

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035779**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.10

(21) Номер заявки
201792202

(22) Дата подачи заявки
2016.04.20

(51) Int. Cl. **C09D 135/02** (2006.01)
C08F 222/14 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01)

**(54) УЛУЧШЕННАЯ СИСТЕМА ПОКРЫТИЯ, ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ПОКРЫТИЯ КОМПОНЕНТОВ И ПОКРЫТЫЕ ЕЮ КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ И СТРОИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ**

(31) **10 2015 105 983.5**

(32) **2015.04.20**

(33) **DE**

(43) **2018.05.31**

(86) **PCT/DE2016/000165**

(87) **WO 2016/169544 2016.10.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
МАНКЕВИЧ ГЕБР. УНД КО. ГМБХ
УНД КО. КГ (DE)

(72) Изобретатель:
Венер Йохен, Коста Андреа (DE)

(74) Представитель:
Новоселова С.В., Липатова И.И.,
Дощечкина В.В., Хмара М.В.,
Пантелеев А.С., Ильмер Е.Г., Осипов
К.В. (RU)

(56) WO-A1-2013050574
WO-A1-2013050623
EP-A1-2374836
EP-A1-1245590
EP-A1-0326723

(57) Изобретение относится к материалу для получения покрытия, который содержит от 10 до 70 мас.% одного или более СН-кислотных соединений А, от 4 до 40 мас.% одного или более винилогических карбонильных соединений В, от 1,5 до 15 мас.% одного или более латентных щелочных катализаторов С, до 10 мас.% одного или более фотостабилизаторов, до 20 мас.% одного или более средств, увеличивающих открытое время, до 20 мас.% одного или более средств, увеличивающих период жизнеспособности, до 70 мас.% одного или более неорганических и/или органических пигментов и от 0,1 до 40 мас.% одного или более средств для защиты против коррозии, во всех случаях - в пересчете на общую массу материала покрытия. Изобретение также относится к применению этого материала покрытия для получения покровного лака, а также к способу нанесения покрытия и к компонентам для сельскохозяйственной и строительной техники, покрытых таким покрытием.

035779 B1

035779

B1

Настоящее изобретение относится к улучшенным материалам покрытий на основе RMA-систем (от англ.: Michael addition reaction), которые сшиваются с помощью классической реакции присоединения по Михаэлю. Изобретение также относится к покрытиям, которые могут быть получены из этих материалов, а также к компонентам с покрытием, в частности - к компонентам для сельскохозяйственной и строительной техники, например - к компонентам кузовов, инструментов или навесного оборудования.

Известны материалы покрытий, сшивающиеся в реакции присоединения по Михаэлю. Полученные из них покрытия обладают высокой атмосферостойкостью и химической стойкостью. Быстрое отверждение этих материалов покрытий достигается за счет использования высоких концентраций катализаторов, при этом также сильно сокращаются время переработки или период жизнеспособности материала покрытия.

Быстрое отверждение является прежде всего предпочтительным при покрытии или лакировании больших компонентов, например компонентов кузовов. Однако из-за размера и формы поверхностей для нанесения покрытия на весь компонент требуется относительно большое время, так что используемые материалы покрытий должны иметь длительный период жизнеспособности и длительное открытое время. Под периодом жизнеспособности в контексте настоящего изобретения понимают промежуток времени между смешиванием всех компонентов материала покрытия и моментом времени, к которому реакция сшивания в материале покрытия происходит в таком объеме, что материал покрытия больше невозможно перерабатывать. Под открытым временем в контексте настоящего изобретения понимают промежуток времени, в течение которого пленку из материала покрытия, нанесенную на поверхность, еще можно корректировать без неблагоприятного влияния на розливные характеристики покрытия.

Во время нанесения материала покрытия поверхности с уже нанесенным покрытием дополнительно должны быть способными воспринимать избыточное напыление, возникающее при лакировании соседних поверхностей, без нарушений поверхности, например, за счет плохого растекания. Под избыточным напылением в контексте настоящего изобретения понимают потери материала покрытия, обусловленные нанесением посредством распыления. Потеря материала может быть обусловлена неблагоприятной ориентацией пистолета-распылителя относительно обрабатываемого изделия во время распыления на соседние поверхности, или она может возникать в случае очень ажурных изделий, например - решеток. Избыточное напыление также может возникать за счет капелек материала покрытия, стекающих сбоку с поверхностей изделия. При этом восприятие избыточного напыления - это способность нанесенного материала покрытия воспринимать материал избыточного напыления с сохранением желаемой гладкой поверхности пленки или слоя.

После нанесения материала покрытия в форме пленки или слоя на поверхность основы желательным является как можно более быстрое высыхание или отверждение с получением покрытия. Форсированное высыхание при повышенной температуре в случае компонентов большого размера обычно является невозможным, так как для этого необходимы печи соответствующего большого размера. Поэтому при покрытии или лакировании очень больших компонентов особенно желательным является быстрое высыхание при комнатной температуре.

Из публикации EP 2374836 A1 известны системы связующих, сшивающихся в реакции присоединения Михаэля, далее обозначаемые как RMA-системы, которые имеют благоприятное соотношение периода жизнеспособности и времени высыхания. Описанные системы связующих демонстрируют при длительных периодах жизнеспособности короткие времена высыхания, в том числе при комнатной температуре. Публикация EP 2374836 A1 включена в данное описание посредством прямой ссылки. Недостатком известной RMA-системы является то, что полученные из нее материалы покрытий и покрытия не проявляют необходимых и характерных свойств.

Поэтому задачей настоящего изобретения является получение улучшенных материалов покрытий, покрытий и систем покрытий на основе RMA-систем, которые, в частности, пригодны для нанесения покрытий на компоненты большого размера, такие как компоненты кузовов и инструменты для строительной и сельскохозяйственной техники.

Эта задача решена за счет материалов покрытий для получения покрытия согласно основному пункту формулы изобретения. Другие варианты осуществления настоящего изобретения раскрыты в дополнительных и зависимых пунктах формулы изобретения и в описании настоящего изобретения.

Материалы покрытий по настоящему изобретению содержат RMA-систему, которая содержит одно или более СН-кислотных соединений А, одно или более винилогических карбонильных соединений В и один или более катализаторов С. Кроме того, они содержат по меньшей мере один или более фотостабилизаторов, одно или более средств, увеличивающих период жизнеспособности, одно или более средств, увеличивающих открытое время, один или более неорганических и/или органических пигментов и одно или более средств для защиты против коррозии.

Далее в контексте настоящего изобретения под термином "фотостабилизатор" следует понимать добавки и вспомогательные вещества, которые защищают покрытия против воздействия УФ-излучения, в частности, препятствуют обусловленному УФ-излучением разложению полимеров или по меньшей мере заметно замедляют его. Под термином "средства, увеличивающие период жизнеспособности" в контексте настоящего изобретения следует понимать добавки и вспомогательные вещества, которые в

качестве составной части готового к переработке смешанного материала покрытия замедляют отверждение материала покрытия до его нанесения. Они испаряются во время нанесения, так что отверждение нанесенного материала покрытия не нарушается, в частности - не замедляется. Под термином "средства, увеличивающие открытое время" в контексте настоящего изобретения следует понимать добавки и вспомогательные вещества, которые остаются в материале покрытия даже после его нанесения и замедляют его отверждение с образованием покрытия. Под термином "средства для защиты против коррозии" в контексте настоящего изобретения следует понимать добавки и вспомогательные вещества, которые на поверхности раздела между металлической основой и покрытием препятствуют коррозии металла или по меньшей мере замедляют ее.

Материалы покрытий по настоящему изобретению содержат по меньшей мере

от 10 до 70 мас.%, предпочтительно от 15 до 60 мас.%, особо предпочтительно от 20 до 55 мас.% СН-кислотных соединений А,

от 4 до 40 мас.%, предпочтительно от 8 до 35 мас.%, особо предпочтительно от 10 до 30 мас.% винилогических карбонильных соединений В,

от 0,1 до 15 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 10 мас.%, особо предпочтительно от 0,3 до 5 мас.% латентных щелочных катализаторов С,

от 0,00001 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%, особо предпочтительно от 1 до 3 мас.% фотостабилизаторов,

от 0,00001 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 10 мас.%, особо предпочтительно от 0,1 до 5 мас.% средств, увеличивающих открытое время,

от 0,00001 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 15 мас.%, особо предпочтительно от 0,1 до 10 мас.% средств, увеличивающих период жизнеспособности,

от 0,1 до 65 мас.%, предпочтительно от 5 до 55 мас.%, особо предпочтительно от 8 до 40 мас.% неорганических и/или органических пигментов,

от 0,1 до 40 мас.%, предпочтительно от 1 до 35 мас.%, особо предпочтительно от 3 до 30 мас.% средств для защиты против коррозии,

причем количественные данные во всех случаях указаны в пересчете на общую массу материала покрытия.

Согласно настоящему изобретению соединения А и В используют в количественном соотношении А:В, лежащем в диапазоне от 0,5:1 до 2:1, предпочтительно от 0,75:1 до 1,6:1, особо предпочтительно от 0,9:1 до 1,3:1, еще более предпочтительно от 0,95:1 до 1,1:1, причем количества веществ приведены в пересчете на кислотные протоны соединений А и винилогические карбонильные группы соединений В.

Согласно настоящему изобретению катализаторы С и соединения А используют в количественном соотношении С:А, лежащем в диапазоне от 0,8:1 до 2,5:1, предпочтительно от 1,1:1 до 1,9:1, особо предпочтительно от 1,3:1 до 1,7:1, причем количества веществ приведены в пересчете на катионы X^+ катализатора С и кислотные протоны соединений А.

Подходящие СН-кислотные соединения А представляют собой соединения, выбранные из группы, содержащей сложные эфиры малоновой кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получены из реакции по меньшей мере малоновой кислоты, диметилового эфира малоновой кислоты и/или диэтилового эфира малоновой кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем, а также сложные эфиры ацетоуксусной кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получены из реакции, по меньшей мере, ацетоуксусной кислоты, метилового эфира ацетоуксусной кислоты и/или этилового эфира ацетоуксусной кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем.

Подходящими винилогическими карбонильными соединениями В являются, например, акрилаты и/или малеаты, в частности ненасыщенные акрилоилфункциональные соединения. По настоящему изобретению особо предпочтительны бутандиолдиакрилат, гександиолдиакрилат, триметилпропантриакрилат, пентаэритритолтетраакрилат, дитриметилпропантетраакрилат и дипентаэритритолгексаакрилат, а также дипропиленгликольдиакрилат и трипропиленгликольдиакрилат.

Подходящими латентными щелочными соединениями для катализаторов С являются, например, метилкарбонат тетрабутиламмония, этилкарбонат тетрабутиламмония, гидрокарбонат тетрабутиламмония, метилкарбонат тетрапропиламмония, этилкарбонат тетрапропиламмония, гидрокарбонат тетрапропиламмония и их смеси.

Подходящими фотостабилизаторами являются поглотители свободных радикалов, такие как стерически затрудненные алифатические амины, например на основе замещенного 2,2,6,6-тетраметилпиперидина поглотители УФ-излучения, такие как 2-гидроксифенилбензотриазолы, 2-гидроксифеноны, 2-гидроксифенилтриазины или оксалиниды, а также гасители возбужденных состояний, например органические соединения никеля, и средства, разлагающие пероксиды, такие как простой тиозфир или фосфиты. Предпочтительно использовать поглотители свободных радикалов, например стерически затрудненные алифатические амины на основе замещенного 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, и/или поглотители УФ-излучения, например 2-гидроксифенилбензотриазолы, 2-

гидроксibenзофеноны, 2-гидроксифенилтриазины или оксаланилиды. Особо предпочтительно использовать замещенные 2,2,6,6-тетраметилпиперидины, 2-гидроксифенитриазины, 2-гидроксibenзофеноны и их смеси.

Подходящими средствами, увеличивающими период жизнеспособности, являются короткоцепочечные спирты, которые имеют коэффициент испарения менее 35, предпочтительно менее 20. Особенно подходящими являются спирты, содержащие до 6 атомов углерода, предпочтительно до 4 атомов углерода, особо предпочтительно до 3 атомов углерода. Так согласно настоящему изобретению можно использовать, например, метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол и их смеси.

Подходящими средствами, увеличивающими открытое время, являются основные NH-функциональные соединения, имеющие значение pK_a , лежащее в диапазоне от 4 до 14. Особо предпочтительными являются сукцинимид, 1,2,4-триазол, 1,2,3-бензотриазол, 5,5-дифенилгидантоин, гидантоин, (RS)-3-этил-3-метилпирролидин-2,5-дион и их смеси. Особо предпочтительными являются сукцинимид, 1,2,4-триазол, 1,2,3-бензотриазол и их смеси.

Подходящими неорганическими пигментами являются, например, диоксид титана, оксиды железа, оксиды хрома, титанаты хрома, ванадат висмута, синий кобальт и различные виды сажи. Предпочтительно используемыми неорганическими пигментами являются диоксид титана, оксиды железа и сажа. Подходящими органическими пигментами являются, например, желтый пигмент 151 (Pigment Yellow 151), желтый пигмент 213 (Pigment Yellow 213), желтый пигмент 83 (Pigment Yellow 83), оранжевый пигмент 67 (Pigment Orange 67), оранжевый пигмент 62 (Pigment Orange 62), оранжевый пигмент 36 (Pigment Orange 36), красный пигмент 170 (Pigment Red 170), фиолетовый пигмент 19 (Pigment Violet 19), фиолетовый пигмент 23 (Pigment Violet 23), синий пигмент 15:3 (Pigment Blue 15:3), синий пигмент 15:6 (Pigment Blue 15:6) и зеленый пигмент 7 (Pigment Green 7). Предпочтительно используемыми пигментами являются желтый пигмент 151 (Pigment Yellow 151), оранжевый пигмент 67 (Pigment Orange 67), красный пигмент 170 (Pigment Red 170), фиолетовый пигмент 19 (Pigment Violet 19), синий пигмент 15:3 (Pigment Blue 15:3), зеленый пигмент 7 (Pigment Green 7).

Подходящими средствами для защиты против коррозии являются производные таннина, основные сульфаты, нитрокарбоксилаты, такие как аминокарбоксилат, а также цинковые соли органических азотсодержащих кислот, такие как нитроизофталат цинка, или цинковые соли циануровой кислоты. Другими подходящими средствами для защиты против коррозии являются антикоррозионные пигменты, такие как железная слюдка, алюминиевые пигменты или тальк, а также активные пигменты, которые вызывают электрохимическое пассивирование поверхности металла, такие как фосфаты, бораты, силикаты, молибдаты или хроматы. Согласно настоящему изобретению предпочтительны активные пигменты, например - фосфаты с катионами цинка, алюминия, магния, циркония и стронция, или их смешанные формы. Особо предпочтительны фосфаты алюминия-магния, фосфаты алюминия-цинка и фосфаты алюминия-стронция.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения в материалы покрытий могут быть добавлены другие добавки и вспомогательные вещества, такие как диспергирующие добавки, наполнители и/или матирующие средства, для улучшения необходимых свойств материала покрытия и/или покрытия.

Материалы покрытий по настоящему изобретению при этом могут содержать до 25 мас. %, предпочтительно от 0,00001 до 8 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 5 мас. % диспергирующих добавок, причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия. Подходящими диспергирующими добавками являются, например, высокомолекулярные блок-сополимеры с пигментаффинными группами, высокоразветвленные сложные полиэфиры или сополимеры акрилатов и сложных полиэфиров с пигментаффинными группами. Предпочтительно используемыми диспергирующими добавками являются высокомолекулярные блок-сополимеры с пигментаффинными группами.

Материалы покрытий по настоящему изобретению могут дополнительно содержать до 60 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 40 мас.%, особо предпочтительно от 10 до 30 мас.% наполнителей, причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия. Подходящими наполнителями являются, например, карбонаты, такие как мел, известняковая мука, кальцит, осажденный карбонат кальция, доломит или карбонат бария, сульфаты, такие как барит, сульфат бария или сульфат кальция, силикаты, кремниевые кислоты, волокна из расплавов стекла или базальтов, стеклянная мука, стеклянные шарики и шлаки. Предпочтительно используемыми наполнителями являются сульфат бария и/или карбонат кальция.

Материалы покрытий по настоящему изобретению могут дополнительно содержать до 30 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 20 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 10 мас.% матирующих средств, причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия. Под термином "матирующие средства" в контексте настоящего изобретения следует понимать добавки и вспомогательные вещества, которые снижают блеск покрытия или придают покрытию матовый блеск. Матирующие средства создают в покрытии необходимые для этого поверхностные структуры без неблагоприятного влияния на другие признаки и свойства. Подходящими матирующими средствами являются,

например, микронизированные аморфные кремниевые кислоты, такие как силикагели, или осажденные кремниевые кислоты, микронизированные или осажденные воски, такие как полиэтиленовые воски, полипропиленовые воски, полиамидные воски или PTFE-воски (политетрафторэтилен; от англ. polytetrafluoroethylene), а также микронизированные полимеры, такие как мочевино-альдегидные смолы. Предпочтительно используемыми матирующими средствами являются микронизированные и осажденные полиэтиленовые воски, полипропиленовые воски, полиамидные воски, PTFE-воски и микронизированные мочевино-альдегидные смолы.

В следующих вариантах осуществления настоящего изобретения материалы покрытий могут дополнительно содержать до 50 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 30 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 20 мас.% апротонных растворителей, причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия. Под термином "апротонные растворители" в контексте настоящего изобретения следует понимать растворители, которые не содержат в молекуле протона, способного ионизироваться. Подходящими апротонными растворителями являются, например, алифатические углеводороды, циклоалифатические углеводороды, ароматические углеводороды, кетоны, сложные эфиры, простые эфиры, эфирэфиры (т.е. эфиры алкоксикислот), в частности этилацетат, бутилацетат, ацетон, н-бутанон, метилизобутилкетон, метоксипропилацетат, а также диметилсульфоксид.

Предпочтительно используемыми растворителями являются этилацетат, бутилацетат, ацетон, н-бутанон, метилизобутилкетон, метоксипропилацетат и их смеси.

Соединениями, используемыми в качестве катализаторов С, являются латентные основания, так как карбонат согласно формуле II находится в равновесии с продуктами своей диссоциации - диоксидом углерода и соответствующим гидроксидным или алкоксидным основанием. До тех пор пока диоксид углерода не может улетучиваться из системы, равновесие смещено в сторону карбоната. Только после удаления диоксида углерода и, соответственно, при наличии достаточного количества основания начинается сшивание посредством реакции присоединения по Михаэлю. При хранении материалов покрытий в закрытых резервуарах, из которых не может улетучиваться диоксид углерода, материал покрытия согласно изобретению в принципе можно приготавливать как однокомпонентную систему. Однако можно повысить стабильность при хранении, если отдельные компоненты материала покрытия по настоящему изобретению представить в форме многокомпонентных систем. Так, например, катализаторный компонент, который содержит катализаторы С, можно незадолго до переработки смешать со связующими компонентами, которые содержат СН-кислотные соединения А и винилогические карбонильные соединения В.

Согласно настоящему изобретению СН-кислотные соединения А и винилогические карбонильные соединения В могут содержаться в одном связующем компоненте совместно с используемыми фотостабилизаторами, средствами, увеличивающими открытое время, и средствами, увеличивающими период жизнеспособности. Кроме того, этот связующий компонент может дополнительно содержать пигменты, наполнители, средства для защиты против коррозии и другие дополнительные добавки, такие как растворители. Катализаторы С и, необязательно, другие растворители и средства, увеличивающие период жизнеспособности, могут содержаться в катализаторном компоненте. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения СН-кислотные соединения А могут содержаться в первом связующем компоненте, винилогические карбонильные соединения В - во втором связующем компоненте, а катализаторы С - в катализаторном компоненте. В такой трехкомпонентной системе СН-кислотные соединения А предпочтительно содержатся в первом связующем компоненте совместно со средствами, увеличивающими открытое время, и фотостабилизаторами. При необходимости этот первый связующий компонент может дополнительно содержать пигменты, наполнители и средства для защиты против коррозии, а также дополнительные добавки. Во втором связующем компоненте предпочтительно содержатся винилогические карбонильные соединения В. Кроме того, второй связующий компонент может также содержать пигменты, наполнители, средства для защиты против коррозии и дополнительные добавки. В катализаторном компоненте содержатся катализаторы С. Кроме того, катализаторный компонент может содержать растворители и средства, увеличивающие период жизнеспособности.

Известно, что добавление других компонентов, которые обычно используют для получения покрытия, снижает стабильность при хранении RMA-системы. Материалы покрытий по настоящему изобретению со своим особым выбором фотостабилизаторов, средств, увеличивающих открытое время, средств, увеличивающих период жизнеспособности, пигментов, средств для защиты против коррозии, диспергирующих добавок, функциональных наполнителей, матирующих средств и апротонных растворителей по сравнению с известными материалами покрытий на основе RMA-систем обладают неожиданно высокой стабильностью при хранении.

Кроме того, на свойства покрытий, полученных из материалов покрытий на основе RMA-систем, в отличие от покрытий, полученных из материалов покрытий на основе стандартных связующих, например эпоксидных смол или полиуретанов, оказывает сильное негативное влияние присутствие других компонентов материала покрытия. Неожиданно было показано, что материалы покрытий по настоящему изобретению обеспечивают покрытия, обладающие свойствами, необходимыми для применения в случае компонентов строительной и сельскохозяйственной техники, в частности механической стабильностью, в том числе при больших толщинах слоев, и устойчивостью против коррозии.

В особо предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения материалы покрытий по настоящему изобретению содержат по меньшей мере

от 10 до 70 мас.%, предпочтительно от 15 до 60 мас.%, особо предпочтительно от 20 до 55 мас.% СН-кислотных соединений А, например сложных эфиров малоновой кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получают из реакции, по меньшей мере, малоновой кислоты, диметилового эфира малоновой кислоты и/или диэтилового эфира малоновой кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем, а также сложных эфиров ацетоуксусной кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получают из реакции, по меньшей мере, ацетоуксусной кислоты, метилового эфира ацетоуксусной кислоты и/или этилового эфира ацетоуксусной кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем,

от 4 до 40 мас.%, предпочтительно от 8 до 35 мас.%, особо предпочтительно от 10 до 30 мас.% винилогических карбонильных соединений В, например бутандиолдиакрилата, гександиолдиакрилата, триметилпропантриакрилата, пентаэритритолтетраакрилата, дитриметилпропантетраакрилата и/или дипентаэритритолгексаакрилата,

от 0,1 до 15 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 10 мас.%, особо предпочтительно от 0,3 до 5 мас.% катализаторов С, например метилкарбоната тетрабутиламмония, этилкарбоната тетрабутиламмония, гидрокарбоната тетрабутиламмония, метилкарбоната тетрапропиламмония, этилкарбоната тетрапропиламмония, гидрокарбоната тетрапропиламмония и их смесей,

от 0,00001 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%, особо предпочтительно от 1 до 3 мас.% фотостабилизаторов, например замещенных 2,2,6,6-тетраметилпиперидинов, 2-гидроксифенилтриазинов, 2-гидроксифенофенонов и их смесей,

от 0,00001 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 10 мас.%, особо предпочтительно от 0,1 до 5 мас.% средств, увеличивающих открытое время, например сукцинимиды, 1,2,4-триазолы, 1,2,3-бензотриазолы и их смесей,

от 0,00001 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 15 мас.%, особо предпочтительно от 0,1 до 10 мас.% средств, увеличивающих период жизнеспособности, например метанола, этанола, н-пропанола, изопропанола, н-бутанола, изобутанола и их смесей,

от 0,0001 до 70 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 65 мас.%, особо предпочтительно от 0,1 до 40 мас.% неорганических и/или органических пигментов, например диоксида титана, оксидов железа, сажи, желтого пигмента 151 (Pigment Yellow 151), оранжевого пигмента 67 (Pigment Orange 67), красного пигмента 170 (Pigment Red 170), фиолетового пигмента 19 (Pigment Violet 19), синего пигмента 15:3 (Pigment Blue 15:3), зеленого пигмента 7 (Pigment Green 7) и их смесей,

от 0,1 до 40 мас.%, предпочтительно от 1 до 35 мас.%, особо предпочтительно от 3 до 30 мас.% средств для защиты против коррозии, например фосфата алюминия-магния, фосфата алюминия-цинка и фосфата алюминия-стронция,

от 0 до 25 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 8 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 5 мас.% диспергирующих добавок, например высокомолекулярных блоксополимеров с пигментаффиновыми группами,

от 0 до 25 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 15 мас.%, особо предпочтительно от 0,5 до 10 мас.%, еще более предпочтительно от 8 до 15 мас.% матирующих средств, например микронизированных или осажденных полиэтиленовых восков, полипропиленовых восков, полиамидных восков, PTFE-восков, а также микронизированных мочевино-альдегидных смол и их смесей,

от 0 до 60 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 40 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 30 мас.% функциональных наполнителей, например сульфата бария и/или карбоната кальция и

от 0 до 50 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 40 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 30 мас.% апротонных растворителей, например этилацетата, бутилацетата, ацетона, н-бутанола, метилизобутилкетона, метоксипропилацетата и их смесей,

причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия.

Материалы покрытий по настоящему изобретению по сравнению с известными RMA-материалами покрытий и RMA-покрытиями неожиданно обладают заметно более высокой стабильностью при хранении. Кроме того, они проявляют улучшенные свойства высыхания. Кроме того, покрытия, полученные из материалов покрытий по настоящему изобретению, проявляют улучшенную светостойкость, в частности меньшее пожелтение и более высокую степень сохранения блеска.

Материалы покрытий по настоящему изобретению имеют значения периода жизнеспособности, превышающие 1 ч, предпочтительно превышающие 2 ч, особо предпочтительно лежащие в интервале от 2 до 4 ч. Обычно жизнеспособность определяют по времени вытекания из вискозиметрической воронки. Конец периода жизнеспособности определяют как момент времени, в который время вытекания имеет значение, равное удвоенному исходному времени вытекания. Способ испытания описан ниже в примерах осуществления настоящего изобретения. Кроме того, материалы покрытий по настоящему изобретению имеют значения открытого времени, превышающие 15 мин, предпочтительно превышающие 20 мин, особо предпочтительно превышающие 25 мин. Кроме длительных периодов жизнеспособности и откры-

тых времен, материалы покрытий по настоящему изобретению неожиданно демонстрируют необычно широкое климатическое окно, в котором они могут перерабатываться без повреждения. Например, их можно перерабатывать при температурах, достигающих 45°C, и при относительной влажности воздуха до 99%. Кроме того, они демонстрируют очень длительное восприятие избыточного напыления, например в течение периода времени, превышающего 25 мин.

В отличие от обычно используемых материалов покрытий на основе полиуретана материалы покрытий по настоящему изобретению имеют существенно более короткие времена высыхания. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения материалы покрытий по настоящему изобретению используют для нанесения покрытий на такие основы, как, например, металлы, полимерные материалы или волокнистые композиционные материалы. Особенно подходящими являются металлы, например стали и сплавы на основе железа, алюминий и сплавы на основе алюминия. Поверхности компонентов, на которые необходимо нанести покрытие, могут быть снабжены грунтовочным покрытием, например стандартными, известными специалистам в данной области техники грунтовочными покрытиями на основе эпоксидных смол или полиуретанов. Кроме того, они могут быть подвергнуты предварительной обработке стандартными способами, известными специалистам в данной области техники. Предпочтительными способами предварительной обработки являются железофосфатирование, цинкфосфатирование, нанесение конверсионных покрытий на основе соединений марганца, циркония и кремния, пескоструйная обработка, цинкование или электрофоретическое грунтование. Особо предпочтительными способами предварительной обработки являются конверсионные покрытия на основе соединений марганца, циркония и кремния. Покрытия по настоящему изобретению проявляют очень хорошее сцепление с предварительно обработанными основами. Кроме того, они обладают очень высоким защитным эффектом против коррозии.

Покрытия по настоящему изобретению и при больших толщинах слоев имеют оптически безупречные поверхности. Они могут иметь толщины сухих слоев, лежащие в диапазоне от 80 до 150 мкм. Нанесение материалов покрытий по настоящему изобретению можно осуществлять в широком диапазоне толщин слоев без неблагоприятного влияния на качество поверхности покрытия. Поэтому материалы покрытий и покрытия по настоящему изобретению невосприимчивы к избыточным толщинам слоев, которые могут возникать во время нанесения, например при неблагоприятной геометрии основы.

В соответствии с их свойствами материалы покрытий по настоящему изобретению можно использовать, в частности, для получения однослойных лаковых покрытий. Кроме того, они пригодны для применения при нанесении покрытия на компоненты большого размера, в частности для нанесения покрытия на металлические детали с большой поверхностью, например на кузова строительных и сельскохозяйственных машин.

Настоящее изобретение также относится к способам нанесения покрытий на компоненты. Способы по настоящему изобретению при этом включают стадии: (а) нанесение материала покрытия по настоящему изобретению на поверхность основы и (b) отверждение нанесенного материала покрытия в течение периода, лежащего в диапазоне от 0,5 до 12 ч, предпочтительно от 0,5 до 6 ч, особо предпочтительно от 0,5 до 4 ч, при температурах, лежащих в диапазоне от 5 до 50°C, предпочтительно от 15 до 40°C, особо предпочтительно от 20 до 35°C.

Материалы покрытий по настоящему изобретению имеют содержание твердых веществ, лежащее выше среднего уровня и соответственно низкое содержание легколетучих органических соединений, например растворителей. Содержание твердых веществ определяют как массовую долю материала покрытия, которая после выпаривания при 105°C в течение 30 мин сохраняется в форме остатка. Твердые вещества по существу состоят из связующих, нелетучих добавок, пигментов и наполнителей. Содержания твердых веществ в материалах покрытий по настоящему изобретению лежат в диапазоне от 65 до 95 мас.%, предпочтительно от 70 до 90 мас.%, особо предпочтительно от 75 до 85 мас.% в пересчете на общую массу материала покрытия.

При переработке материалов покрытий с высокими содержаниями твердых веществ с использованием стандартных способов распыления обычно получают шероховатые и матовые поверхности. В отличие от этого материалы покрытий по настоящему изобретению и при нанесении с помощью гидравлического распыления под высоким давлением (безвоздушного), безвоздушного распыления с воздушной поддержкой (воздушная смесь), а также с помощью пневматического распыления или распыления сжатым воздухом неожиданно обеспечивают поверхности высокого качества. При этом все способы распыления можно осуществлять с электростатической поддержкой.

В следующем варианте осуществления способа по настоящему изобретению все компоненты используемого материала покрытия смешивают перед нанесением. При этом смешивание можно осуществить вручную или механизированным способом.

Поскольку материалы покрытий по настоящему изобретению могут отверждаться при комнатной температуре, они прежде всего пригодны для нанесения покрытий на большие компоненты, например при производстве сельскохозяйственной и строительной техники. Их можно использовать, например, для нанесения покрытий на детали кузовов, капоты, двери, облицовку шасси, решетчатые опоры, стрелы кранов, грейферы, ковши, режущие механизмы или лемехи плугов.

Описание примеров осуществления изобретения

Получение материалов покрытий осуществляют согласно стандартам, принятым в лакокрасочной промышленности, которые являются известными и обычными для специалистов в данной области техники. Раствор катализатора, использованный в иллюстративных композициях 1, получен посредством добавления к раствору 17,1 г гидроксида тетрабутиламмония в 14 г воды 42,8 г диэтилкарбоната и 26,1 г н-пропанола.

Иллюстративная композиция 1: Покровный лак

Вещество	Количество [масс. %]
Связующий компонент 1	
Малонат-функциональный сложный полиэфир с концентрацией кислотных протонов, равной 5,66 моль/кг, в пересчете на сложный полиэфир без растворителя, 85%-ный раствор в бутилацетате	27
Полифосфат магния-алюминия	5
Высокомолекулярный блоксополимер с пигментаффинными группами	1
Бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинил)себакат	1
Сукцинимид	1
Бутилацетат	5
Сульфат бария	22
Связующий компонент 2	
Дитриметилпропантетраакрилат	12
Гександиолдиакрилат	3
Пигмент желтый 213 (Pigment Yellow 213)	4
Диоксид титана	10
Высокомолекулярный блоксополимер с пигментаффинными группами	1
Катализаторный компонент	
Раствор катализатора	3
Этанол	2
Метилэтилкетон	3

Для оценки стабильности при хранении материалов покрытий по настоящему изобретению определяли период жизнеспособности и время высыхания иллюстративной композиции 1. При этом пробы, взятые после хранения в течение 1 дня при 23°C, после хранения в течение 28 дней при 40°C и после 1 года хранения при температуре, лежавшей в диапазоне от 20 до 23°C, подвергали испытанию или использовали для получения покрытия.

Определение периода жизнеспособности

Период жизнеспособности определили с помощью вискозиметрической воронки. В этом способе жидкость наливают в резервуар определенного объема, который в дне имеет сопло определенного размера. Материал покрытия вытекает через сопло, при этом измеряют время вытекания от начала вытекания до разрыва струи жидкости. Подготовку и измерения проводят при температуре, равной 23°C. Вначале смешивают все компоненты материала покрытия и сразу же измеряют время вытекания смеси (начальное время вытекания). Измерение повторяют через определенные промежутки времени. Конец периода жизнеспособности наступает, когда время вытекания становится в два раза больше начального времени вытекания.

Определение времени высыхания

Для определения времени высыхания используют регистратор высыхания - прибор для измерения времени высыхания производства компании BYK Gardner. При этом исследуемый материал покрытия с помощью устройства для нанесения пленки равномерно наносят на стеклянные пластины. Затем стеклянные пластины укладывают в линейный регистратор. После этого на покрытие помещают иглы и с определенной постоянной скоростью перемещают их по сохнувшей пленке. При этом возникает характерная картина высыхания покрытия, в которой отдельные промежутки времени показывают различные стадии отверждения: период розлива или открытое время, период основного следа, разрыв пленки и период поверхностного следа. Отверждение материала покрытия при этом начинается после завершения открытого времени, то есть в момент времени, в который на нанесенной пленке начинает оставаться видимый след, процарапанный иглой. Оно заканчивается вместе с периодом поверхностного следа, то есть в момент времени, после которого игла больше не оставляет видимого следа на нанесенной пленке.

Для оценки стабильности при хранении материала покрытия также исследовали качество покрытий, изготовленных из материалов покрытий иллюстративной композиции 1, которые хранили в различных условиях. При этом определяли блеск и коррозионную стойкость. Для изготовления покрытия использо-

вали пробы, взятые после хранения в течение 1 дня при 23°C, после хранения в течение 28 дней при 40°C и после 1 года хранения при температуре, лежавшей в диапазоне от 20 до 23°C. Для получения образцов для испытания иллюстративную композицию 1 с помощью чашечного пистолета нанесли на предварительно обработанные стальные пластины и отвердили ее при комнатной температуре. В качестве предварительной обработки на стальные пластины нанесли силановое конверсионное покрытие.

Определение блеска поверхности

Блеск поверхности покрытия определяют как рефлектометрическое значение. Рефлектометрическое значение образца определяют как отношение потоков света, отраженных в зеркальном направлении от поверхности образца и поверхности стекла с показателем преломления, равным 1,567. Результаты измерения определяют с помощью стандартного рефлектометра под углом, равным 60°.

Определение коррозионной стойкости

Для оценки коррозионной стойкости провели испытания в атмосфере солевого тумана. Для этого покрытия, нанесенные на испытываемые образцы, крестообразно надрезали до поверхности металла. Затем образцы для испытаний в распылительной камере при температуре, лежавшей в диапазоне 35°C±2°C, в течение 500 ч подвергли воздействию солевого тумана, полученного из 5%-ного раствора соли с значением pH, лежавшим в диапазоне от 6,5 до 7,2. После этого образцы для испытаний промыли чистой водой и затем в течение 1 ч кондиционировали при комнатной температуре. Оценили картину повреждений, вызванных просачиванием раствора. Для этого в области надрезов осторожно удалили отставшие части покрытия. Определили максимальную ширину отслоения и выразили ее в миллиметрах.

Стабильность при хранении иллюстративной рецептуры 1

Хранение	1 день, 23°C	28 дней, 40°C	1 год, от 20°C до 23°C
Период жизнеспособности	3 часа	3 часа	3 часа
Открытое время	20 минут	21 минута	22 минуты
Конец периода поверхностного следа	247 минут	238 минуты	241 минута
Блеск	89	90	88
Ширина отслоения	0,5 мм - 2,5 мм	1 мм - 2,5 мм	1 мм - 2 мм

Как видно из таблицы, материалы покрытий по настоящему изобретению обладают высокой стабильностью при хранении. После длительного хранения при повышенной температуре не обнаружено ухудшения перерабатываемости материалов покрытий. Также не обнаружено отрицательных влияний на свойства покрытий, изготовленных из этих материалов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Материал покрытия для получения покрытия, содержащий по меньшей мере от 10 до 70 мас.% одного или более СН-кислотных соединений А, представляющих собой сложные эфиры малоновой кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получены реакцией, по меньшей мере, малоновой кислоты, диметилового эфира малоновой кислоты и/или диэтилового эфира малоновой кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем, а также сложных эфиров ацетоуксусной кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получены реакцией, по меньшей мере, ацетоуксусной кислоты, метилового эфира ацетоуксусной кислоты и/или этилового эфира ацетоуксусной кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем;
от 4 до 40 мас.% одного или более винилогических карбонильных соединений В, представляющих собой акрилаты и/или малеаты;
от 0,1 до 15 мас.% одного или более латентных щелочных катализаторов С, выбранных из группы, содержащей метилкарбонат тетрабутиламмония, этилкарбонат тетрабутиламмония, гидрокарбонат тетрабутиламмония, метилкарбонат тетрапропиламмония, этилкарбонат тетрапропиламмония, гидрокарбонат тетрапропиламмония и их смеси;
от 0,00001 до 10 мас.% одного или более фотостабилизаторов;
от 0,00001 до 20 мас.% одного или более средств, увеличивающих открытое время, выбранных из группы, содержащей основные NH-функциональные соединения, имеющие значение pK_a , лежащее в диапазоне от 4 до 14;
от 0,00001 до 20 мас.% одного или более средств, увеличивающих период жизнеспособности, выбранных из группы, содержащей спирты, которые имеют до 6 атомов углерода и имеют коэффициент испарения менее 35;
от 0,00001 до 70 мас.% одного или более неорганических и/или органических пигментов и
от 0,1 до 40 мас.% одного или более средств для защиты против коррозии,
где мас.% во всех случаях указаны в пересчете на общую массу материала покрытия.
2. Материал покрытия по п.1, отличающийся тем, что один или более фотостабилизаторов выбраны из группы, содержащей поглотители свободных радикалов, поглотители УФ-излучения, гасители возбу-

жденных состояний и средства, разлагающие пероксиды.

3. Материал покрытия по п.1 или 2, отличающийся тем, что один или более пигментов выбраны из группы, содержащей диоксид титана, оксиды железа, оксиды хрома, титанаты хрома, ванадат висмута, синий кобальт, различные виды сажи, желтый пигмент 151 (Pigment Yellow 151), желтый пигмент 213 (Pigment Yellow 213), желтый пигмент 83 (Pigment Yellow 83), оранжевый пигмент 67 (Pigment Orange 67), оранжевый пигмент 62 (Pigment Orange 62), оранжевый пигмент 36 (Pigment Orange 36), красный пигмент 170 (Pigment Red 170), фиолетовый пигмент 19 (Pigment Violet 19), фиолетовый пигмент 23 (Pigment Violet 23), синий пигмент 15:3 (Pigment Blue 15:3), синий пигмент 15:6 (Pigment Blue 15:6) и зеленый пигмент 7 (Pigment Green 7).

4. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что одно или более средств для защиты против коррозии выбраны из группы, содержащей производные танина, основные сульфаты, нитрокарбоксилаты, цинковые соли органических азотсодержащих кислот, антикоррозионные пигменты и активные пигменты.

5. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что материал покрытия дополнительно содержит до 25 мас.% одной или более диспергирующих добавок.

6. Материал покрытия по п.5, отличающийся тем, что одна или более диспергирующих добавок выбраны из группы, содержащей высокомолекулярные блок-сополимеры с пигментаффинными группами, высокоразветвленные сложные полиэферы и сополимеры акрилатов и сложных полиэфиров с пигментаффинными группами.

7. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что материал покрытия дополнительно содержит до 60 мас.% одного или более функциональных наполнителей.

8. Материал покрытия по п.7, отличающийся тем, что один или более функциональных наполнителей выбраны из группы, содержащей карбонаты, сульфаты, силикаты и кремниевые кислоты.

9. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что материал покрытия дополнительно содержит до 50 мас.% одного или более апротонных растворителей.

10. Материал покрытия по п.9, отличающийся тем, что один или более апротонных растворителей выбраны из группы, содержащей алифатические углеводороды, циклоалифатические углеводороды, ароматические углеводороды, кетоны, сложные эфиры, простые эфиры и эфиры алкоксикислот, в частности из группы, содержащей этилацетат, бутилацетат, ацетон, н-бутанон, метилизобутилкетон, метоксипропилацетат и диметилсульфоксид.

11. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что материал покрытия дополнительно содержит до 10 мас.% одного или более матирующих средств.

12. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что один или более матирующих средств выбраны из группы, содержащей микронизированные аморфные кремниевые кислоты, микронизированные воски, осажденные воски и микронизированные полимеры.

13. Применение материала покрытия по любому из пп.1-12 для изготовления однослойной системы покрытий.

14. Применение по п.13, отличающееся тем, что материал покрытия используют для получения порового лака для компонентов строительной и сельскохозяйственной техники.

15. Способ нанесения покрытия на компонент, включающий стадии:

(а) нанесение материала покрытия по любому из пп.1-12 на основу и

(б) отверждение нанесенного слоя при температурах в диапазоне от 5 до 50°C в течение периода времени в диапазоне от 0,5 до 12 ч.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что материал покрытия на стадии (а) наносят способом гидравлического или пневматического распыления.

17. Способ по п.15 или 16, отличающийся тем, что все компоненты материала покрытия смешивают перед стадией (а).

18. Способ по любому из пп.15-17, отличающийся тем, что на стадии (а) материал покрытия наносят на предварительно обработанную основу.

19. Компонент строительной или сельскохозяйственной техники, покрытый покрытием, изготовленным из материала покрытия по любому из пп.1-12.

20. Компонент по п.19, отличающийся тем, что компонент является компонентом кузова или компонентом инструмента.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2