



(51) МПК
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C09D 175/02 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009127818/04, 07.12.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.12.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.12.2006 US 11/611,979

(43) Дата публикации заявки: **27.01.2011** Бюл. № 3

(45) Опубликовано: **27.04.2012** Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2006/028728 A1, 16.03.2006. WO 2006/028732 A1, 16.03.2006. US 2006/0172074 A1, 03.08.2006. EP 0499206 A2, 19.08.1992. EP 0609840 A1, 10.08.1994. RU 2072905 C1, 10.02.1997.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **20.07.2009**

(86) Заявка РСТ:
US 2007/086712 (07.12.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/076662 (26.06.2008)

Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО "Союзпатент", О.И.Воль

(72) Автор(ы):

**БАРАНЧИК Стивен В. (US),
 ХОКСВЕНДЕР Томас Р. (US),
 ФЬЮРАР Джон (US),
 АМБРОУЗ Рональд Р. (US),
 МАРЦ Джонатан Т. (US),
 СЕНКФОР Ховард (US)**

(73) Патентообладатель(и):

ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО, ИНК. (US)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ПОЛИМОЧЕВИНУ, И СПОСОБ ЕЕ НАНЕСЕНИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к композиции покрытия, содержащей полимочевину, полученную из реакционной смеси, содержащей: а) первый компонент, содержащий изоцианат; и б) второй компонент, содержащий амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт реакции между полиамином, поли(мет)акрилатом и моно(мет)акрилатом или моноамином. Также описаны способ нанесения покрытия на подложку, включающий нанесение по меньшей

мере на часть подложки указанной выше композиции покрытия и подложка с нанесенным, по меньшей мере, частично покрытием из такой композиции. Технический результат - реализация покрытия из композиции покрытия по настоящему изобретению, которое по существу не дает отлипа от подложки, обеспечивает придание подложке коррозионной стойкости, стойкости к истиранию, ударопрочности, огне- и/или термостойкости, химической стойкости, структурной целостности, декорирование и

R U 2 4 4 8 9 8 6 C 2

R U 2 4 4 8 9 8 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C09D 175/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009127818/04, 07.12.2007**

(24) Effective date for property rights:
07.12.2007

Priority:

(30) Convention priority:
18.12.2006 US 11/611,979

(43) Application published: **27.01.2011 Bull. 3**

(45) Date of publication: **27.04.2012 Bull. 12**

(85) Commencement of national phase: **20.07.2009**

(86) PCT application:
US 2007/086712 (07.12.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/076662 (26.06.2008)

Mail address:

**109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", O.I.Vol'**

(72) Inventor(s):

**BARANChIK Stiven V. (US),
KhOKSVENDER Tomas R. (US),
F'JuRAR Dzhon (US),
AMBROUZ Ronal'd R. (US),
MARTs Dzhonatan T. (US),
SENKFOR Khovard (US)**

(73) Proprietor(s):

PPG INDASTRIZ OGAJO, INK. (US)

(54) **COATING COMPOSITION CONTAINING POLYUREA AND APPLICATION METHOD THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a coating composition containing polyurea obtained from a reaction mixture containing: a) a first component containing isocyanate; and b) a second component containing an amine/(meth)acrylate oligomeric product of a reaction between polyamine, poly(meth)acrylate and mono(meth)acrylate or monoamine. Described also is a method of applying the coating onto a substrate, involving application of said coating composition onto at least part of a

substrate, and a substrate which is at least partially coated with a coating made from said composition.

EFFECT: coating using a coating made from the disclosed coating composition, which essentially does not give after-tack from the substrate, endows the substrate with corrosion resistance, wear resistance, impact resistance, fire- and/or heat resistance, chemical resistance, structural integrity, decoration etc.

26 cl, 7 ex, 3 tbl

R U 2 4 4 8 9 8 6 C 2

R U 2 4 4 8 9 8 6 C 2

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Данная патентная заявка представляет собой частичное продолжение (ЧП) патентной заявки с регистрационным номером 11/211188, поданной 25 августа 2005 года, во всей своей полноте посредством ссылки, включенной в настоящей документ.

5 Область техники

Настоящее изобретение относится к композиции покрытия, содержащей полимочевину, полученную из реакционной смеси, содержащей первый компонент, содержащий изоцианат, и второй компонент, содержащий продукт реакции между

10 полиамином, поли(мет)акрилатом и моно(мет)акрилатом или моноамином.
Уровень техники

Композиции покрытий, содержащие полимочевины, используются в широком ассортименте отраслей промышленности, таких как промышленность изготовления автомобильного, корабельного, авиационного, промышленного, строительного, военного, развлекательного оборудования, в том числе спортивного оборудования, и

15 тому подобного. В данных отраслях промышленности прилагались значительные усилия, направленные на разработку композиций покрытий, которые будут придавать желательные свойства подложке или изделию, на которые наносят покрытие. Например, покрытия используются для защиты от возникновения повреждения, обусловленного коррозией, истиранием, ударом, химическим воздействием, ультрафиолетовым излучением, пламенем, нагреванием и/или воздействием других факторов окружающей среды. В дополнение к любым из данных функциональных свойств покрытия также могут быть использованы и в декоративных целях.

25 В общем случае полимочевины получают в результате проведения реакции между аминами и изоцианатами. Использование аминов, таких как полиамины, в качестве сшивателей или «отвердителей» хорошо известно. Например, известно то, что амины сшиваются с изоцианатами с образованием соединений мочевины. Как известно, амины также вступают в реакцию и поэтому используются вместе с активированными ненасыщенными группами, эпокси-группами, ароматическими активированными альдегидными группами, циклическими карбонатными группами и кислотными и ангидридными и сложноэфирными группами. Полиаминовые сшиватели, имеющие первичные аминогруппы, могут быть вполне реакционно-способными по отношению к некоторым из данных функциональностей в условиях комнатной или низкой температуры (то есть меньшей, чем 100°C). Данная высокая реакционная способность своим результатом может иметь чрезмерно короткую жизнеспособность или возникновение других трудностей при нанесении, таком как ударное распыление

40 недостаточно реакционно-способными по отношению к данным различным функциональностям. Поэтому желательно получить аминовые отвердители, которые являются достаточно реакционно-способными, но которые обеспечивают получение надлежащей жизнеспособности. Кроме того, желательно получить такие аминовые

45 отвердители, которые конечной композиции, в которой их используют, придают желательные характеристики.
Краткое изложение изобретения
Настоящее изобретение относится к композиции покрытия, содержащей полимочевину, полученную из реакционной смеси, содержащей первый компонент, содержащий изоцианат, и второй компонент, содержащий продукт реакции между полиамином, поли(мет)акрилатом и моно(мет)акрилатом или моноамином.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способам нанесения покрытия на

подложку с использованием таких покрытий и к подложке с покрытием, нанесенным по данным способам.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к композиции покрытия, содержащей
5 полимочевину, полученную из реакционной смеси, содержащей первый компонент, содержащий изоцианат, и второй компонент, содержащий продукт реакции между полиамином, поли(мет)акрилатом и моно(мет)акрилатом или моноамином. Продукт
10 реакции в настоящем документе иногда называют (мет)акрилированным амином или подобными терминами или амин/(мет)акрилатным олигомерным продуктом реакции или подобными терминами, и данный продукт реакции в настоящем документе может быть назван «отвердителем», поскольку он будет вступать в реакцию или
15 отверждаться при взаимодействии с изоцианатом с образованием полимочевины. В определенных вариантах реализации соотношение эквивалентов изоцианатных групп и эквивалентов аминных групп является большим, чем 1, и изоцианат и амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт реакции могут быть нанесены на подложку при объемном соотношении концентраций компонентов смеси 1:1.

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «изоцианат»
20 включает неблокированные соединения, способные образовывать ковалентную связь с реакционно-способной группой, такой как гидроксильная или аминная функциональная группа. Таким образом, изоцианат может быть назван «свободным изоцианатом», что специалисты в соответствующей области техники должны
25 понимать. В альтернативных не ограничивающих вариантах реализации изоцианат настоящего изобретения может быть монофункциональным, имея одну изоцианатную функциональную группу (NCO), или изоцианат, использующийся в настоящем изобретении, может быть полифункциональным, имея две и более изоцианатные функциональные группы (NCO).

Изоцианаты, подходящие для использования в настоящем изобретении,
30 многочисленны и могут варьироваться в широких пределах. Такие изоцианаты могут включать те из них, которые известны на современном уровне техники. Не ограничивающие примеры подходящих для использования изоцианатов могут включать мономерные и/или полимерные изоцианаты. Полиизоцианаты могут быть
35 выбраны из мономеров, форполимеров, олигомеров или их смесей. В одном варианте реализации полиизоцианат может быть C₂-C₂₀ линейным, разветвленным, циклическим, ароматическим или их смесями.

Изоцианаты, подходящие для использования в настоящем изобретении, могут
40 включать нижеследующие, но не ограничиваются только этими: изофорондиизоцианат (ИФДИ), который представляет собой 3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексидиизоцианат; гидрированные материалы, такие как циклогексидиизоцианат, 4,4'-метиленидициклогексидиизоцианат (H₁₂МДИ); смешанные аралкилдиизоцианаты, такие как тетраметилксилдиизоцианаты, OCN-
45 C(CH₃)₂-C₆H₄C(CH₃)₂-NCO; полиметиленизоцианаты, такие как 1,4-тетраметиленидиизоцианат, 1,5-пентаметиленидиизоцианат, 1,6-гексаметиленидиизоцианат (ГМДИ), 1,7-гептаметиленидиизоцианат, 2,2,4- и 2,4,4-триметилгексаметиленидиизоцианат, 1,10-декаметиленидиизоцианат и 2-метил-1,5-
50 пентаметиленидиизоцианат; и их смеси.

Не ограничивающие примеры ароматических изоцианатов, подходящих для использования в настоящем изобретении, могут включать нижеследующие, но не ограничиваются только этими: фениленидиизоцианат, толуиленидиизоцианат (ТДИ),

ксилилендиизоцианат, 1,5-нафталиндиизоцианат, хлорфенилен-2,4-диизоцианат, битолулендиизоцианат, дианизидиндиизоцианат, толидиндиизоцианат, алкилированные бензолдиизоцианаты, ароматические диизоцианаты, прерываемые метиленом, такие как метиленидифенилдиизоцианат, 4,4'-изомер (МДИ), в том числе
5 алкилированные аналоги, такие как 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат, полимерный метиленидифенилдиизоцианат и их смеси.

В одном не ограничивающем варианте реализации может быть использован полиизоцианатный мономер. Как представляется, использование полиизоцианатного
10 мономера (то есть свободного мономера, оставшегося после получения форполимера) может уменьшить вязкость полимочевиновой композиции, тем самым улучшая ее текучесть, и может обеспечить достижение улучшенной адгезии полимочевинового покрытия к ранее нанесенному покрытию и/или к подложке без нанесенного
15 покрытия. Например, покрытия, которые нанесли на подложку ранее, могут иметь функциональные группы (например, гидроксигруппы), которые являются реакционно-способными по отношению к изоцианатам, что тем самым улучшает адгезию данного покрытия к полимочевиновой композиции настоящего изобретения, нанесенной поверх данного покрытия. Более маловязкая полимочевиновая
20 композиция также может оставаться в «текучем» состоянии в течение более продолжительного периода времени по сравнению с сопоставимой композицией, имеющей более высокую вязкость. В альтернативных вариантах реализации настоящего изобретения, по меньшей мере, один полиизоцианатный мономер составляет, по меньшей мере, 1 мас.% или, по меньшей мере, 2 мас.% или, по меньшей
25 мере, 4 мас.% от изоцианатного компонента.

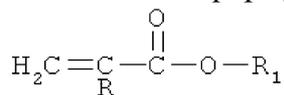
В одном дополнительном варианте реализации изобретения изоцианат может включать олигомерные полиизоцианаты, включающие нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: димеры, такие как уретдион 1,6-
30 гексаметилендиизоцианата, тримеры, такие как биурет и изоцианурат 1,6-гександиизоцианата и изоцианурат изофорондиизоцианата, и полимерные олигомеры. Также могут быть использованы и модифицированные полиизоцианаты, включающие нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: карбодиимиды и уретдионы и их смеси. Подходящие для использования материалы включают нижеследующие, но
35 не ограничиваются только этими: те из них, которые доступны под обозначением DESMODUR в компании Bayer Corporation из Питтсбурга, Пенсильвания и включают DESMODUR N 3200, DESMODUR N 3300, DESMODUR N 3400, DESMODUR XP 2410 и DESMODUR XP 2580.

В соответствии с использованием в настоящем документе «изоцианатный форполимер» обозначает полиизоцианат, который предварительно вводят в реакцию с
40 полиамином или другой группой, реакционно-способной по отношению к изоцианату, такой как полиол. Подходящие для использования полиизоцианаты включают те из них, которые описывались ранее. Подходящие для использования полиамины многочисленны и могут быть выбраны из широкого ассортимента, известного на
45 современном уровне техники. Примеры подходящих для использования полиаминов включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: первичные и вторичные амины и их смеси, такие как любые из тех, которые были перечислены в настоящем документе. Также могут быть использованы и полимочевины с концевыми
50 аминными группами. Могут быть использованы амины, содержащие третичную аминную функциональность, при том условии, что амин дополнительно будет иметь, по меньшей мере, две первичные и/или вторичные аминные группы. Подходящие для

использования полиолы многочисленны и могут быть выбраны из широкого ассортимента, известного на современном уровне техники. Примеры подходящих для использования полиолов включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: полиэфирполиолы на основе простых эфиров, полиэфирполиолы на основе
 5 сложных эфиров, полимочевинополиолы (например, продукт реакции Михаэля между аминокфункциональной полимочевиной и гидроксилфункциональным (мет)акрилатом), поликапролактонполиолы, поликарбонатполиолы, полиуретанполиолы, поливиниловые спирты, полученные по реакции
 10 полиприсоединения полимеры ненасыщенных мономеров, имеющих боковые гидроксильные группы, такие как те из них, которые включают гидроксифункциональные (мет)акрилаты, аллиловые спирты и их смеси.

В определенных вариантах реализации изоцианат включает изоцианатный форполимер, а в других вариантах реализации изоцианат включает изоцианатный
 15 форполимер и один или несколько дополнительных изоцианатов, таких как один или несколько полиизоцианатов, описанных ранее.

Как упоминалось ранее, полимочевину настоящих композиций получают из реакционной смеси, содержащей изоцианат и продукт реакции между полиамином, поли(мет)акрилатом и либо моно(мет)акрилатом, либо моноамином. В соответствии с
 20 использованием в настоящем документе и в соответствии с пониманием специалиста в соответствующей области техники термин «(мет)акрилат» обозначает как акрилат, так и соответствующий (мет)акрилат; «(мет)акрилат» в настоящем документе иногда используется для обозначения поли(мет)акрилата и/или моно(мет)акрилата в
 25 зависимости от контекста. (Мет)акрилат может представлять собой любой подходящий для использования моно- или поли(мет)акрилат и их смеси. В определенных вариантах реализации поли(мет)акрилат включает ди(мет)акрилат, в определенных вариантах реализации поли(мет)акрилат включает три(мет)акрилат, а в
 30 определенных вариантах реализации поли(мет)акрилат включает тетра(мет)акрилат. Подходящие для использования моно(мет)акрилаты включают те из них, которые описываются формулой:



где R представляет собой H или метил, а R₁ может представлять собой нижеследующее, но не ограничивается только этим: алкил или гидроксиалкил, такой как метил, этил, 2-гидроксиэтил, 1-метил-2-гидроксиэтил, 2-гидроксипропил, пропил,
 40 изопропил, н-бутил, 2-гидроксибутил, 4-гидроксибутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, 2-этилгексил, циклогексил, метилциклогексил, триметилциклогексил, изоборнил, лаурил, стеарил и тому подобное. Не ограничивающие примеры моно(мет)акрилатов включают метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, изобутил(мет)акрилат, втор-
 45 бутил(мет)акрилат, трет-бутил(мет)акрилат, циклогексил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, изооктил(мет)акрилат, изодецил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, стеарил(мет)акрилат, изоборнил(мет)акрилат, гидроксиэтил(мет)акрилат, гидроксипропил(мет)акрилат, 2-
 50 гидроксибутил(мет)акрилат, 4-гидроксибутил(мет)акрилат и аддукты гидрокси(мет)акрилатов и лактонов, такие как аддукты гидроксиэтил(мет)акрилата и ε-капролактона. Подходящие для использования ди(мет)акрилаты включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: этиленгликольди(мет)акрилат,

1,3-бутиленгликольди(мет)акрилат, 1,4-бутандиолди(мет)акрилат, 2,3-
диметилпропан-1,3-ди(мет)акрилат, 1,6-гександиолди(мет)акрилат,
пропиленгликольди(мет)акрилат, дипропиленгликольди(мет)акрилат,
5 трипропиленгликольди(мет)акрилат, тетраэтиленгликольди(мет)акрилат,
тетрапропиленгликольди(мет)акрилат, этоксилированный гександиолди(мет)акрилат,
пропоксилированный гександиолди(мет)акрилат, неопентилгликольди(мет)акрилат,
алкоксилированный неопентилгликольди(мет)акрилат,
гексиленгликольди(мет)акрилат, диэтиленгликольди(мет)акрилат,
10 полиэтиленгликольди(мет)акрилат, полибутадиенди(мет)акрилат,
тиодиэтиленгликольди(мет)акрилат, триметиленгликольди(мет)акрилат,
триэтиленгликольди(мет)акрилат, алкоксилированный гександиолди(мет)акрилат,
алкоксилированный неопентилгликольди(мет)акрилат, пентандиолди(мет)акрилат,
15 циклогександиметанолди(мет)акрилат, этоксилированный (бисфенол
А)ди(мет)акрилат и их смеси. Не ограничивающие примеры три- и более
высокофункциональных (мет)акрилатов могут включать глицеринтри(мет)акрилат,
триметилпропантри(мет)акрилат, этоксилированный
триметилпропантри(мет)акрилат, пропоксилированный
20 триметилпропантри(мет)акрилат, дитриметилпропантетра(мет)акрилат,
пентаэритриттетра(мет)акрилат, этоксилированный пентаэритриттетра(мет)акрилат,
пропоксилированный пентаэритриттетра(мет)акрилат и
дипентаэритритпента(мет)акрилат. Другие подходящие для использования
(мет)акрилатные олигомеры включают (мет)акрилат эпоксилизованного соевого
25 масла и уретанакрилаты полиизоцианатов и гидроксилалкил(мет)акрилаты. Также
могут быть использованы и смеси (мет)акрилатных мономеров, в том числе смеси
моно-, ди-, три- и/или тетра(мет)акрилата.

Другие подходящие для использования поли(мет)акрилаты включают
30 уретан(мет)акрилаты, такие как те из них, которые получают в результате проведения
реакции между гидроксилфункциональным (мет)акрилатом и полиизоцианатом
или NCO-функциональным аддуктом полиизоцианата и полиола или полиамина.
Подходящие для использования гидроксилфункциональные (мет)акрилаты включают
любые из тех, которые были перечислены в настоящем документе. Подходящие для
35 использования полиизоцианаты включают нижеследующие, но не ограничиваются
только этими: любые из мономерных или олигомерных изоцианатов или
изоцианатных форполимеров, перечисленных в настоящем документе.

Полиамины, подходящие для использования в амин/(мет)акрилатном олигомерном
40 продукте реакции настоящего изобретения, могут быть выбраны из широкого
ассортимента известных первичных полиаминов и их смесей, в том числе полиаминов,
имеющих, по меньшей мере, две функциональные группы, таких как ди-, три- или
более высокофункциональные полиамины, и их смесей. В определенных вариантах
реализации полиамин/(мет)акрилатный продукт реакции дополнительно включает
45 моноамин. Использующиеся амин или амины могут быть ароматическими или
алифатическими, такими как циклоалифатические, или их смесями. Примеры
подходящих для использования алифатических моно- и полиаминов включают
нижеследующие, но не ограничиваются только этими: этиламин, изомерные
50 пропиламины, бутиламины (например, бутиламин, изобутиламин, втор-бутиламин и
трет-бутиламин), пентиламины, гексиламины, циклогексиламин, этилендиамин, 1,2-
диаминопропан, 1,4-диаминобутан, 1,3-диаминопентан (DYTEK EP, Invista), 1,6-
диаминогексан, 2-метил-1,5-пентандиамин (DYTEK A, Invista), 2,5-диамино-2,5-

диметилгексан, 2,2,4- и/или 2,4,4-триметил-1,6-диаминогексан, 1,11-диаминоундекан, 1,12-диаминододекан, 1,3- и/или 1,4-циклогександиамин, 1-амино-3,3,5-триметил-5-аминометилциклогексан, 2,4- и/или 2,6-гексагидротолуилендиамин, 2,4'-

5 диаминодициклогексилметан, 4,4'-диаминодициклогексилметан (PACM-20, Air Products) и 3,3'-диалкил-4,4'-диаминодициклогексилметаны (такие как 3,3'-диметил-4,4'-диаминодициклогексилметан (DIMETHYL DICYKAN или LAROMIN C260, BASF; ANCAMINE 2049, Air Products) и 3,3'-диэтил-4,4'-диаминодициклогексилметан), 2,4- и/или 2,6-диаминотолуол и 2,4'- и/или 4,4'-диаминодифенилметан или их смеси.

10 Дополнительные подходящие для использования амины включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: 2-этилгексиламин, октиламин, трет-октиламин, додециламин, октадециламин, 3-(циклогексиламин)пропиламин, 3,3'-[1,4-бутандиилбис]-1-пропанамин и диаминофункциональные полиэфирамины на основе

15 простых эфиров, имеющие алифатически связанные первичные аминогруппы, примеры которых включают JEFFAMINE D-230, JEFFAMINE D-400, JEFFAMINE D-2000 и JEFFAMINE D-4000, доступные в компании Huntsman Corporation. Необходимо понимать то, что в случае пространственно затрудненного амина время реакции между (мет)акриловым амином и изоцианатом будет более продолжительным.

20 Это приводит к получению более продолжительных жизнеспособности или времени работы - технологического времени в тех ситуациях, в которых более продолжительное технологическое время является желательным.

В определенных вариантах реализации полиамином является триамин. Примеры подходящих для использования триаминов включают дипропилентриамин,

25 бис(гексаметилен)триамин и триаминофункциональные полиэфирполиамины на основе простых эфиров, имеющие алифатически связанные первичные аминогруппы, (JEFFAMINE T-403, JEFFAMINE T-3000, JEFFAMINE T-5000 от компании Huntsman Corporation). В других вариантах реализации амином могут являться тетраамин или

30 другой более высокофункциональный амин.

В определенных конкретных вариантах реализации настоящего изобретения полиамин включает 4,4'-диаминодициклогексилметан. В определенных других конкретных вариантах реализации полиамин включает 3,3'-диметил-4,4'-

35 диаминодициклогексилметан. В определенных других конкретных вариантах реализации полиамин включает изофорондиамин («ИФДА»). Данные полиамины могут быть введены в реакцию, например, с любыми из (мет)акрилатов, перечисленных в настоящем документе.

Как упоминалось ранее, в определенных вариантах реализации в сочетании с

40 полиамином используют моноамин. Подходящие для использования моноамины включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: первичные амины, описываемые формулой R_2-NH_2 , где R_2 представляет собой углеводородный радикал, который может представлять собой прямоцепную или разветвленную алкильную группу, арилалкильную группу, гидроксилалкильную группу или

45 алкоксилалкильную группу.

Полиамин, поли(мет)акрилат и моно(мет)акрилат или моноамин могут быть введены в реакцию при любом соотношении, позволяющем получить подходящий для

50 использования продукт. В определенных вариантах реализации соотношение эквивалентов амина и (мет)акрилата является по существу стехиометрическим. В других вариантах реализации для обеспечения по существу расходования (мет)акрилатных групп или сохранения некоторого количества непрореагировавшего первичного амина может быть использован небольшой избыток амина (такой как в

случае соотношения эквивалентов амина и (мет)акрилата, доходящего вплоть до 1,05 или менее, чем 1,03, к 1). В определенных вариантах реализации продукт реакции по существу не имеет непрореагировавших первичных аминогрупп. Сведение к минимуму количества остаточного первичного амина в (мет)акриллированном амине замедляет скорость его реакции с изоцианатом; таким образом, соотношение между количествами амина и (мет)акрилата может варьироваться в зависимости от уровня реакционной способности, желательного для получающегося в результате (мет)акриллированного амина. В соответствии с этим в определенных других вариантах реализации для изменения скорости отверждения в последующей полимочевиновой композиции может быть использован избыток амина по отношению к (мет)акрилату.

В определенных других вариантах реализации в реакцию с полиаминами могут быть введены как моно(мет)акрилаты, так и поли(мет)акрилаты. Поли(мет)акрилаты, полиамины и моно(мет)акрилаты могут представлять собой то, что описывалось ранее. В особенно подходящих для использования вариантах реализации поли(мет)акрилат включает 1,6-гександиолдиакрилат, полиамин включает 3,3'-диметил-4,4'-диаминодициклогексилметан, а моно(мет)акрилат включает метилакрилат. В других особенно подходящих для использования вариантах реализации поли(мет)акрилат включает 1,6-гександиолдиакрилат, полиамин включает ИФДА, а моно(мет)акрилат включает бутилакрилат.

Соотношение эквивалентов поли(мет)акрилата и амина и моно(мет)акрилата может представлять собой любое подходящее для использования соотношение, позволяющее получать у полиамин/(мет)акрилатного продукта реакции желательные свойства. Например, в случае включения поли(мет)акрилатом ди(мет)акрилата соотношение эквивалентов поли(мет)акрилат: амин: моно(мет)акрилат может находиться в диапазоне от 0,9:1,05:0,1 до 0,1:1,05:0,9, быть таким как 0,30:1:0,65; 2:3:1; 1:2:1; или 1:3:2. В случае включения поли(мет)акрилатом три(мет)акрилата соотношение эквивалентов три(мет)акрилат: амин: моно(мет)акрилат может находиться в диапазоне от 1:3:2 до 1:2:1. Необходимо понимать то, что данные соотношения представляют собой всего лишь примеры, и что в соответствии с настоящим изобретением может быть применено любое другое подходящее для использования соотношение.

Амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт реакции, использующийся в настоящем изобретении, может быть получен, например, по способу, описанному в примерах, или по любому другому подходящему для использования способу. В случае использования как моно(мет)акрилата, так и поли(мет)акрилата поли(мет)акрилат и полиамин могут быть введены сначала в реакцию друг с другом, а затем на последующих стадиях введены в реакцию с моно(мет)акрилатом, или полиамин может быть введен в реакцию с поли(мет)акрилатом и моно(мет)акрилатом одновременно. Соотношение эквивалентов амин: (мет)акрилат и/или полиакрилат: амин: моноакрилат может быть любым из тех, которые описывались ранее, или любым другим подходящим для использования соотношением.

В еще одном варианте реализации изобретения с поли(мет)акрилатом могут быть введены в реакцию как моноамин, так и полиамин. Поли(мет)акрилат, полиамин и моноамин без ограничения и в любой комбинации могут представлять собой то, что было перечислено ранее. В одном варианте реализации полиамин может быть последовательно введен в реакцию сначала с поли(мет)акрилатом, а после этого с моноамином. В еще одном варианте реализации полиамин, моноамин и

поли(мет)акрилат могут быть введены в реакцию друг с другом в одну стадию. Моноамин, полиамин и (мет)акрилат могут быть введены в реакцию при любом соотношении, позволяющем получить подходящий для использования продукт. В определенных вариантах реализации соотношение эквивалентов моноамина и полиамина (совокупного амина) и поли(мет)акрилата является по существу стехиометрическим. В других вариантах реализации для обеспечения по существу количественного превращения (мет)акрилатных групп может быть использован незначительный избыток амина (такой как в случае соотношения эквивалентов амина и поли(мет)акрилата, достигающего вплоть до 1,05 или менее, чем 1,03, к 1). В определенных других вариантах реализации может быть использован больший избыток амина по отношению к (мет)акрилату. Как обсуждалось ранее, используемое количество амина по отношению к количеству поли(мет)акрилата может быть изменено для оказания влияния на скорость реакции между (мет)акрилатированным амином и изоцианатом в соответствии с пожеланиями пользователя.

Амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт реакции, использующийся в соответствии с настоящим изобретением, может представлять собой результат проведения реакции для любой комбинации моно- и полиаминов и моно- и поли(мет)акрилатов в пределах параметров, описанных в настоящем документе. Определенные варианты реализации настоящего изобретения специально исключают из амин/(мет)акрилатного олигомерного продукта реакции полиуретанакрилат и/или полиуретанакрилатный форполимер.

Настоящие полимочевинные композиции могут содержать более чем один амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт реакции, описанный в настоящем документе, или один или несколько других аминовых отвердителей в дополнение к амин/(мет)акрилатному олигомерному продукту (продуктам) реакции. Например, настоящие полимочевинные композиции могут содержать один или несколько аминов, которые представляют собой продукт реакции между амином, (мет)акрилатом и диалкилмалеатом и/или диалкилфумаратом, таких как те из них, которые описываются в патентной заявке США, озаглавленной: «(Meth)Acrylate/Aspartate Amine Curatives and Coatings and Articles Comprising the Same», поданной на ту же самую дату, что и настоящая заявка, и посредством ссылки, включенной в настоящий документ; один или несколько аминов, которые представляют собой продукт реакции между полиамином и моно(мет)акрилатом, таких как те из них, которые описываются в патентной заявке США, озаглавленной: «Polyurea Coating Comprising a Polyamine/Mono(Meth)Acrylate Reaction Product», поданной на ту же самую дату, что и настоящая заявка, и посредством ссылки, включенной в настоящий документ; один или несколько аминов, которые представляют собой продукт реакции между моноамином и (мет)акрилатом, таких как те из них, которые описываются в патентной заявке США, озаглавленной: «Substrates Coated with a Polyurea Comprising a (Meth)Acrylated Amine Reaction Product», поданной на ту же самую дату, что и настоящая заявка, и посредством ссылки, включенной в настоящий документ; и/или один или несколько аминов, которые представляют собой продукт реакции между триамином и диалкилмалеатом и/или диалкилфумаратом, таких как те из них, которые описываются в патентной заявке США, озаглавленной: «Triamine/Aspartate Curative and Coatings comprising the Same», поданной на ту же самую дату, что и настоящая заявка, и посредством ссылки, включенной в настоящий документ.

Полимочевина, содержащая настоящий амин/(мет)акрилатный отвердитель и изоцианат, может дополнительно включать и другие амины, такие как те, которые известны на современном уровне техники, включающие нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: любые полиамины или их комбинации, перечисленные в настоящем документе. Другие амины включают вторичные циклоалифатические диамины, такие как JEFFLINK 754 (Huntsman Corporation, Хьюстон, Техас) и CLEARLINK 1000 (Dorf-Ketal Chemicals, LLC), амины, содержащие функциональность сложного эфира аспарагиновой кислоты, такие как те, которые доступны под наименованием DESMOPHEN, такие как DESMOPHEN NH1220, DESMOPHEN NH 1420 и DESMOPHEN NH 1520 (Bayer Corporation), другие материалы, содержащие функциональность сложного эфира аспарагиновой кислоты, такие как продукты реакции между триаминами, которые перед проведением реакции имеют, по меньшей мере, одну вторичную аминогруппу, и диалкилмалеатом и/или диалкилфумаратом, включающие нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: продукты реакции между диэтилентриамином, дипропилентриамином и бисгексаметилентриамином и диалкилмалеатом и/или диалкилфумаратом; примеры таких материалов включают аддукт дипропилентриамин и диэтилмалеата, аддукт дипропилентриамин и дибутилмалеата, аддукт бисгексаметилентриамин и диэтилмалеата и аддукт бисгексаметилентриамин и дибутилмалеата. Подходящими для использования являются также и полиоксиалкиленамины. Полиоксиалкиленамины имеют две и более первичные или вторичные аминогруппы, присоединенные к основной цепи и полученные, например, из пропиленоксида, этиленоксида, бутиленоксида или их смеси. Примеры таких аминов включают те из них, которые доступны под обозначением JEFFAMINE, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: JEFFAMINE D-230, D-400, D-2000, НК-511, ED-600, ED-900, ED-2003, Т-403, Т-3000, Т-5000, SD-231, SD-401, SD-2001 и ST-404 (Huntsman Corporation). Такие амины имеют приблизительную молекулярную массу в диапазоне от 200 до 7500. В случае использования более чем одного амин/(мет)акрилатного олигомерного продукта реакции и/или амин/(мет)акрилат/аспарагинатного продукта реакции каждое соединение, выбираемое из (мет)акрилата, амина и/или диалкилмалеата и/или диалкилфумарата, может быть идентичным другим или отличным от них.

Другие подходящие для использования вторичные амины, которые могут быть включены в настоящую композицию, представляют собой продукты реакции между материалами, содержащими функциональность первичного амина, и акрилонитрилом. Подходящие для использования амины включают любой полиамин, перечисленный в настоящем документе и содержащий функциональность первичного амина. Одним примером такого материала является аддукт 4,4'-диаминодициклогексилметана и акрилонитрила. Примером коммерчески доступного материала является аддукт изофорондиамин и акрилонитрила, продаваемый под обозначением POLYCLEAR 136 (Hansen Group LLC).

Другие амины, которые могут быть использованы, представляют собой аддукты первичных полиаминов и моно- или полиэпоксидов; примером такого материала является аддукт изофорондиамин и материала CARDURA E10P (доступного в компании Hexion Speciality Chemicals, Inc.).

В определенных вариантах реализации аминовый компонент полимочевины и/или сама полимочевина по существу не содержат функциональности первичного амина (непрореагировавших первичных аминогрупп). «По существу отсутствие

функциональности первичного амина» и тому подобные термины обозначают то, что теоретически функциональность первичного амина отсутствует, но могут иметься некоторая функциональность первичного амина, присутствие которой является чисто случайным, то есть обусловленным примесями в аминах, которые в остальных
5 отношениях содержат функциональность вторичного амина, и/или следовая функциональность первичного амина, которая не вступила в реакцию.

В одном варианте реализации композиции покрытий настоящего изобретения могут включать смесь полимочевины и полиуретана. Поэтому в соответствии с
10 использованием в настоящем документе «полимочевина» включает как полимочевину, так и смеси полимочевины и полиуретана. Специалисты в соответствующей области техники должны понимать то, что в реакциях настоящего изобретения полиуретан может быть получен в качестве побочного продукта. В альтернативных вариантах реализации полиуретан может быть получен «по месту»,
15 и/или он может быть добавлен в реакционную смесь; не ограничивающим примером является NCO-функциональный форполимер, полученный в результате проведения реакции между полиолом и полиизоцианатом, как это описывается в настоящем документе. Один не ограничивающий пример полиуретана, полученного «по месту»,
20 может включать продукт реакции между полиизоцианатом и гидроксилфункциональным материалом. Не ограничивающие примеры подходящих для использования полиизоцианатов могут включать те из них, которые описываются в настоящем документе. Не ограничивающие примеры подходящего для использования гидроксилфункционального материала могут включать полиолы,
25 такие как те из них, которые описываются в настоящем документе. Еще один пример полиуретана, полученного «по месту», может включать продукт реакции между гидроксилфункциональным форполимером и изоцианатфункциональным материалом. Подходящие для использования примеры данных реагентов могут включать те из них,
30 которые описываются в настоящем документе.

Композиция полимочевинового покрытия настоящего изобретения может быть составлена и нанесена при использовании различных методик, известных на современном уровне техники. В соответствии с этим настоящее изобретение
35 дополнительно относится к способам нанесения покрытия на подложку, включающим нанесение любой из композиций покрытий, описанных в настоящем документе, по меньшей мере, на часть подложки. В одном варианте реализации могут быть использованы обычные методики распыления. В данном варианте реализации изоцианат и амин могут быть объединены таким образом, чтобы соотношение
40 эквивалентов изоцианатных групп и эквивалентов аминовых групп было бы большим, чем 1, и изоцианат и амин могли бы быть нанесены на подложку при объемном соотношении концентраций компонентов смеси 1:1; реакционная смесь может быть нанесена на подложку без нанесенного покрытия или с нанесенным
45 покрытием с образованием первого покрытия на подложке без нанесенного покрытия или последующего покрытия на подложке с нанесенным покрытием. При определении соотношения эквивалентов изоцианатных групп и эквивалентов реакционно-способных аминовых групп во внимание принимаются группы совокупного амина, то есть аминовые группы от амин/(мет)акрилатного отвердителя, а также любого
50 другого амина, использующегося в покрытии.

Необходимо понимать то, что настоящие композиции являются двухкомпонентными или «2-компонентными» композициями, где изоцианатсодержащий компонент и аминсодержащий компонент хранят отдельно

вплоть до момента, непосредственно предшествующего нанесению. Такие композиции будут восприниматься как отверждающиеся в комнатных условиях, хотя для ускорения конечного отверждения или улучшения свойств покрытия, таких как адгезия, могут быть использованы и нагретый воздух принудительной подачи или отверждение при нагревании. В одном варианте реализации при использовании двухкомпонентного смесительного устройства может быть получена распыляемая композиция покрытия. В данном варианте реализации изоцианат и амин добавляют в устройство для ударного смешения высокого давления. Изоцианат добавляют в «сторону А», а амин добавляют в «сторону В». Потоки сторон А и В ударяются друг о друга и непосредственно распыляются, по меньшей мере, на части подложки без нанесенного покрытия или с нанесенным покрытием. Изоцианат и амин вступают в реакцию с образованием композиции покрытия, которая отверждается при нанесении на подложку без нанесенного покрытия или с нанесенным покрытием. Перед нанесением сторона А и/или В также может быть нагрета до температуры 140°F (60,0°C). Нагревание может промотировать лучшее согласование вязкостей между двумя компонентами и, таким образом, лучшее перемешивание, но оно не является необходимым для проведения реакции отверждения.

Как представляется, соотношение эквивалентов изоцианатных групп и аминных групп может быть выбрано обеспечивающим регулирование скорости отверждения композиции покрытия настоящего изобретения. Как было установлено, преимущества по отверждению и адгезии могут появляться в результате нанесения покрытия при объемном соотношении 1:1, где соотношение эквивалентов изоцианатных групп и аминных групп (также известное под наименованием индекса реакции) является большим, чем один, таким как в диапазоне от 1,01 до 1,10:1 или от 1,03 до 1,10:1 или от 1,05 до 1,08:1 или от 1,01 до 1,4 к 1 или от 1,01 до 1,5 или более чем 1,3 к 1. Например, хорошая адгезия может быть получена при использовании данных соотношений поверх прозрачных покрытий, которые после отверждения характеризуются низкой поверхностной функциональностью, таких как карбаматмеламиновые, гидроксилмеламиновые, 2-компонентные уретановые и силансодержащие прозрачные покрытия. Термин «объемное соотношение 1:1» обозначает то, что объемное соотношение варьируется на величину, достигающую вплоть до 20% для каждого компонента, или вплоть до 10%, или вплоть до 5%.

В одном не ограничивающем варианте реализации может быть использовано коммерчески доступное смесительное устройство, коммерчески доступное под обозначением дозатора GUSMER VR-H-3000, оснащенного распылительным пистолетом GUSMER Model GX-7. В данном устройстве подаваемые под давлением потоки компонентов сторон А и В поступают из двух различных камер и соударяются или сталкиваются друг с другом с высокой скоростью, обеспечивая перемешивание двух компонентов и образование композиции покрытия, которая может быть нанесена на подложку без нанесенного покрытия или с нанесенным покрытием при использовании распыляющего пистолета. Перемешивающие усилия, воспринимаемые потоками компонентов, могут зависеть от объема каждого потока, поступающего в смесительную камеру в единицу времени, и от давления, при котором потоки компонентов поступают. Объемное соотношение 1:1 между изоцианатом и амином в единицу времени может выровнять данные усилия.

Еще одно подходящее для использования устройство для нанесения, известное в промышленности, включает аппликатор в виде «статической смесительной трубки». В данном устройстве каждый компонент, выбираемый из изоцианата и амина, хранят в

отдельной камере. При приложении давления каждый из компонентов переходит в смесительную трубку при объемном соотношении 1:1. Перемешивание компонентов осуществляется в результате наличия внутри трубки извилистой или спиральной траектории. Выходной конец трубки может обладать разбрызгивающей

5 способностью, подходящей для использования при распылительном нанесении реакционной смеси. В альтернативном варианте текучая реакционная смесь может быть нанесена на подложку в виде полоски. Аппликатор в виде статической смесительной трубки коммерчески доступен в компании Cammda Corporation.

10 Композиции полимочевинных покрытий настоящего изобретения могут быть нанесены на широкий ассортимент подложек. В соответствии с этим настоящее изобретение дополнительно относится к подложке с нанесенным покрытием из любой композиции, описанной в настоящем документе. Не ограничивающие примеры

15 подходящих для использования подложек могут включать нижеследующие, но не ограничиваются только этими: металл, природный и/или синтетический камень, керамика, стекло, кирпич, цемент, бетон, шлакобетон, древесина и ее композиты и ламинаты; строительный картон, сухая штукатурка, гипсокартон, цементно-

20 стружечная плита, пластик, бумага, ПВХ, пенополистирол, пластиковые композиты, акриловые композиты, пуленепробиваемые композиты, асфальт, стекловолокно, почва, гравий и тому подобное. Металлы могут включать нижеследующие, но не ограничиваются только этими: алюминий, холоднокатаная сталь, сталь,

25 электролитически оцинкованная в расплаве, сталь горячего цинкования, титан и сплавы; пластики могут включать нижеследующие, но не ограничиваются только этими: ТПО, листовой ламинированный компаунд, уретановый термопласт, полипропилен, поликарбонат, полиэтилен, полиамиды (найлон). Подложками могут являться загрунтованные металл и/или пластик; то есть на них наносят органический или неорганический слой. Кроме того, композиции покрытий настоящего изобретения

30 могут быть нанесены на упомянутые подложки, обеспечивая придание одного или нескольких из широкого ассортимента свойств, таких как нижеследующие, но не ограничивающихся только этими: коррозионная стойкость, стойкость к истиранию, ударопрочность, огне- и/или термостойкость, химическая стойкость, стойкость к воздействию УФ-излучения, структурная целостность, ослабление баллистического

35 удара, ослабление воздействия взрыва, звукопоглощение, декорирование и тому подобное. В не ограничивающих примерах композиции покрытий настоящего изобретения могут быть нанесены, по меньшей мере, на часть строительной конструкции или изделия промышленного производства, такого как нижеследующее,

40 но не ограничивающегося только этим: транспортное средство. «Транспортное средство» включает нижеследующее, но не ограничивается только этим: гражданские, коммерческие и военные наземные, водные и воздушные транспортные средства, например легковые автомобили, грузовые автомобили, суда, корабли, подводные лодки, самолеты, вертолеты, многоцелевые колесные автомобили повышенной

45 проходимости и танки. Изделие промышленного производства может представлять собой строительную конструкцию. «Строительная конструкция» включает нижеследующее, но не ограничивается только этим: по меньшей мере, часть конструкции, включающей жилые, коммерческие и военные конструкции, например

50 кровли, полы, опорные балки, стены и тому подобное. В соответствии с использованием в настоящем документе термин «подложка» может относиться к поверхности, либо внешней, либо внутренней, по меньшей мере, на части изделия промышленного производства или на самом изделии промышленного производства.

В одном варианте реализации подложкой является кузов грузового автомобиля.

В одном варианте реализации композиция полимочевинового покрытия настоящего изобретения может быть нанесена на несущую пленку. Несущая пленка может быть выбрана из широкого ассортимента таких материалов, известных на современном уровне техники. Не ограничивающие примеры подходящих для использования несущих пленок могут включать нижеследующие, но не ограничиваются только этими: термопластичные материалы, термоотверждающиеся материалы, металлические фольги, целлюлозная бумага, синтетические виды бумаги и их смеси. В соответствии с использованием в настоящем документе термин «термопластичный материал» относится к любому материалу, который способен размягчаться или плавиться при нагревании и затвердевать (отверждаться) снова при охлаждении. Не ограничивающие примеры подходящих для использования термопластичных материалов могут включать полиолефины, полиуретаны, сложные полиэфиры, полиамиды, полимочевины, акриловые смолы и их смеси. В соответствии с использованием в настоящем документе термин «термоотверждающийся материал» относится к любому материалу, который необратимо приобретает жесткость после нагревания и/или отверждения. Не ограничивающие примеры могут включать полимерные полиуретаны, полимерные сложные полиэфиры, полимерные полиамиды, полимерные полимочевины, полимерные поликарбонаты, акриловые полимеры, аминокласты, изоцианаты, эпоксины, их сополимеры и их смеси.

Как упоминалось ранее, в определенных вариантах реализации композиции полимочевиновых покрытий настоящего изобретения могут быть нанесены на обнаженную (например, не подвергнутую обработке, не имеющую нанесенного покрытия) подложку, подложку, подвергнутую предварительной обработке, и/или подложку с нанесенным покрытием, имеющую, по меньшей мере, одно другое нанесенное покрытие. В одном не ограничивающем варианте реализации композиции покрытий настоящего изобретения могут быть нанесены в виде части композита с многослойным покрытием. Первое покрытие, нанесенное на подложку, может быть выбрано из широкого ассортимента композиций покрытий, на современном уровне техники известных своей пригодностью для нанесения поверхностного покрытия на подложки. Не ограничивающие примеры могут включать нижеследующие, но не ограничиваются только этими: электроосаждаемые пленкообразующие композиции, грунтовочные композиции, композиции пигментированных или непигментированных монослойных покрытий, композиции пигментированных или непигментированных покрытий основы, композиции прозрачных покровных покрытий, композиции промышленных покрытий и тому подобное. В еще одном не ограничивающем варианте реализации композиции покрытий настоящего изобретения могут быть нанесены в виде части композита с многослойным покрытием, включающего подложку, подвергнутую предварительной обработке, и слои покрытий, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: электроосажденное покрытие, грунтовка, покрытие основы, прозрачное покрытие и их комбинации. В одном варианте реализации прозрачное покрытие имеет силанфункциональные группы либо до, либо после сшивания и отверждения.

В одном дополнительном варианте реализации композиции полимочевиновых покрытий настоящего изобретения могут быть использованы при нанесении двойного покрытия, что в результате приводит к получению текстурированной поверхности. Первое покрытие наносят на подложку без нанесенного покрытия или с нанесенным покрытием для получения гладкого слоя, по существу не дающего отлипа. Для

определения того, является ли слой по существу не дающим отлипа, используют «метод определения отсутствия отлипа». Метод определения отсутствия отлипа включает распыление композиции покрытия на нелипком слое пластика в виде одного покрытия до толщины в диапазоне от 10 до 15 миллов (254-381 микрон). По завершении распыления оператор, используя неплотно прилегающую одноразовую полихлорвиниловую перчатку, такую как та из них, которая коммерчески доступна как AMBIDEX Disposable Vinyl Glove в компании Marigold Industrial, Норкросс, Джорджия, осторожно дотрагивается до поверхности покрытия. К покрытию можно прикасаться более чем один раз, используя кончик другого пальца. Когда кончик пальца в перчатке больше уже не будет прилипать к поверхности слоя, или его больше уже не нужно будет от нее отрывать, то тогда о слое говорят то, что он по существу не дает отлипа. Время, начиная от завершения распыления и вплоть до того, как покрытие по существу не будет давать отлипа, называют временем высыхания до исчезновения отлипа. В одном не ограничивающем варианте реализации время высыхания до исчезновения отлипа и время отверждения можно регулировать в результате балансирования уровней содержания различных компонентов композиции, таком как при использовании соотношения между количествами первичного амина и вторичного амина.

После этого на слой первого покрытия может быть нанесено второе покрытие в качестве текстурирующего слоя или «опудривающего покрытия». Слой второго покрытия может быть нанесен при увеличенном расстоянии между устройством для нанесения/перемешивания и подложкой с нанесенным покрытием в целях получения дискретных капель композиции покрытия перед ее вхождением в контакт с подложкой с нанесенным покрытием и, таким образом, формирования контролируемой неоднородности у поверхности второго слоя. По существу не дающий отлипа слой первого покрытия является, по меньшей мере, частично стойким ко второму слою; то есть, по меньшей мере, частично стойким к коалесценции капель композиции покрытия, распыляемой на нем в качестве второго слоя или опудривающего покрытия, так что капли будут склеиваться, но не коалесцировать с предшествующим слоем (слоями), обеспечивая создание текстуры поверхности. Слой последнего покрытия обычно демонстрирует наличие более значительной текстуры поверхности в сопоставлении с текстурой слоев первого или предшествующего покрытия. Общая толщина слоев покрытия может находиться в диапазоне от 20 до 1000 миллов (508-25400 микронов) или от 40 до 150 миллов (1016-3810 микронов) или от 60 до 100 миллов (1524-2540 микронов) или от 500 до 750 миллов (12700-19050 миллов). В одном не ограничивающем варианте реализации первый слой может составлять основную долю совокупной толщины, а опудривающее покрытие может составлять 15-50 миллов (381-1270 микронов).

В различных вариантах реализации настоящего изобретения слой «первого» покрытия может включать один, два, три и более слоев; а слой «второго» покрытия может представлять собой один или несколько наносимых поверх последующих слоев. Например, могут быть нанесены четыре полимочевиновых слоя, при этом четвертый слой представляет собой опудривающее покрытие, и каждый слой имеет толщину в диапазоне от 15 до 25 миллов (381-635 микронов). Необходимо понимать то, что данные слои покрытий являются относительно «толстыми». Композиции покрытий настоящего изобретения также могут быть нанесены и в виде намного более тонких слоев, таких как в диапазоне от 0,1 до менее чем 15 миллов (от 2,54 до менее чем 381 микрон), таких как от 0,1 до 10, от 0,5 до 3 или от 1 до 2 миллов (от 2,54 до 254, от 12,7

до 76,2 или от 25,4 до 50,8 микрона). Такие слои могут быть использованы индивидуально или в сочетании с другими слоями покрытий, такими как любые из тех, которые известны на современном уровне техники или в противном случае описываются в настоящем документе. При нанесении с достаточной толщиной (например, в диапазоне от 10 до 1000 милов (254-25400 микронов), такой как от 100 до 200 милов (2540-5080 микронов) или 125 милов +/- 10 милов (3175 микронов +/- 254 микронов)) настоящий полимочевинный слой (слои) может обеспечить ослабление воздействия взрыва. «Ослабление воздействия взрыва» обозначает, например, защиту в случае взрыва или разрыва в непосредственной близости. Данная защита может включать, например, защиту конструкции или части конструкции, такой как строительная конструкция, транспортное средство, самолет, корабль/судно, контейнер для морских перевозок и тому подобное, от обвала и/или разрушения, защиту от разлетающихся осколков и обломков, создаваемых ударной волной, и тому подобного.

В альтернативных вариантах реализации слои покрытий могут содержать идентичные или различные композиции полимочевинных покрытий. Например, первый слой может представлять собой полимочевинную композицию, содержащую алифатические и/или ароматические аминовые компоненты и/или алифатический и/или ароматический полиизоцианат, а второй слой может содержать идентичную или отличную комбинацию алифатических и/или ароматических аминовых компонентов и/или алифатического и/или ароматического полиизоцианата. «Аминовый компонент» в данном контексте обозначает любой амин, использующийся в настоящих покрытиях. В одном дополнительном варианте реализации наружный слой покрытия может содержать композицию покрытия, которая обеспечивает достижение желательной долговечности. Желательная долговечность может зависеть от варианта использования композиции покрытия настоящего изобретения и/или подложки, на которую она может быть нанесена. В одном варианте реализации комбинация алифатического и/или ароматического амина и/или полиизоцианата может быть выбрана такой, чтобы композиция наружного слоя характеризовалась бы существенной долговечностью. Например, наружный слой покрытия может характеризоваться долговечностью в диапазоне от 1000 кДж до 6000 кДж или от 800 часов до 4000 часов при проведении испытания с использованием везерометра (Atlas Material Testing Solutions) в соответствии с методом SAE J1960. В данном варианте реализации первый слой может представлять собой полимочевинную композицию, содержащую полиизоцианат и амин, где, по меньшей мере, одно соединение, выбираемое из амина и/или полиизоцианата, может содержать ароматический фрагмент, а второй слой может представлять собой полимочевинную композицию, содержащую преимущественно алифатический амин и алифатический полиизоцианат, содержащие незначительную ароматичность или вообще ее не содержащие.

Композиции полимочевинных покрытий настоящего изобретения необязательно могут включать материалы, стандартные на современном уровне техники, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: наполнители, стекловолокно, стабилизаторы, загустители, наполнители, усилители адгезии, катализаторы, красители, антиоксиданты, УФ-поглощители, пространственно затрудненные аминовые светостабилизаторы, модификаторы реологии, добавки, повышающие текучесть, антистатики и другие модификаторы эксплуатационных характеристик или свойств, которые хорошо известны на современном уровне техники нанесения поверхностных покрытий, и их смеси. Например, настоящие покрытия могут дополнительно содержать огне- и/или термостойкий материал, такой как любые один

или несколько тех, которые описываются в заявке США №11/591312, во всей своей полноте посредством ссылки включенной в настоящий документ. Наполнители могут включать глину и/или диоксид кремния, а усилители адгезии могут включать аминокфункциональные материалы, аминосиланы и тому подобное; примеры наполнителей и усилителей адгезии дополнительно описываются в публикации США №2006/0046068, во всей своей полноте посредством ссылки, включенной в настоящий документ. Данные добавки могут быть объединены с изоцианатом, амин/(мет)акрилатным олигомерным продуктом реакции или с ними обоими. В определенных вариантах реализации покрытие может дополнительно содержать небольшие количества растворителя, а в определенных вариантах реализации покрытие может быть по существу не содержащим растворителя. «По существу отсутствие растворителя» обозначает то, что покрытие может содержать небольшое количество растворителя, такое как 5%, 2%, 1% и менее.

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «окрашивающее вещество» обозначает любое вещество, которое придает композиции окраску и/или другую непрозрачность и/или другой визуальный эффект. Окрашивающее вещество может быть добавлено в покрытие в любой подходящей для использования форме, такой как в виде дискретных частиц, дисперсий, растворов и/или хлопьев. В покрытиях настоящего изобретения могут быть использованы одно окрашивающее вещество или смесь двух и более окрашивающих веществ.

Примеры окрашивающих веществ включают пигменты, красители и краски, такие как те, которые используются в лакокрасочной промышленности и/или перечисляются Ассоциацией производителей сухих красок (АПСК), а также композиции, создающие специальный эффект. Окрашивающее вещество может включать, например, тонко измельченный твердый порошок, который является нерастворимым, но смачиваемым в условиях применения. Окрашивающее вещество может быть органическим или неорганическим и может быть агломерированным или неагломерированным. Окрашивающие вещества могут быть введены в покрытия в результате размалывания или простого перемешивания. Окрашивающие вещества могут быть введены в покрытие в результате размалывания при использовании связующего для помола, такого как акриловое связующее для помола, использование которого должно быть знакомо специалистам в соответствующей области техники. Связующее для помола также может содержать и (мет)акрирированный амин настоящего изобретения либо исключительно, либо в комбинации с любыми другими аминами и полиолами, описанными в настоящем документе.

Примеры пигментов и/или композиций пигментов включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: карбазолдиоксазиновый неочищенный пигмент, азо-, моноазо-, дисазопигменты, пигмент нафтол AS, пигменты солевого типа (краплаки), бензимидазолоновые, металлокомплексные, изоиндолиноновые, изоиндолиновые и полициклические фталоцианиновые, хинакридоновые, периленовые, периноновые, дикетопирролопирроловые, тиоиндиговые, антрахиноновые, индантроновые, антрапиримидиновые, флавантроновые, пирантроновые, антантроновые, диоксазиновые, триарилкарбониевые, хинофталоновые пигменты, дикетопирролопирроловый красный («DPPBO red»), диоксид титана, технический углерод, углеродное волокно, графит, другие проводящие пигменты и/или наполнители и их смеси. Термины «пигмент» и «окрашенный наполнитель» могут быть использованы взаимозаменяющим образом.

Примеры красителей включают нижеследующие, но не ограничиваются только

этими: те из них, которые содержат растворитель, такие как фталоцианиновый зеленый или синий, оксид железа, ванадат висмута, антрахинон, перилен, алюминий и хинакридон.

5 Примеры красок включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: пигменты, диспергированные в носителях на водной основе или носителях, смешиваемых с водой, таких как AQUA-CHEM 896, коммерчески доступный в компании Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS и MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS, коммерчески доступные в подразделении Accurate Dispersions division 10 компании Eastman Chemical, Inc.

Как упоминалось ранее, окрашивающее вещество может иметь форму дисперсии, включающей нижеследующее, но не ограничивающейся только этим: дисперсия наночастиц. Дисперсии наночастиц могут включать один или несколько типов высокодиспергированных наночастиц окрашивающих веществ и/или частиц 15 окрашивающих веществ, которые создают желательные видимую окраску и/или непрозрачность и/или визуальный эффект. Дисперсии наночастиц могут включать окрашивающие вещества, такие как пигменты или красители, имеющие размер частиц, меньший чем 150 нм, такой как меньший чем 70 нм, или меньший чем 30 нм.

20 Наночастицы могут быть получены в результате размалывания исходных органических или неорганических пигментов при помощи мелющих тел, имеющих размер частиц, меньший чем 0,5 мм. Примеры дисперсий наночастиц и способов их получения охарактеризованы в патенте США №6875800 B2, который посредством ссылки включается в настоящий документ. Дисперсии наночастиц также могут быть 25 получены и в результате кристаллизации, осаждения, газофазной конденсации и химического истирания (то есть неполного растворения). Для сведения к минимуму повторного агломерирования наночастиц в покрытии может быть использована дисперсия наночастиц с нанесенным покрытием из смолы. В соответствии с использованием в настоящем документе «дисперсия наночастиц с нанесенным 30 покрытием из смолы» обозначает непрерывную фазу, в которой диспергированы дискретные «композитные микрочастицы», которые включают наночастицу и покрытие из смолы на наночастице. Примеры дисперсий наночастиц с нанесенным покрытием из смолы и способов их получения охарактеризованы в заявке США 35 №10/876031, поданной 24 июня 2004 года, которая посредством ссылки включается в настоящий документ, и предварительной заявке США №60/482167, поданной 24 июня 2003 года, которая также посредством ссылки включается в настоящий документ.

Примеры композиций, создающих специальный эффект, которые могут быть 40 использованы в полимочевинном покрытии настоящего изобретения, включают пигменты и/или композиции, которые создают один или несколько зрительных эффектов, таких как отражение, перламутровый эффект, металлический блеск, фосфоресценция, флуоресценция, фотохромизм, фоточувствительность, термохромизм, гониохромизм и/или изменение окраски. Дополнительные композиции, создающие 45 специальный эффект, могут формировать и другие воспринимаемые свойства, такие как отражающая способность, непрозрачность или текстура. В одном не ограничивающем варианте реализации композиции, создающие специальный эффект, могут создавать цветовой сдвиг, такой что окраска покрытия будет изменяться при 50 рассмотрении покрытия под различными углами. Примеры композиций, создающих цветовой эффект, охарактеризованы в патенте США №6894086, посредством ссылки включенном в настоящий документ. Дополнительные композиции, создающие цветовой эффект, могут включать прозрачную слюду с нанесенным покрытием и/или

синтетическую слюду, диоксид кремния с нанесенным покрытием, оксид алюминия с нанесенным покрытием, прозрачный жидкокристаллический пигмент, жидкокристаллическое покрытие и/или любую композицию, где интерференция возникает в результате разницы показателей преломления внутри материала, а не вследствие разницы показателей преломления между поверхностью материала и воздухом.

В определенных не ограничивающих вариантах реализации в покрытии настоящего изобретения могут быть использованы фоточувствительная композиция и/или фотохромная композиция, которые обратимо изменяют свою окраску при воздействии одного или нескольких источников света. Фотохромная и/или фоточувствительная композиции могут быть активированы в результате воздействия излучения со специфической длиной волны. Когда композиция становится возбужденной, молекулярная структура изменяется, и измененная структура демонстрирует новую окраску, которая отличается от первоначальной окраски композиции. При устранении воздействия излучения фотохромная и/или фоточувствительная композиция может вернуться в состояние покоя, в котором первоначальная окраска композиции восстановится. В одном не ограничивающем варианте реализации фотохромная и/или фоточувствительная композиция в невозбужденном состоянии может быть бесцветной и демонстрирует окраску в возбужденном состоянии. Полное изменение окраски может происходить в течение промежутка времени продолжительностью от миллисекунд до нескольких минут, такой как от 20 секунд до 60 секунд. Примеры фотохромных и/или фоточувствительных композиций включают фотохромные красители.

В одном не ограничивающем варианте реализации фоточувствительная композиция и/или фотохромная композиция может ассоциироваться и/или, по меньшей мере, частично связываться в результате ковалентного связывания с полимером и/или полимерными материалами полимеризуемого компонента. В противоположность некоторым покрытиям, в которых фоточувствительная композиция может мигрировать из покрытия и кристаллизоваться в подложке, фоточувствительная композиция и/или фотохромная композиция, ассоциированные и/или, по меньшей мере, частично связанные с полимером и/или полимеризуемым компонентом в соответствии с одним не ограничивающим вариантом реализации настоящего изобретения, характеризуются минимальной степенью миграции из покрытия. Примеры фоточувствительных композиций и/или фотохромных композиций и способов их получения охарактеризованы в заявке США с регистрационным номером 10/892919, поданной 16 июля 2004 года и посредством ссылки, включенной в настоящий документ.

В общем случае окрашивающее вещество в композиции покрытия может присутствовать в любом количестве, достаточном для придания желательного свойства, визуального и/или цветового эффекта. Краситель может составлять от 0,1 до 65 мас.% от настоящих композиций, так как от 3 до 40 мас.% или от 5 до 35 мас.%, при этом мас.% получают при расчете на совокупную массу композиций. В определенных вариантах реализации мас.% пигмента может находиться в диапазоне от 0,1 до 1,0 мас.%.

В еще одном варианте реализации композиции полимочевинных покрытий настоящего изобретения при нанесении на подложку демонстрируют окраску, которая согласуется с окраской ассоциированной подложки. В соответствии с использованием в настоящем документе термин «согласуется» и тому подобные термины при

отнесении к согласованию окраски обозначают то, что окраска композиции покрытия настоящего изобретения по существу соответствует желательной окраске или окраске ассоциированной подложки. Например, если подложка для композиции полимочевинового покрытия будет представлять собой часть транспортного средства, такую как кузов грузового автомобиля, то тогда окраска покрытия по существу будет согласовываться с окраской ассоциированного кузова транспортного средства. Это можно наблюдать визуально или можно подтвердить при использовании спектроскопического оборудования.

Покрyтия настоящего изобретения могут представлять собой часть композита с многослойным покрытием, включающего подложку с различными слоями покрытий, такими как слой предварительной обработки, электроосажденное покрытие, грунтовка, покрытие основы и прозрачное покрытие. По меньшей мере, одно покрытие, выбираемое из покрытия основы и прозрачного покрытия, может содержать пигмент, и/или прозрачное покрытие может содержать усилитель адгезии, и любые из данных покрытий могут представлять собой покрытия, описанные в настоящем документе. Как представляется, добавление усилителя адгезии к прозрачному покрытию или на его поверхность может улучшить адгезию между прозрачным покрытием и композицией покрытия, нанесенной поверх, хотя изобретатели и не желают быть связанными каким-либо механизмом. В данном варианте реализации композиция покрытия настоящего изобретения может представлять собой продукт реакции между изоцианатом и акрилованным амином совместно с пигментной добавкой. Композиция покрытия настоящего изобретения, содержащая пигмент, может быть нанесена, по меньшей мере, на часть изделия или конструкции. Окраска изделия или конструкции с нанесенным покрытием может согласовываться с окраской ассоциированной подложки. «Ассоциированная подложка» может обозначать подложку, которая включает изделие или конструкцию, но не имеет нанесенного покрытия в виде композиции покрытия настоящего изобретения, или подложку, которая скрепляется, соединяется или находится в близком соседстве с изделием или конструкцией, но которая не имеет нанесенного покрытия в виде композиции покрытия настоящего изобретения.

В соответствии с использованием в настоящем документе, если только однозначно не будет указано другого, все числа, такие как те из них, которые выражают значения, диапазоны, количества или процентные содержания, могут восприниматься, как если бы им предшествовало слово «приблизительно» даже и в случае отсутствия однозначного приведения данного термина. Любой численный диапазон, приведенный в настоящем документе, предполагает включение всех поддиапазонов, попадающих в его пределы. Множественное число включает единственное число, и наоборот. Например, несмотря на описание в настоящем документе изобретения, в том числе формулы изобретения, в связи с «полимочевиной», «изоцианатом», «полиамином», «поли(мет)акрилатом», «моноамином», «моно(мет)акрилатом», «амин/(мет)акрилатным олигомерным продуктом реакции» и тому подобным могут быть использованы и смеси всех таких компонентов. Кроме того, в соответствии с использованием в настоящем документе термин «полимер» предполагает отнесение к форполимерам, олигомерам и как гомополимерам, так и сополимерам; приставка «поли» обозначает два и более.

ПРИМЕРЫ

Следующие далее примеры предполагают иллюстрирование изобретения и никоим образом не должны восприниматься в качестве ограничения изобретения. Как должны

понимать специалисты в соответствующей области техники, M_w обозначает среднюю молекулярную массу, M_w обозначает среднемассовую молекулярную массу, а M_n обозначает среднечисленную молекулярную массу.

Пример А

5 Олигомерный амин/акрилатный отвердитель получали из следующих ингредиентов:

Ингредиент	Масса в г
Загрузка 1	
Изофорондиамин	172,5
10 4,4'-диаминодигексилметан	71,0
2,6-трет-бутил-п-крезол	0,5
Загрузка 2	
1,6-гександиолдиакрилат	152,6
Загрузка 3	
15 Бутилакрилат	167,6

Загрузку 1 добавляли в подходящий для использования реактор, снабженный подвесной мешалкой, термопарой, холодильником и впускным отверстием для N_2 . Загрузку размещали в атмосфере N_2 . Начиная с температуры $22^\circ C$, в течение периода 20 времени продолжительностью в 35 минут в реактор добавляли загрузку 2. Во время добавления наблюдали слабое тепловыделение. Во время добавления при температуре $32^\circ C$ на 9 минут для колбы использовали баню со льдом. По завершении добавления температура реакционной смеси составляла $28^\circ C$. Содержимое реактора 25 нагревали до $60^\circ C$ при помощи внешнего источника тепла и выдерживали при данной температуре в течение 8,25 часа. Рассмотрение инфракрасного спектра реакционной смеси выявило расхождение 1,6-гександиолдиакрилата (пики с максимумами в областях $1621, 1635 \text{ см}^{-1}$). Температуру реакционной смеси увеличивали до $70^\circ C$ и в течение 35 минут к реакционной смеси добавляли загрузку 3. По завершении данного 30 добавления температура реакционной смеси составляла $70^\circ C$; температуру реакционной смеси увеличивали до $80^\circ C$ и выдерживали в течение 4,6 часа. Рассмотрение инфракрасного спектра на данный момент времени выявило расхождение бутилакрилата. Как было установлено, получающийся в результате 35 материал характеризовался измеримым уровнем содержания твердого вещества ($110^\circ C$, 1 час) 99,0 процента, вязкостью Z в шкале Гарднера-Холта, плотностью 8,38 фунт/галлон ($1,004 \text{ кг/дм}^3$), уровнем содержания совокупного амина 4,758 мэкв./г, уровнем содержания остаточного первичного амина 0,243 мэкв./г, уровнем содержания вторичного амина 4,437 мэкв./г, уровнем содержания третичного 40 амина 0,078 мэкв./г и значением M_w 1657 и значением M_n 544 согласно определению по методу гелепроникающей хроматографии по отношению к полистирольному стандарту.

Пример В

45 Олигомерный амин/акрилатный отвердитель получали из следующих ингредиентов:

Ингредиент	Масса в г
Загрузка 1	
Изофорондиамин	191,7
4,4'-диаминодигексилметан	78,9
50 2,6-трет-бутил-п-крезол	0,6
Загрузка 2	
Триметилпропантриакрилат	98,7
Загрузка 3	

Загрузку 1 добавляли в подходящий для использования реактор, снабженный подвесной мешалкой, термопарой, холодильником и впускным отверстием для N₂.
 5 Загрузку размещали в атмосфере N₂. Начиная с температуры 25°C, в течение периода времени продолжительностью в 40 минут в реактор добавляли загрузку 2. Во время добавления наблюдали слабое тепловыделение. Во время добавления при температуре 32°C на 10 минут для колбы использовали баню со льдом. По
 10 завершении добавления температура реакционной смеси составляла 30°C. Содержимое реактора нагревали до 60°C при помощи внешнего источника тепла и выдерживали в течение 6,6 часа. Рассмотрение инфракрасного спектра реакционной смеси выявило расхождение триметилпропантриакрилата (пики с максимумами в областях 1621, 1635 см⁻¹). Температуру реакционной смеси увеличивали до 70°C и в течение 40 минут
 15 к реакционной смеси добавляли загрузку 3. По завершении данного добавления температура реакционной смеси составляла 71°C; температуру реакционной смеси увеличивали до 80°C и выдерживали в течение 7,5 часа. Рассмотрение инфракрасного спектра на данный момент времени выявило расхождение бутилакрилата. Как было
 20 установлено, получающийся в результате материал характеризовался измеримым уровнем содержания твердого вещества (110°C, 1 час) 98,5 процента, плотностью 8,37 фунт/галлон (1,003 кг/дм³), вязкостью Z4 в шкале Гарднера-Холта, уровнем содержания совокупного амина 4,602 мэkv./г, уровнем содержания остаточного первичного амина 0,137 мэkv./г, уровнем содержания вторичного амина 4,366 мэkv./г,
 25 уровнем содержания третичного амина 0,099 мэkv./г и значением M_w 621 и значением M_n 401 согласно определению по методу гелепроникающей хроматографии по отношению к полистирольному стандарту.

Пример С

30 Акрилат/аспарагинатный аминовый отвердитель получали из следующих ингредиентов:

Ингредиент	Масса в г
Загрузка 1	
35 Изофорондиамин	2982,0
2,6-ди-трет-бутил-п-крезол	3,5
Загрузка 2	
Дибутилмалеат	1995,0
Загрузка 3	
2,6-ди-трет-бутил-п-крезол	3,5
40 Загрузка 4	
Бутилакрилат	3270,4

Загрузку 1 добавляли в подходящую для использования колбу, снабженную подвесной мешалкой, термопарой, холодильником и впускным отверстием для N₂.
 45 Загрузку размещали в атмосфере N₂. Начиная с температуры 21°C, в течение периода времени продолжительностью в 5,75 часа в колбу добавляли загрузку 2. Во время добавления наблюдали слабое тепловыделение. Во время добавления данной загрузки наблюдали максимальную температуру 35°C. По завершении загрузки температура
 50 реакционной смеси составляла 33°C. Реакционную смесь нагревали до температуры 35-37°C при помощи внешнего источника тепла и выдерживали при данной температуре в течение 3 часов. Рассмотрение инфракрасного спектра реакционной смеси выявило расхождение дибутилмалеата (исчезновение пика с максимумом в области 1646 см⁻¹).

В реактор добавляли загрузку 3 и реакционную смесь нагревали до 43°C. В течение 3,6 часа к реакционной смеси добавляли загрузку 4; наблюдали слабое тепловыделение. Диапазон температур реакционной смеси в ходе загрузки 4 находился в пределах от 43 до 50°C; по завершении загрузки 4 температура составляла 45°C. После этого

5 температуру реакционной смеси увеличивали до 50°C и выдерживали в течение 3 часов. Рассмотрение инфракрасного спектра реакционной смеси выявило присутствие непрореагировавшего акрилата (пики с максимумами в областях 1621, 1635 см⁻¹). Температуру реакционной смеси увеличивали до 70°C и выдерживали в течение 10,9

10 часа. Рассмотрение инфракрасного спектра реакционной смеси выявило невозможность установления присутствия пиков, приписываемых акрилату, на фоне шума базовой линии; на данный момент времени реакция считалась завершённой. Как было установлено, получающийся в результате материал характеризовался

15 измеримым уровнем содержания твердого вещества (110°C, 1 час) 98,9 процента, вязкостью D в шкале Гарднера-Холта, плотностью 8,17 фунт/галлон (0,979 кг/дм³), уровнем содержания совокупного амина 4,21 мэkv./г, уровнем содержания остаточного первичного амина 0,230 мэkv./г, уровнем содержания вторичного амина 3,985 мэkv./г, уровнем содержания третичного амина 0,000 мэkv./г и

20 значением M_w 450 и значением M_n 406 согласно определению по методу гельпроникающей хроматографии по отношению к полистирольному стандарту.

Пример D

Смесь уретанакрилат/акрилат получали из следующих ингредиентов:

Ингредиент	Масса в г
Загрузка 1	
DESMODUR W ¹	529,2
Дилауринат дибутилолова	0,8
2,6-ди-трет-бутил-п-крезол	2,7
30 Загрузка 2	
Гидроксипропилакрилат	551,5
Загрузка 3	
Гидроксипропилакрилат	30,5
Загрузка 4	
35 1,6-гександиолдиакрилат	721,3

¹ Метиленбис(4-циклогексилизоцианат), доступный в компании Bayer Corporation

Загрузку 1 добавляли в подходящий для использования реактор, снабженный

40 подвесной мешалкой, термопарой, холодильником и впускным отверстием для воздуха. Загрузку размещали в атмосфере воздуха. Начиная с температуры 72°C, в течение периода времени продолжительностью в 1,4 часа в диапазоне температур от 69 до 80°C в реактор добавляли загрузку 2. Реакционную смесь в течение

45 приблизительно 6 часов выдерживали при данной температуре. Инфракрасный спектр реакционной смеси выявил присутствие изоцианата. В течение последующих 5,3 часа к реакционной смеси тремя порциями добавляли загрузку 3, и температура постепенно

увеличивалась до 90°C. Реакционную смесь выдерживали при 90°C в течение еще 6,9 часа. На данный момент времени инфракрасный спектр реакционной смеси выявил

50 расходование изоцианата, и к реакционной смеси добавляли загрузку 3. Как было установлено, получающаяся в результате смесь характеризовалась вязкостью W- в шкале Гарднера-Холта. Как было установлено перед добавлением загрузки 3, материал характеризовался значением M_w 656 и значением M_n 589 согласно определению по методу гельпроникающей хроматографии по отношению к

полистирольному стандарту.

Пример Е

Олигомерный амин/акрилатный отвердитель получали из следующих ингредиентов:

Ингредиент	Масса в г
Загрузка 1	
Смесь уретанакрилат/акрилат из примера D	415,5
2,6-ди-трет-бутил-п-крезол	0,7
Загрузка 2	
Изофорондиамин	78,6
4,4'-диаминодициклогексилметан	32,4
Загрузка 3	
Циклогексиламин	125,4
Загрузка 4	
Акрилат/аспарагинатный аминовый отвердитель из примера С	649,3

Загрузку 1 добавляли в подходящий для использования реактор, снабженный подвесной мешалкой, термопарой, холодильником и барботером воздуха. Начиная с температуры 60°C, в течение периода времени продолжительностью в 13 минут в реактор добавляли загрузку 2. Во время добавления наблюдали слабое тепловыделение. По завершении добавления температура реакционной смеси составляла 65°C. Содержимое реактора в течение 2,9 часа выдерживали при температуре 59-64°C. В течение данного времени приблизительно ежечасно отбирали образцы реакционной смеси для проведения анализа по методу инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. О завершении первой стадии реакции судили по отсутствию наблюдаемого дальнейшего изменения в спектре оптической плотности с максимумами в областях приблизительно 1621 и 1635 см⁻¹. При температуре 63°C к реакционной смеси в течение 8 минут добавляли загрузку 3. По завершении данного добавления температуру увеличивали до 70°C и выдерживали в течение 2,8 часа, после этого увеличивали до 78-84°C и выдерживали в течение 3,25 часа. Рассмотрение инфракрасного спектра реакционной смеси выявило расхождение акрилата (пики с максимумами в областях 1621, 1635 см⁻¹). После этого к реакционной смеси добавляли загрузку 4. Как было установлено, получающийся в результате материал характеризовался измеримым уровнем содержания твердого вещества (110°C, 1 час) 97,7 процента, плотностью 8,53 фунт/галлон (1,022 кг/дм³), вязкостью Z4 в шкале Гарднера-Холта, уровнем содержания совокупного амина 3,919 мэкв./г, уровнем содержания остаточного первичного амина 0,012 мэкв./г, уровнем содержания вторичного амина 3,907 мэкв./г и уровнем содержания третичного амина 0,000 мэкв./г. Как было установлено перед добавлением загрузки 4, получающийся в результате продукт характеризовался значением M_w 1421 и значением M_n 591 согласно определению по методу гелепроникающей хроматографии по отношению к полистирольному стандарту.

Пример F

Аминовый отвердитель, модифицированный акрилатом, получали из следующих ингредиентов:

Ингредиент	Масса в г
Загрузка 1	
JEFFAMINE D2000 ²	3490,5
2,6-ди-трет-бутил-п-крезол	7,77
Дилауринат дибутилолова	19,4

Загрузка 2

Бутилакрилат

437,9

² Полиоксикалкендиамин, имеющий ММ, равную приблизительно 2000, и доступный в компании Huntsman Corporation.

5 Загрузку 1 добавляли в подходящую для использования колбу, снабженную
 подвесной мешалкой, термопарой, холодильником и впускным отверстием для
 воздуха. Загрузку размещали в атмосфере воздуха. Начиная с температуры 22°C, в
 течение периода времени продолжительностью в 18 минут в колбу добавляли
 10 загрузку 2. Какого-либо тепловыделения не наблюдали. Температуру реакционной
 смеси увеличивали до 70°C и выдерживали в течение 2,9 часа. Рассмотрение
 инфракрасного спектра реакционной смеси выявило присутствие
 непрореагировавшего акрилата (пики с максимумами в областях 1621, 1635 см⁻¹).
 Температуру реакционной смеси увеличивали до 90°C и выдерживали в течение 8,8
 15 часа. На данный момент времени инфракрасный спектр смеси выявил расходование
 акрилата. Как было установлено, получающийся в результате материал
 характеризовался измеримым уровнем содержания твердого вещества (110°C, 1 час)
 95,4 процента, вязкостью G- в шкале Гарднера-Холта, уровнем содержания
 совокупного амина 0,884 мэkv./г, уровнем содержания первичного амина 0,155 мэkv./г,
 20 уровнем содержания вторичного амина 0,702 мэkv./г, уровнем содержания третичного
 амина 0,022 мэkv./г, значением M_w 2180, значением M_n 769 и значением M_z 2993
 согласно определению по методу гельпроникающей хроматографии по отношению к
 полистирольному стандарту.

25 Пример G

Аминовый отвердитель, модифицированный аспарагинатом и имеющий вторичную
 неаспарагинатную аминогруппу, получали из следующих ингредиентов:

Ингредиент	Масса в г
30 Загрузка 1	
Дипропилентриамин	2292,5
2,6-ди-трет-бутил-п-крезол	10,5
Загрузка 2	
Диэтилмалеат	5779,2

35 Загрузку 1 добавляли в подходящую для использования колбу, снабженную
 подвесной мешалкой, термопарой, холодильником и впускным отверстием для N₂.
 Загрузку размещали в атмосфере N₂. Начиная с температуры 22°C, в течение периода
 времени продолжительностью в 6 часов в колбу добавляли загрузку 2. Во время
 40 добавления наблюдали тепловыделение. Во время добавления данной загрузки
 наблюдали максимальную температуру 49°C. При температуре 48°C (3,75 часа
 проведения загрузки) для реактора проводили охлаждение в форме потока воздуха.
 При температуре 49°C (4,5 часа проведения загрузки) для реактора использовали
 баню со льдом. По завершении загрузки температура реакционной смеси составляла
 45 41°C. Реакционную смесь нагревали до температуры 50°C при помощи внешнего
 источника тепла и выдерживали при данной температуре в течение 3,6 часа.
 Рассмотрение инфракрасного спектра реакционной смеси выявило расходование
 дибутилмалеата (исчезновение пика с максимумом в области 1646 см⁻¹). Как было
 50 установлено, получающийся в результате материал характеризовался измеримым
 уровнем содержания твердого вещества (110°C, 1 час) 97,4 процента, вязкостью E
 в шкале Гарднера-Холта, плотностью 8,93 фунт/галлон (1,070 кг/дм³), уровнем
 содержания совокупного амина 6,303 мэkv./г, уровнем содержания остаточного

первичного амина 0,298 мэкв./г, уровнем содержания вторичного амина 6,011 мэкв./г, уровнем содержания третичного амина 0,044 мэкв./г и значением M_w 248 и значением M_n 178 согласно определению по методу гелепроникающей хроматографии по отношению к полистирольному стандарту.

Пример Н

Олигомерный амин/акрилатный отвердитель получали из следующих ингредиентов:

Ингредиент	Масса в частях
Загрузка 1	
3,3'-диметил-4,4'-диаминодициклогексилметан	56,2
1,6-гександиолдиакрилат	21,4
Метилакрилат	22,4
4-метоксифенол	0,024

Загрузку 1 добавляли в 4-горлую колбу надлежащего размера, снабженную приводимой в движение двигателем перемешивающей лопастью из нержавеющей стали, холодильником водяного охлаждения и колбонагревателем с термометром, присоединенным через управляющее устройство с температурной обратной связью. Содержимое колбы нагревали до 71-75°C, выдерживали вплоть до достижения уровня содержания остаточного метилакрилата 0,40 процента согласно определению по методу ВЭЖХ.

Пример 1

Изоцианатфункциональную рецептуру стороны «А» получали из следующих ингредиентов:

Ингредиенты	% (мас.)
TERATHANE 650 ³	21,0
1,2-бутандиол	1,2
Неопентилгликоль	1,2
Изофорондиизоцианат	27,1
DESMODUR N 3400 ⁴	49,4

³ Политетраметилэфиригликоль на основе простого эфира, доступный в компании Invista

⁴ Алифатическая полиизоцианатная смола на основе гексаметилендиизоцианата, доступная в компании Bayer Corporation.

В подходящий для использования реактор в атмосфере азота загружали Terathane 650, неопентилгликоль, 1,2-бутандиол и каталитическое количество дилаурината дибутиллолова (0,013% (мас.) при расчете на массу трех гликолей). В течение 105 минут в диапазоне температур 36-37°C в реактор добавляли изофорондиизоцианат. В течение периода времени продолжительностью в 50 минут температуру смеси увеличивали до 52°C. В течение периода времени продолжительностью в 60 минут температура увеличивалась до максимального значения 125°C. Как было установлено, по истечении еще 60 минут эквивалентная масса получающегося в результате форполимера соответствовала пределам, задаваемым техническими условиями. Получающийся в результате форполимер охлаждали до 71°C и выливали в 87,9% реагента Desmodur N3400 и перемешивали в течение 30 минут. Оставшийся реагент Desmodur N 3400 добавляли для доведения эквивалентной массы конечного изоцианата до 264,9.

Примеры 2-4

Пигментные помолы получали в соответствии с рецептурами из таблицы 1:

Таблица 1

Ингредиент	Пример 2	Пример 3	Пример 4
JEFFAMINE T3000 ⁵			150,1
JEFFAMINE D2000	303,0		
Олигомерный амин/акриловый отвердитель из примера В		156,6	
Аддукт JEFFAMINE D2000/бутилакрилат из примера F		166,9	
Акрилат/аспарагинатный аминовый отвердитель из примера С	335,5	313,0	218,6
JEFFLINK 754 ⁶	200,2		
DESMOPHEN NH 1420 ⁷		104,3	
CLEARLINK 1000 ⁸			190,8
TINUVIN 292 ⁹	10,8	10,4	7,1
VULCAN XC72 ¹⁰	13,0	12,5	8,6
BENTONE 34 ¹¹	37,5	36,2	24,8
<p>⁵ Полиоксикалентриамин, имеющий ММ, равную приблизительно 3000, и доступный в компании Huntsman Corporation.</p> <p>⁶ Алифатический вторичный амин, доступный в компании Huntsman Corporation.</p> <p>⁷ Амин на основе сложного эфира аспарагиновой кислоты, доступный в компании Bayer Corporation.</p> <p>⁸ Алифатический вторичный амин, доступный в компании Dorf-Ketal Chemicals, LLC.</p> <p>⁹ Пространственно затрудненный аминовый светостабилизатор, доступный в компании Ciba Speciality Chemicals Corporation.</p> <p>¹⁰ Пигмент на основе технического углерода, доступный в компании Cabot Corporation.</p> <p>¹¹ Реологическая добавка на основе органоглины, доступная в компании Elementis Specialities, Inc.</p>			

В каждом примере ингредиенты объединяли и загружали в бисерную мельницу Model M250 (Eiger Machinery, Inc.), содержащую 188 мл гранул ZirconoX с размером 1,0 мм (Jyoti Ceramic Industries Pvt. Ltd.), и размалывали при скорости вращения мельницы 3500 об./мин. О завершении размалывания судили по достижению размера частиц 7,5 по Хегману, определяя степень дисперсности при помощи гриндометра.

Пример 5-7

Были получены следующие рецептуры стороны «В», которые продемонстрированы в таблице 2:

Таблица 2			
Ингредиент	Пример 5	Пример 6	Пример 7
Пигментный помол из примера 2	232,9		
Пигментный помол из примера 3		115,01	
Пигментный помол из примера 4			167,9
Jeffamine D2000	3,02		
Олигомерный амин/акрилатный отвердитель из примера А	42,0		
Олигомерный амин/акрилатный отвердитель из примера В		22,50	
Акрилат/аспарагинатный аминовый отвердитель из примера С		0,87	10,6
Олигомерный амин/акрилатный отвердитель из примера Е			20,0
Амин/аспарагинат из примера G		10,5	
Дилауринат дибутилолова	2,10	1,13	1,50

Рецептуры стороны В из вышеприведенной таблицы 2 и рецептуру стороны А из примера 1 загружали в отдельные канистры и перед распылением в течение 4-6 часов нагревали в печи до 140°F (60,0°C) (примеры 5 и 6) и 160°F (71,1°C) (пример 7). Композиции полимочевинных покрытий получали в устройстве аппликатора в виде статической смесительной трубки, доступном в компании Cammda Corporation, в результате перемешивания компонентов стороны А с каждым из компонентов

стороны В при объемном соотношении 1: 1. В примерах 5 и 6 композиции покрытий наносили на панели из холоднокатаной стали с нанесенными покрытиями в виде электроосажденной грунтовки и эпоксикислотного прозрачного покрытия (APR 26241, доступность в компании ACT Laboratories, Inc.). В примере 7 покрытия наносили на 5 стальные панели с нанесенным прозрачным покрытием DuPont GEN V. Времена высыхания до исчезновения отлипа для покрытий определяли, проводя периодические соприкосновения с панелью рукой в перчатке, как это описывалось ранее, и вынося суждение об отсутствии отлипа тогда, когда перчатка больше уже не прилипала к 10 покрытиям.

Значения твердости определяли в результате загрузки компонентов сторон А и В в двухцилиндровый шприц, снабженный статической смесительной трубкой и «Пневматическим аппликатором», (PC Cox Limited) и нагнетания компонентов при соотношении 1:1 в форму для получения круглой «шайбы» с диаметром, равным 15 приблизительно 6 см, и толщиной 0,2 см. Твердость шайбы из полимочевинового покрытия при комнатной температуре измеряли по истечении 1 суток после нанесения в шкале по Shore D при помощи прибора Model 212 Pencil Style Digital Durometer (Pacific Transducer Corp.). После этого шайбы на 1 сутки размещали в «горячем помещении» при 140°F (60,0°C) и измеряли твердость по Shore D для покрытия при 20 нахождении шайбы в горячем помещении во избежание охлаждения. Шайбы извлекали из горячего помещения в среду при комнатной температуре и по истечении 1 суток еще раз измеряли твердость при комнатной температуре.

Соотношение эквивалентов изоцианата и амина рассчитали равным 25 приблизительно 1,12 для полимочевиновой рецептуры, содержащей компонент стороны В из примера 5, 1,11 для полимочевиновой рецептуры, содержащей компонент стороны В из примера 6, и 1,11 для полимочевиновой рецептуры, содержащей сторону В из примера 7.

30 Таблица 3 демонстрирует результаты по характеристикам для получающихся в результате покрытий:

Таблица 3			
	Пример 5	Пример 6	Пример 7
35 Время высыхания до исчезновения отлипа (сек)	19	17	12
Твердость (по Shore D), измеренная при комнатной температуре по истечении 1 суток после отверждения	62	67	69
Твердость (по Shore D) по истечении 1 суток при 140°F (60,0°C)	34	33	30
40 Твердость (по Shore D) по истечении 1 суток при комнатной температуре по истечении 1 суток при 140°F (60,0°C)	65	74	70

Несмотря на приведенное ранее для целей иллюстрирования описание конкретных вариантов реализации данного изобретения специалисту в соответствующей области техники должно быть очевидно то, что без отклонения от изобретения, определенного 45 в прилагаемой формуле изобретения, могут быть осуществлены и многочисленные вариации деталей настоящего изобретения.

Формула изобретения

50 1. Композиция покрытия, содержащая полимочевину, полученную из реакционной смеси, содержащей:

- а) первый компонент, содержащий изоцианат; и
- б) второй компонент, содержащий амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт

реакции между полиамином, поли(мет)акрилатом и моно(мет)акрилатом или моноамином.

2. Композиция покрытия по п.1, в которой отношение эквивалентов изоцианатных и аминовых групп больше 1, предпочтительно находится в диапазоне от 1,01 до 1,15:1,0, более предпочтительно находится в диапазоне от 1,01 до 1,5:1,0, и изоцианат и амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт реакции наносят на подложку при объемном соотношении концентраций компонентов смеси 1:1.

3. Композиция покрытия по п.1 или 2, в которой изоцианат включает изоцианатный форполимер.

4. Композиция покрытия по п.1, в которой полиамин включает изофорондиамин.

5. Композиция покрытия по п.1, в которой полиамин включает 4,4'-диаминодициклогексилметан.

6. Композиция покрытия по п.1, в которой полиамин включает 3,3'-диметил-4,4'-диаминодициклогексилметан.

7. Композиция покрытия по п.1, в которой амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт реакции включает моно(мет)акрилат, а моно(мет)акрилат включает метилакрилат, метилметакрилат, этилакрилат и/или бутилакрилат.

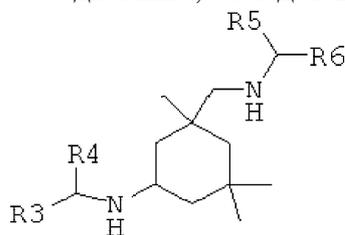
8. Композиция покрытия по п.1, в которой поли(мет)акрилат включает 1,6-гександиолдиакрилат и/или триметилпропантриакрилат.

9. Композиция покрытия по п.1, которая дополнительно содержит один или несколько дополнительных аминов.

10. Композиция покрытия по п.9, в которой один или несколько дополнительных аминов включают продукт реакции между (мет)акрилатом, диалкилмалеатом и/или диалкилфумаратом и амином.

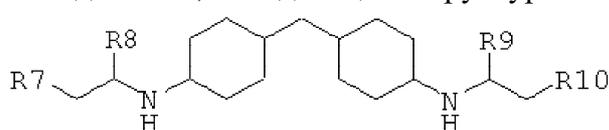
11. Композиция покрытия по п.9, в которой один или несколько дополнительных аминов включают одно или несколько соединений, выбранных из

a. диамина, обладающего структурой



где R3-R6 независимо представляют собой C1-C10 алкил;

b. диамина, обладающего структурой



где R7-R10 независимо представляют собой C1-C10 алкил;

c. полиоксиалкилендиамина и/или полиоксиалкилентриамин, имеющих первичные и/или вторичные аминогруппы;

d. диамина, содержащего функциональность сложного эфира аспарагиновой кислоты и не содержащего какой-либо другой функциональной группы, которая была бы реакционноспособной по отношению к изоцианату;

e. продукта реакции между триамином и диэтилмалеатом и/или дибутилмалеатом; и/или

f. продукта реакции между полиамином и моно- или полиэпоксидом.

12. Композиция покрытия по п.1, которая содержит два или более амин/(мет)акрилатных олигомерных продукта реакции, где в каждом продукте реакции (мет)акрилат ((мет)акрилаты) и амин (амины) могут быть идентичными или отличными.

5 13. Композиция покрытия по п.1, в которой амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт реакции включает полиамин, поли(мет)акрилат и моно(мет)акрилат.

14. Композиция покрытия по п.13, в которой полиамин включает изофорондиамин, поли(мет)акрилат включает гександиолдиакрилат, а моно(мет)акрилат включает

10 бутилакрилат.
15. Композиция покрытия по п.13, в которой поли(мет)акрилат включает три(мет)акрилат.

16. Композиция покрытия по п.1, в которой амин/(мет)акрилатный олигомерный продукт реакции включает полиамин, поли(мет)акрилат и моноамин.

15 17. Композиция покрытия по п.16, в которой полиамин включает изофорондиамин и 4,4'-диаминодициклогексилметан, поли(мет)акрилат включает 1,6-гександиолдиакрилат и аддукт гидроксипропилакрилата и метиленбис(4-циклогексизоцианата), а моноамин включает циклогексиламин.

18. Композиция покрытия по п.1, которая имеет индекс реакции от 1,01 до 1,5:1.

20 19. Композиция покрытия по п.1, в которой изоцианат представляет собой свободный изоцианат.

20. Способ нанесения покрытия на подложку, включающий нанесение по меньшей мере на часть подложки композиции покрытия по любому одному из пп.1-19.

25 21. Способ по п.20, в котором перед нанесением на подложку первый и/или второй компоненты композиции покрытия нагревают.

22. Подложка с нанесенным, по меньшей мере, частично покрытием из композиции по любому одному из пп.1-19.

30 23. Подложка по п.22, которая представляет собой по меньшей мере часть транспортного средства.

24. Подложка по п.23, которая представляет собой кузов грузового автомобиля.

25. Подложка по п.22, которая представляет собой по меньшей мере часть строительной конструкции.

35 26. Подложка по п.24, в которой перед нанесением полимочевины на кузов грузового автомобиля по меньшей мере частично наносят покрытие в виде прозрачного покрытия, характеризующегося после отверждения низкой поверхностной функциональностью.