являются в большинстве случаев менее чем удовлетворительными при этом применении. Образование соли между кислотным катализатором и светостабилизатором приводит к несовместимости или нерастворимости и выпадению в осадок соли и к пониженному уровню выравнивания покрытия и к пониженному светозащитному действию и к плохой влагоустойчивости.

Эти катализируемые кислотами лаки горячей сушки основываются на сшивающихся под действием тепла акриловых, полиэфирных, полиуретановых, полиамидных или алкидных смолах. Лаки на основе акриловых смол, которые могут быть стабилизированы против действия света, влаги и кислорода в соответствии с настоящим изобретением, являются обычными лаками горячей сушки на основе акриловой смолы или термореактивными смолами, включая акрил/меламиновые системы, которые описываются, например, в сборнике Киттеля (H.Kittel's "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Vol. 1 Par 2) с. 735 и 742, Берлин 1972, в книге Вагнера и Саркса (H.Wagner and H.F.Sarx, "Lackkunstharze" 1977) ст. 229-238 и в книге Пауля "Покрытия поверхностей: наука и технология" (S.Paul's "Surface Coatings; Science and Technology" 1985).

Полиэфирные лаки, которые могут быть стабилизированы против действия света и влаги, являются обычными лаками горячей сушки, описанными, например, в вышеуказанной книге Вагнера и Саркса, с. 86-99.

Лаки на основе алкидных смол, которые могут быть стабилизированы против действия света и влаги в соответствии с настоящим изобретением, являются обычными лаками горячей сушки, которые используются в частности для покрытия автомобилей (отделочные лаки для автомобилей), например лаки на основе алкил/меламиновых смол и алкил/акрил/меламиновых смол (смотри вышеуказанную книгу Вагнера и Саркса, с. 99-123). Другие сшивающие реагенты включают смолы на основе гидантоиновой кислоты, блочные изоцианаты или эпоксидные смолы.

Катализируемые кислотами лаки горячей сушки, стабилизированные в соответствии с настоящим изобретением, являются пригодными и для отделочного покрытия на металл, и для твердых оттеночных отделок, в особенности в случае ретуширующих отделок, а также различных применений полного покрытия. Лаки, стабилизированные в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно наносятся по общепринятому способу с помощью двух методов либо по методу одноразового покрытия, либо по методу двойного покрытия. По последнему методу содержащее пигмент основное покрытие наносится сначала, а затем покрывают на этот слой прозрачный лак.

Также следует отметить, что замещенные затрудненные амины настоящего изобретения применимы для использования в некатализируемых кислотами термореактивных смолах, таких как эпоксидные, эпокси-полиэфирные, виниловые, алкидные, акриловые и полиэфирные смолы, необязательно модифицированные кремнием (силиконом), изоцианатами или фульминуратами (изоцианураты). Эпоксидные и эпоксиполиэфирные смолы сшиваются с помощью обычных сшивателей, таких как кислоты, ангидриды кислот, амины и тому подобные.

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

Соответственно эпоксид может быть использован в качестве сшивающего средства для разнообразных систем на основе акриловых или полиэфирных смол, которые модифицированы под действием присутствующих реакционноспособных групп на основной структуре цепи.

Чтобы достигнуть максимума светостабильности в таких покрытиях, может быть преимущественным конкурентное использование других общепринятых светостабилизаторов. Примерами являются вышеупомянутые УФ-абсорберы, такие как бензофенон, бензотриазол, производное акриловой кислоты или оксанилидного типа, или арил-S-триазины или металсодержащие светостабилизаторы, например органические никелевые соединения. В системах двойного покрытия, эти дополнительные светостабилизаторы могут быть добавлены к прозрачному покрытию и/или к пигментированному основному покрытию.

Если применяются такие сочетания, то сумма всех светостабилизаторов составляет от 0,2 до 20 вес. предпочтительно от 0,5 до 5 вес. в расчете на пленкообразующую смолу.

Примерами различных классов УФ-абсорберов, которые могут быть использованы в композициях вместе с вышеупомянутыми пиперидиновыми соединениями, являются упоминаемые в статье Геллера (H.I.Heller in Europpean Polymer lournal Supplement 1969, с. 105-132). Эти классы включают фениловые эфиры салициловой кислоты, орто-оксибензофеноны, оксиксантоны, бензоксазолы, бензимидазолы, оксадиазолы, триазолы, пиримидины, хиназолины, S-триазины, оксифенил-бензотриазолы, альфа-пианоакрилаты и бензоаты.

Особо ценными в композициях настоящего изобретения являются бензотриазолы высокого молекулярного веса и низкой летучести, такие как:

2-[2-окси-3,5-ди-(альфа, альфа-диметилбензил)-фенил]-2H-бензотиазол,

2-(2-окси-3,5-ди-трет-октилфенил)-2H-бензотриазол,

2-(2-окси-3-альфа, альфа-диметилбензил-5-трет-октилфенил)-2H-бензотриазол,

2-(2-окси-3-трет-октил-5-альфа, альфа-диметилбензилфенил)-2H-бензотриазол,

2-(2-окси-3,5-ди-трет-амилфенил)-2H-бензотриазол,

2-[2-окси-3-трет-бутил-5-(2-омега-окси-окта-(этиленокси)-карбонил)-этилфенил] -2H-бензотриазол, додецилированный 2-(2-окси-5-метилфенил)-2H-бензотриазол,

2-[2-окси-3-трет-бутил-5-(2-октилоксикарбонил)-этил-фенил]-2H-бензотриазол в 5-хлорсоединения, соответствующие к каждому из названных выше бензотриазолов.

Самыми предпочтительно полезными в композициях настоящего изобретения бензотриазолами являются 2-[2-окси-3,5-ди(альфа, альфа-диметилбензил)-фенил] -2H-бензотриазол, додецилированный 2-(2-окси-5-метилфенил)-2H-бензотриазол, 2-[2-окси-3-трет-бутил-5(2-омега-окси-окта(этиленокси)-карбонил-этилфенил] -2H-бензотриазол, 2-[2-окси-3-трет-бутил-5-(2-октилоксикарбонил)-этилфенил] -2H-бензотриазол и 5-хлор-2-[2-окси-3-трет-бутил-5-(2-оксил-окси карбонил)-этилфенил] -2H-бензотриазол органических никелевых соединений, арил-S-триазинов и оксанилидов (анилидов щавелевой кислоты).

Дополнительными ингредиентами, которые могут содержать эмали или покрытия, являются антиоксиданты, например антиоксиданты из производных стерически затрудненных фенолов, фосфорных соединений, таких как фосфиты, фосфины или фосфониты; пластификаторы, агенты выравнивания слоев, катализаторы отверждения, загустители, диспергирующие агенты и промоторы адгезии.

Дополнительным предпочтительным осуществлением настоящего изобретения является стабилизированная композиция, содержащая компоненты (а), (б) и (в), описанные выше, и которая дополнительно содержит в качестве компоненты (г) фосфит или фосфонит.

Количество фосфита или фосфонита (г), которое используется в композициях настоящего изобретения, составляет от 0,05 до 2 вес. предпочтительно от 0,1 до 1 вес. в расчете на пленкообразующую смолу. В системах двойного покрытия эти стабилизаторы могут быть добавлены к прозрачному покрытию и/или к основному покрытию.

Типичные фосфиты и фосфониты включают трифенилфосфит, дифенилалкил-фосфиты, фенилдиалкил-фосфиты, три-(нонилфенил)-фосфит, триилаурил-фосфит, триоктадецил-фосфит, ди-стеарилпентаэритрит-дифосфит, трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)-фосфит, диизодецилпентаэритрит-дифосфит, тристеарил-сорбит-трифосфит, тетракис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-дифенилендифосфонит.

Катализируемые кислотами термореактивные эмали должны быть стабилизированы для того, чтобы функционировать приемлемо при эксплуатационных применениях. Используемые стабилизаторы являются затрудненными аминами, предпочтительно замещенными по этому азота инертной блокирующей группой для того, чтобы предотвратить выпадение в осадок основного амина, стабилизированного кислотным катализатором, вместе с сопутствующим замедлением при отверждении, необязательно в сочетании с УФ-абсорберами, такими как бензотриазолы, бензофеноны, замещенные S-триазины, фениловые эфиры бензойной кислоты или оксанилиды (анилиды щавелевой кислоты).

Стабилизаторы являются необходимыми для придания большего удерживания стойкости покрываемым эмалям (судя по измерениям 20 ° блеска, высокого качества отражения, растрескивания или меления); стабилизаторы не должны замедлять отверждение (нормальное обогревание для отделки автомобилей при 121°C и ремонт при низком обогреве при 82°C (судя по измерениям твердости, адгезии, устойчивости к растворителям и влагоустойчивости), эмаль не должна желтеть при отверждении и

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

дальнейшее изменение окраски при выдерживании на свету должно быть минимизировано; стабилизаторы должны быть растворимыми в органических растворителях, обычно используемых при покрытиях, таких как метиламилкетон, ксилол, н-гексил-ацетат, спирт и тому подобные.

Затрудненные аминовые светостабилизаторы настоящего изобретения, замещенные по этому азота О-замещенным остатком, удовлетворяют, каждый из них, этим требованиям и обеспечивают индивидуально или в сочетании с УФ-абсорбером выдающуюся светостабилизирующую защиту для термореактивных эмалей, отверждаемых под действием кислотных катализатора.

Используемые светостабилизаторы получают следующим образом.

Пример 1.

4-окси-1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперилин.

Раствор 121,8 г (0946 ммоль) 70%-ной водной гидроперекиси трет-бутила добавляют в течение 3-часового периода времени к смеси 101,5 г (367 ммоль) 4-бензоилокси-1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидина, 1,3 г трехокиси молибдена и 650 мл н-октана, которую (смесь) предварительно нагревают до 129°С. Реакционную смесь выдерживают при температуре кипения с обратным холодильником во время добавления и воду собирают в ловушку Дина-Старка. Реакционную смесь нагревают при температуре кипения с обратным холодильником в течение 8,5 часов после завершения добавления для того, чтобы обесцветить красное окрашивание нитроксильной группы исходного вещества. Сырую реакционную смесь очищают с помощью мгновенной испарительной хроматографии (50:1 соотношение гептана: этилацетата), а затем гидролизуют, используя гидроокись калия в этаноле с получением названного выше соединения в виде бесцветного масла.

Анализ:

Вычислено для $C_{17}H_{35}NO_2$

С 71,5; Н 12,4; N 4,9

Найдено: С 71,4; Н 12,6; N 4,8

Пример 2.

3-(1-Октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-илокси)-1-пропенол.

Раствор 14,9 г (45,9 ммоль) 4-аллилокси-1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (полученного в примере 10А) в 20 мл безводного тетрагидрофурана добавляют в течение 10-минутного периода времени к раствору 5,6 г (45,9 ммоль) 9-борабицикло[3.3.1]-иона в 20 мл тетрагидрофурана в атмосфере азота. Реакционную смесь охлаждают до 20°С и в течение 10-минутного периода времени добавляют раствор 1,84 г (45,9 ммоль) гидроокиси натрия в воде. Затем добавляют в течение 30 минут раствор из 15,3 мл 30%-ной водной перекиси водорода, охлаждая при этом реакционную смесь в бане со льдом и водой. Реакционную смесь разбавляют эфиром (50 мл) и органический слой разделяют и высушивают над карбонатом калия. Растворитель выпаривают и остаток очищают с помощью мгновенной испарительной хроматографии (силикагель, 2:1 соотношение гептана: этилацетата) с получением 14,0 г (89%-ный выход) названного выше соединения в виде бесцветного сиропа.

Анализ:

Вычислено для $C_{20}H_{41}NO_3$

С 69,9; Н 12,0; N 4,1

Найдено: С 70,1; Н 12,7; N 4,7

Следующие данные показывают преимущества использования соединений настоящего изобретения с реакционноспособными функциональными группами в покрытиях по сравнению с современным уровнем техники. Эти преимущества включают улучшенную совместимость с покрытием, улучшенную термическую неизменяемость и весьма пониженную способность к экстракции, и мигрирующую способность.

Модельный полиэфируретан включается в состав как это показано в таблице 1. К этому веществу добавляют 2% (по весу от общего количества смолистых твердых веществ) разнообразных затрудненных аминов. В стеклянный флакон помещают каждый раз 5 г раствора состава для полимерного покрытия.

Пример 3. Улучшенная совместимость.

Образцам стабилизированного полиэфируретана дают отверждаться (высыхать) во флаконах в течение 20 часов и визуально осматривают. Результаты перечислены ниже.

Присадка Наблюдение

Нестабилизированный образец чистый, прозрачный

2% соединения из примера 1 чистый, прозрачный

Аналогично размазанное на поверхности стеклянной пластины покрытие высушивается (отверждается) путем обогревания в печи с температурой 170°F (77°С) в течение одного часа. Покрытие, содержащее 2 вес. соединения примера 1, является чистым и прозрачным.

Пример 4. Пониженная способность к экстракции.

Стабилизированные покрытия, которые описаны в таблице 1, расплющиваются на стеклянных пластинах, используя стержень для 6 мильного (0,1524 мм) расплющивания. Образцы обогреваются в течение 1 часа при 170°F (77°С) и прозрачное покрытие удаляют со стеклянной пластинки, используя нож-раклю.

Образцы с прозрачным покрытием обрабатываются с кипящим толуолом (110 °С) с обратным холодильником в течение 1 часа. Образцы фильтруются и всплывающая жидкость анализируется, используя газовый хроматограф. Концентрация экстрагированной присадки вычисляется, используя дополнительную стандартную технику. Результаты являются следующими:

Присадка Процент экстрагированной первоначальной добавленной присадки[x)]

Соединение А[xx)] 70

Соединение примера 5 7,5

Соединение примера 10Б 0

x) Нереакционноспособные присадки намного более легко экстрагируются, чем соединения настоящего изобретения.

xx) Соединение А является пропионатным сложным эфиром соединения примера 5.

Пример 5. Поликарбонатные полимеры, как известно, должны разлагаться, когда они обрабатываются аминами. Прозрачное

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

покрытие, описанное в таблице 1, наносится распылением на поликарбонатный (фирма Ксеной) субстрат с толщиной слоя 1,5 милей (0,038 мм). Покрытия обогреваются в течение 30 минут при 170°F (77°C), а затем оставляют стоять при температуре окружающей среды в течение 3 дней. Покрытие панели помещаются внутрь стеклянных банок объемом 8 унций (237 мл), содержащих 2 мл воды. Закрытые банки помещаются в печь с температурой 130 °F (54 °C) в течение 14 дней. Образцы удаляются из банки, промокаются досуха и затем испытываются на адгезию, используя испытание по заштрихованной наискось адгезии (Метод ASTM Д-3359-83). Результаты являются следующими:

Присадка Потеря адгезии

Соединение примера 5 0%

Соединение настоящего изобретения не воздействует отрицательно на адгезию между покрытием и пластмассовым субстратом.

Пример 6. Стабилизация эмали из термореактивных акриловых смол с высоким содержанием твердых веществ.

Термореактивная акриловая эмаль на основе связующего вещества из 70% вес. 2-оксиэтилакрилата, бутил-акрилата, метилметакрилата, стирола и акриловой кислоты и 30 вес. меламиновой смолы в присутствии кислотного катализатора, пара-толуол-сульфоновой кислоты, динонилнафталин-дисульфоновой кислоты или додецилбензолсульфоновой кислоты, включается в состав смеси до содержания 2 вес. бензотриазолового ультрафиолетового абсорбера в расчете на смолистые твердые вещества и эффективное стабилизирующее количество испытуемого светостабилизатора из затрудненного амина.

Коммерчески доступные загрунтованные эпоксидом панели размером 4 дюйма x 12 дюймов (10,16 см x 30,48 см) (Унитрайм из передовой технологии покрытий) покрываются обрызгиванием серебряной металлической грунтовкой до толщины примерно 0,8 миля (0,023 мм) и высушиваются на воздухе в течение 3 минут. Стабилизированная эмаль из термореактивной акриловой смолы обрызгивается (пульверизируется) затем на огрунтованную панель до толщины примерно 1,7 миля (0,049 мм). После 15-минутного высушивания на воздухе покрытие панели обогреваются в течение 30 минут при 250 °F (121°C).

После хранения в течение 1 недели в комнате с кондиционированным воздухом, эти покрытые панели подвергаются искусственным атмосферным воздействиям в аппарате с кварцевым УФ-облучением, согласно ASTM C-53/77, используя лампу закаливания типа FS-40. При этом испытании образцы подвергаются искусственным атмосферным воздействиям в повторяющихся циклах в течение 8 часов при УФ-облучении при температуре 70°C.

20-градусный блеск измеряется при 300-часовых интервалах времени (таблица 2).

Пример 7. Имеющаяся в продаже белая эмаль для повторной отделки на основе акрилового полиуретана стабилизируется с 2% УФ-абсорбера и 2% производного затрудненного амина (проценты весовые в расчете на общее содержание твердых веществ смолы).

Это вещество наносится разбрызгиванием до толщины 2,4-2,6 миля (0,061-0,066 мм) на стальные панели, загрунтованных коммерческой эпокси-аминовой грунтовкой. После хранения в течение 1 месяца в комнате с кондиционированным воздухом, покрытые панели подвергаются искусственным атмосферным воздействием в ксеноновом дуговом ведерометре (аппарат для соединения искусственных атмосферных воздействий). Величины 20-градусного блеска представляются ниже (таблица 3).

Пример 8. Стабилизация двухкомпонентного полиэфируретанового прозрачного покрытия.

Получают следующий двухкомпонентный состав прозрачного покрытия (таблица 4).

Составы стабилизируются указанными веществами в указанных концентрациях (весовых на общее количество твердых веществ смолы). Они наносятся распылением до пленки толщиной 1,7-1,8 миля (0,043-0,046 мм) на 0,6 миля (0,015 мм) толщиной серебряную металлическую водостойкую грунтовку, которая была нанесена распылением на электрозагрунтованные холодно-катанные стальные панели размером 4 дюйма x 12 дюймов (10,16 см x 30,48 см) полученные из Advanced Coating Technology, Inc. и предварительно обогретые в течение 5 минут при 180°F (82°C). Они обогреваются при 180°F (82°C) в течение 30 минут.

Панели облучаются в кварцевом УФ-ведерометре, согласно ASTM G-53/77, используя лампы накаливания FS-40. Величины 20-градусного блеска определяются так, как это сведено ниже в таблице 5.

Пример 9. Серебряное металлическое основное покрытие/прозрачное покрытие для повторной отделки.

Двухкомпонентный акриловый уретан (см. табл. 11).

Составы стабилизируются указанными веществами в указанных концентрациях (весовых в расчете на общее количество твердых веществ смолы). Они наносятся распылением до тех пор пока не образуется пленка толщиной в 2,0 ± 0,1 миля на серебряную металлическую грунтовку разбавленную растворителем, которая в свою очередь была нанесена распылением до толщины 1,0 миля на отвержденную эпокси грунтовку повторной отделки, покрывающую обработанные фосфатом холоднокатаные стальные панели размером в 4 дюйма x 12 дюймов (предлагаемый фирмой Advanced Coating Technology, Inc).

Панели были подвержены сушке в атмосферных условиях в течение как минимум 2 недель, а затем кварцевому УФ-облучению в атмосферной камере согласно ASTM G-53, используя лампы накаливания FS-40. Величина 20-градусного блеска определяется так, как это показано в нижеследующей таблице 6.

Пример 10. Белое основное покрытие/прозрачное покрытие для повторной отделки.

Двухкомпонентный акриловый уретан, вес.ч.

Коммерч. акриловый полиол 35,9

Коммерч. отвердитель из алифатического

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

изоцианата 10,0

Коммерч. восстановитель растворителя 33,0

Составы стабилизируются указанными веществами в указанных концентрациях (весовых в расчете на общее количество твердых веществ смолы). Они наносятся распылением на белую двухкомпонентную уретановую грунтовку толщиной в 1,1 миля до тех пор пока не образуется пленка толщиной в 1,9±0,1 миля.

Уретановая грунтовка, в свою очередь, была нанесена распылением на отвержденную эпокси грунтовку повторной отделки на виниловой травильной грунтовке, покрывающую обработанные фосфатом холоднокатанные стальные панели размером в 4 дюйма х 12 дюймов (предлагаемые фирмой Advanced Coating Technology, Inc).

Панели высушивались на воздухе в течение как минимум 10 дней, а затем были подвергнуты кварцевому УФ-облучению в атмосферной камере согласно ASTM G-53, используя лампы накаливания FS-40. Величина 20-градусного блеска определяется так, как это показано в нижеследующей таблице 7.

Пример 11. Черное OEM основное покрытие/прозрачное покрытие для повторной отделки.

Двухкомпонентное прозрачное покрытие из акрилового уретана, вес.ч.

Коммерч. акриловый полиол 175,0

Коммерч. отвердитель из алифатического изоцианата 100,0

Скомбинированные твердые вещества двух компонентов 58,8%

Составы (прозрачное покрытие) стабилизируются указанными веществами в указанных концентрациях (весовых в расчете на общее количество твердых веществ смолы). Они наносятся распылением до тех пор пока не образуется пленка толщиной в 2,0 ±0,1 миля на черную термореактивную грунтовку толщиной в 0,6 миля, которая в свою очередь была нанесена распылением на электрозагрунтованные холоднокатанные стальные панели размером в 4 дюйма х 12 дюймов (предлагаемые фирмой Advanced Coating Technology, Inc), и затем отверждаются горячей сушкой при 270 °С в течение 30 минут.

Панели подвергаются кварцевому УФ-облучению в атмосферной камере согласно ASTM G-53, используя лампы накаливания FS-40. Величина 20-градусного блеска определяется так, как это показано в нижеследующей таблице 8.

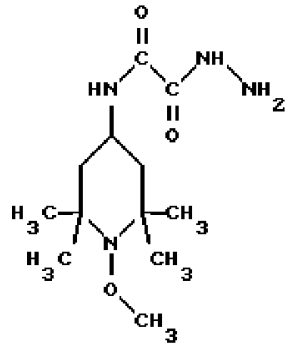
Пример 12. Черное OEM основное покрытие/прозрачное покрытие для повторной отделки.

Двухкомпонентное прозрачное покрытие из акрилового уретана (см. табл. 12).

Составы (прозрачное покрытие) стабилизируются указанными веществами в указанных концентрациях (весовых в расчете на общее количество твердых веществ смолы). Они наносятся распылением до тех пор пока не образуется пленка толщиной в 2,0 ±0,1 миля на черную термореактивную грунтовку толщиной в 0,6 миля, которая в свою очередь была нанесена распылением на электро-загрунтованные холоднокатанные стальные панели размером в 4 дюйма х 12 дюймов (предлагаемые фирмой Advanced Coating Technology, Inc), и затем отверждаются горячей сушкой при 270 °F в течение 30 минут.

Панели подвергаются кварцевому УФ-облучению в атмосферной камере согласно ASTM G-53, используя лампы накаливания FS-40. Величина 20-градусного блеска определяется так, как это показано в нижеследующей таблице 9.

Пример 13. Доступные и применяемые в промышленности покрытия высокотвердых термореактивных акриловых смол стабилизируются путем добавления затрудненного аминного стабилизатора (соединение А) общей формулы



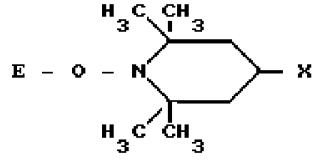
применяемое как производное уретана после обработки фенилизоцианатом. Стабилизированная смола содержит 0,7% по весу соединения А, считая на твердую смолу.

Испытуемые панели получены распылительным нанесением пленки, толщиной в 1,7-11,8 миль (43-45 микрон), высокопрочного термореактивного акрилового меламинового прозрачного покрытия на панели размером 4"x12" (10-16 см x 30,48 см) UNIPRIVE, полученной из Advance Technology, Inc.

Такие же панели приготовлены для целей сравнения с использованием нестабилизированной смолы. Покрытые панели затем прокаливаются при температуре 265°F (приблизит. 129°С) в течение 30 минут. Панель также подвергается прокаливанию при еще более высокой температуре в течение 30 минут при 285°F (приблизит. 141°С). Спустя несколько часов жесткость панелей измеряют согласно методики ASTM D-1474-68 на Knoop Hardness Tester. Результаты приведены в следующей таблице 10. Более низкие значения отверждения означают ингибирование отверждения. Этот пример показывает, что при стабилизации смолы соединением настоящего изобретения наблюдается только малое ингибирование отверждения или вообще не наблюдается никакого. ТТТ6

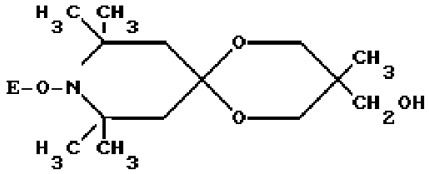
Формула изобретения:

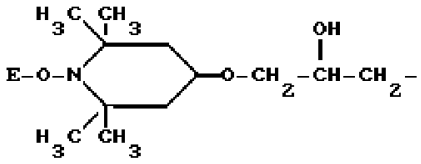
1. Фотостабилизированная полимерная композиция для покрытий, включающая органический полимер и стабилизатор N-замещенный 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, отличающаяся тем, что в качестве N-замещенного 2,2,6,6-тетраметилпиперидина она содержит соединения формул

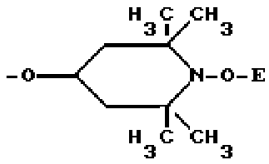


RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

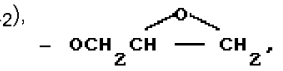






где E C_1-C_8-алкил, циклогексил или α-метилбензил

X -OH,



-N(R_1)(R_2), OCH_2CH_2

CH_2OH, $-OOC-CH_2CH_2COOH$ или $-NH-CO-CO-NH-NH_2$

R_1 H или $-COCH_2CH_2COOH$,

R_2 H или C_1-C_4-алкил,

при следующем соотношении компонентов, мас.

N-замещенный 2,2,6,6-тетраметилпиперидин	0,7 3,7
Органический полимер	Остальное

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит УФ-абсорбер.

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

Таблица 1

	Весовые части
Десмофен 670-80 (Полиэфирный полиол из фирмы Мобэй)	41,3
Десмодур N-75 (полиизоцианат из фирмы Мобэй)	23,1
Коилол	17,8
Ацетат РМ (ацетат метилового эфира пропиленгликоля)	17,8
	100,0

Таблица 2

Данные по свойствам (20-ти градусный блеск)

Присадка** (вес.%)	Кварцевое УФ-облучение (лампа FS-40) часов				
	0	899	1202	1852	2120
Контрольный опыт	90	71	29*		
2% УФ-абсорбера А плюс 1% HALSA	94	99	95	35*	
2% УФ-абсорбера Б плюс 1% соединения примера 5	97	98	98	93	95
2% УФ-абсорбера Б плюс 1% соединения примера 10Б	97	98	98	94	97
2% УФ-абсорбера Б плюс 1% соединения примера 11	91	97	99	84	71
2% УФ-абсорбера Б плюс 1% соединения I	97	98	99	74	31*
2% УФ-абсорбера Б плюс 1% соединения II	96	99	97	91	85
2% УФ-абсорбера Г плюс 1% соединения примера 5	99	97	99	94	98

* показывает растрескивание

** УФ-абсорбером-А является 2-[2-окси-3,5-ди-(альфа, альфа-диметилбензил)-фенил]-2Н-бензотриазол. УФ-абсорбером Б является 2-[2-окси-3-трет-бутил-5-(2-октилоксикарбонил)-этилфенил]-2Н-бензотриазол. УФ-абсорбером Г является 2-[2-окси-3-трет-бутил-5-(3-оксипропил)фенил]-2Н-бензотриазол HALSA является 8-ацетил-7-додецил-7,7,9,9-тетраметил(1,3,8-триазеспиро-[4,5]-декан-2,4-дионом.

Соединение I является 4-н-бутиламино-I-метокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидином.

Соединение II является додециловым эфиром 3-[N-(I-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-N-оксиамино]-пропионовой кислоты.

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

Таблица 3

Соединение	20-ти градусный блеск после ксенонового облучения		
	0	1845	3085 часов
Нестабилизированная эмаль	85	52	30
2% УФ-абсорбера В плюс 1% соединения примера 5	85	79	68
2% УФ-абсорбера Г плюс 1% соединения примера 5	86	82	72

УФ-абсорбером В является 2-[2-окси-3-трет-бутил-5-(2-омега-оксиокта-(этиленокси)-карбонил)-этилфенил]-2Н-бензотриазол.

УФ-абсорбером Г является 2-[2-окси-3-трет-бутил-5-(3-оксипропил)-фенил]-2Н-бензотриазол.

Таблица 4

	Весовые части	Твердые вещества	Мегом
Десмофен 670-8 (полиэфирполиол из фирмы Мобэй)	61,9	49,5	123,8
Десмодур N-75 (гексаметилендиизоцианат биурет из Мобэй)	34,7	26,0	136,1
Ксилол	21,7		
РМ-ацетат (ацетат метилового эфира пропиленгликоля)	26,7		
Двуосновный сложноэфирный растворитель (смесь диметиладипата/диметил-глутарата/диметилсукцината)	5,3		
1% раствора катализатора Т-12 (дилаурат дибутилолова)	1,1 (0,015% на твердые вещества смолы)		

Таблица 5

Соединение (вес.%)	20-ти градусный блеск после кварцевого УФ-облучения в течение указанных часов					
	0	1811	2139	2530	2898	3083
Нестабилизированные покрытие	93	51	36*			
2% соединения примера 5	93	61	44	36	42*	
2% соединения примера 10Б	93	67	39	33	40*	
2,0 ДФ-абсорбера Г	94	58	51	43*		

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

Продолжение табл. 5

Соединение (вес.%)	20-ти градусный блеск после кварцевого УФ-облучения в течение указанных часов					
	0	1811	2139	2530	2898	3083
2,0 УФ-адсорбера Г+ 2,0% соединения примера 5	94	73	53	49	58	60*
2,0% УФ-абсорбера Г+2,0% соединения примера 10Б	94	58	48	47	55	67*

* Показывает растрескивание.

Примером 5 является 1-октилокси-4-окси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин.

Примером 10Б является 4-(3-оксипроп-1-окси)-1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин.

УФ-абсорбером Г является 2-[2-окси-3-трет-бутил-5-(3-окси-пропил)-фенил]-2Н-бензотриазол.

Таблица 6

Соединение (мас.%)	20-градусный блеск после кварцевого УФ-облучения в течение указанных часов					
	0	939	1194	1497	2098	2388
Нестабилизированное покрытие 2,26% соединения примера 5	96	89	65	25*		
	96	93	93	95	86	50*

Таблица 7

Соединение (мас.%)	20-градусный блеск после кварцевого УФ-облучения в течение указанных часов						
	0	1496	1797	2104	2407	2736	3086
Нестабилизированное покрытие 3,7% соединения примера 5	89	87	66	5*			
	89	86	86	84	74	66	10*

Таблица 8

Соединение (мас.%)	20-градусный блеск после кварцевого УФ-облучения в течение указанных часов						
	0	1498	2441	2754	4283	4481	5304
Нестабилизированное покрытие 3,0% соединения примера 1	84	83	80	70*			
	84	91	82	80	79	72	57*

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1

Таблица 9

Соединение (мас.%)	20-градусный блеск после кварцевого УФ-облучения в течение указанных часов							
	0	1498	2754	3649	3976	4629	5306	5613
Нестабилизированное покрытие	86	69	62	56	35*			
3,7% соединения примера 5	86	80	66	59	49	48	23	10*

Таблица 10

Результаты испытания отверждения

Добавка	30 мин. 265°F	30 мин. 285°F
Без добавки	6,0	6,2
0,7% соединения А	5,7	6,2

Таблица 11

Соединение	Вес.части	Твердые вещества
Коммерч. акриловый полиол	40,0	53,3 %
Коммерч.отвердитель из алифатического изоцианата	20,0	40,8 %
Коммерч.восстановитель растворителя	6,0	

Таблица 12

Соединение	Мас.части	Твердые вещества
Коммерч.акриловый полиол	275,0	
Коммерч.отвердитель из алифатического изоцианата	100,0	Скомбинированные твердые вещества двух компонентов 73,3%

RU 2066682 C1

RU 2066682 C1