



(51) МПК  
*C08G 18/10* (2006.01)  
*C08G 18/22* (2006.01)  
*C08G 18/38* (2006.01)  
*C08G 18/40* (2006.01)  
*C09D 175/04* (2006.01)  
*C08G 18/24* (2006.01)  
*C08G 18/62* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2014139431, 04.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
04.03.2013Дата регистрации:  
11.10.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
07.03.2012 EP 12158432.0;  
08.03.2012 US 61/608,251

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2016 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 11.10.2017 Бюл. № 29

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 07.10.2014(86) Заявка РСТ:  
EP 2013/054235 (04.03.2013)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2013/131835 (12.09.2013)Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

СХЕРЕР Тако (NL),  
ВАН БЕЛЕН Николас Якоб (NL),  
ВАН ДЭР ПЮТТЭН Антониус Йозефус  
(NL),  
ВАН АДРИХЕМ Арнольдус Адрианус  
Йозеф Мария (NL),  
БРЭЙН Дэвид Элиас (NL),  
ГАЛЬЯРДО Марселла (NL)

(73) Патентообладатель(и):

АКЦО НОБЕЛЬ КОАТИНГС  
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 2010046333 A1, 29.04.2010. US  
20090142600 A1, 04.06.2009. RU 2410398 C2,  
27.01.2011. RU 2260611 C2, 20.09.2005. EP  
454219 A, 30.10.1991.**(54) НЕВОДНАЯ ЖИДКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к неводной жидкой композиции для нанесения покрытия, способу ее получения, а также к способу получения покрытия. Указанная композиция содержит а) полиол, б) полиизоцианатный отвердитель, с) одно или несколько тиолсодержащих соединений, d) металлосодержащий катализатор отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп, e) основание, имеющее величину рКа по меньшей мере 7 и не взаимодействующее с изоцианатными группами со снижением основности и f) одно или несколько содержащих кислотные группы

соединений. Количество тиолсодержащих соединений таково, что обеспечивает молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержащего катализатора отверждения 1 или выше. Содержание групп основания в молярном количестве меньше, чем молярное количество тиольных групп. Молярное отношение кислотных групп и групп основания составляет 1:1 или выше. Покрытия, полученные с использованием данной композиции, обладают хорошим балансом свойств, таких как хорошая жесткость, отличный внешний вид пленки, долговечность и сопротивление воздействию условий окружающей среды, отверждаются при

температуре окружающей среды или низкой температуре нагрева без использования оборудования по генерированию ультрафиолетового света. Композиция подходит

для получения составов с низким содержанием летучих органических соединений и длительно сохраняет работоспособность после смешения компонентов. 5 н. и 5 з.п. ф-лы, 1 табл., 3 пр.

R U 2 6 3 2 8 7 1 C 2

R U 2 6 3 2 8 7 1 C 2



(51) Int. Cl.  
*C08G 18/10* (2006.01)  
*C08G 18/22* (2006.01)  
*C08G 18/38* (2006.01)  
*C08G 18/40* (2006.01)  
*C09D 175/04* (2006.01)  
*C08G 18/24* (2006.01)  
*C08G 18/62* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014139431, 04.03.2013**(24) Effective date for property rights:  
**04.03.2013**Registration date:  
**11.10.2017**

Priority:

(30) Convention priority:  
**07.03.2012 EP 12158432.0;**  
**08.03.2012 US 61/608,251**(43) Application published: **27.04.2016** Bull. № 12(45) Date of publication: **11.10.2017** Bull. № 29(85) Commencement of national phase: **07.10.2014**(86) PCT application:  
**EP 2013/054235 (04.03.2013)**(87) PCT publication:  
**WO 2013/131835 (12.09.2013)**Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,**  
**OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**SKHERER Tako (NL),**  
**VAN BELEN Nikolas Yakob (NL),**  
**VAN DER PYUTTEN Antonius Jozefus (NL),**  
**VAN ADRIKHEM Arnoldus Adrianus Jozef**  
**Mariya (NL),**  
**BREJN Devid Elias (NL),**  
**GALYARDO Marsella (NL)**

(73) Proprietor(s):

**AKTSO NOBEL KOATINGS INTERNESHNL**  
**B.V. (NL)****(54) NON-AQUEOUS LIQUID COMPOSITION FOR COATING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition comprises a) a polyol, b) a polyisocyanate curing agent, c) one or more thiol-containing compounds, d) a metal-containing curing catalyst to accelerate the addition reaction of isocyanate groups and hydroxyl groups, e) a base having a pKa of, at least, 7 and non-interacting with isocyanate groups with a decrease in basicity, and f) one or more acid-containing compounds. The amount of thiol-containing compounds is such that the molar ratio of the thiol groups to the metal atoms of the metal-containing curing catalyst is 1 or higher. The content of the base groups is lower in molar amount than the molar amount of the

thiol groups. The molar ratio of the acid groups to the base groups is 1:1 or higher. Coatings produced using this composition have a good balance of properties, such as good stiffness, excellent film appearance, durability and resistance to environmental conditions, are cured at ambient temperature or low heating temperature without the use of equipment for generating ultraviolet light.

EFFECT: composition is suitable for producing compositions with a low content of volatile organic compounds and for a long time remains functional after mixing the components.

10 cl, 1 tbl, 3 ex

Изобретение относится к неводной жидкой композиции для нанесения покрытия, содержащей полиол, отвердитель на основе полиизоцианата, соединение с тиольными функциональными группами, металлосодержащий катализатор отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп и основание.

Композиция для нанесения покрытия вышеупомянутого типа известна из международной патентной заявки WO 2010/112441. В данном документе описана композиция, в которой использовано светочувствительное основание. Предложенная композиция характеризуется отличным балансом скорости отверждения и временем сохранения работоспособности. Однако чтобы достичь высокой скорости отверждения, требуется активация ультрафиолетовым светом. Необходимость иметь и применять доступное специфическое оборудование, испускающее ультрафиолетовый свет, можно рассматривать как недостаток в мастерских по ремонту кузовов автомобилей.

WO 2010/046333 описывает неводную композицию для нанесения покрытия, содержащую полиизоцианат, полиол, имеющий среднюю функциональность более 3 гидроксильных групп на молекулу, катализатор отверждения на основе металла и меркаптокарбоновую кислоту. В примерах, рассмотренных в данном документе, молярное количество основания из светостабилизатора на основе затрудненного амина превышает молярное количество тиольных групп.

Патент Соединенных Штатов US 4788083 предлагает обработку нанесенного покрытия парами амина в камерах обработки амином. Такая обработка является неосуществимой опцией в мастерских по ремонту автомобильных кузовов или очень больших объектов, таких как автобусы, грузовики или самолеты.

Поэтому существует необходимость в композиции для нанесения покрытия, которая обеспечивала бы пленочные покрытия, обладающие хорошим балансом свойств, таких как хорошая жесткость, отличный внешний вид пленки, долговечность и сопротивление воздействию условий окружающей среды, таких как солнечный свет, влажность, кислотные дожди и другие загрязнения. Композиция для нанесения покрытия должна подходить для получения составов с низким содержанием летучих органических соединений, чтобы соответствовать современным и будущим нормам, касающимся выбросов таких соединений в атмосферу. Нанесенные покрытия должны отверждаться при температуре окружающей среды или низкой температуре нагрева без необходимости использования специфического оборудования по генерированию ультрафиолетового света. Помимо этого композиция для нанесения покрытия должна иметь достаточный срок сохранения работоспособности после смешивания всех компонентов.

Настоящее изобретение относится к неводной жидкой композиции для нанесения покрытия, содержащей:

- а) полиол,
- б) полиизоцианатный отвердитель,
- в) металлосодержащий катализатор отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп, и
- г) одно или несколько соединений, содержащих тиольные функциональные группы,
- д) основание, имеющее величину рКа по меньшей мере 7, причем основание не взаимодействует с изоцианатными группами со снижением основности,
- е) одно или несколько соединений, содержащих кислотные группы, где одно или несколько соединений, содержащих тиольные функциональные группы, присутствуют в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержащего катализатора отверждения, составляющее 1 или

более, и где основание содержится в молярном количестве, меньшем, чем молярное количество тиольных групп, и где молярное отношение кислотных групп и основных групп составляет 1:1 или выше.

5 Авторами изобретения установлено, что композиция для нанесения покрытия обеспечивает пленочные покрытия, обладающие хорошим балансом таких свойств, как хорошая твердость, отличный внешний вид пленки, долговечность и сопротивление воздействию условий окружающей среды, таких как солнечный свет, влажность, кислотный дождь и другие загрязнения. Композиция для нанесения покрытия особенно  
10 подходит для получения составов с низким содержанием летучих органических соединений, чтобы соответствовать существующим и будущим нормам, касающимся выбросов в атмосферу таких соединений. Нанесенные покрытия отверждаются при температуре окружающей среды или пониженной температуре нагрева, без необходимости применения специфического оборудования для генерирования ультрафиолетового света. Особенно удивителен тот факт, что даже при использовании  
15 нескрытого основания, имеющего величину рКа 7 или выше, можно составить композиции для нанесения покрытий, имеющие приемлемый срок сохранения работоспособности, тогда как международная патентная заявка WO 2010/113441 предлагает использовать скрытое основание, которое требует активацию ультрафиолетовым светом.

20 Примеры подходящих полиолов включают соединения, содержащие по меньшей мере две гидроксильные группы. Это могут быть мономеры, олигомеры, полимеры и их смеси. Примерами гидроксисодержащих олигомеров и мономеров являются касторовое масло, триметилпропан и диолы. В частности, можно упомянуть разветвленные диолы, такие как те, что описаны в международной патентной заявке  
25 WO 98/053013, например, 2-бутилэтил-1,3-пропандиол.

Примеры подходящих полимеров включают сложные полиэфирполиолы, полиакрилатполиолы, поликарбонатполиолы, полиуретанполиолы, меламинполиолы и их смеси и гибриды. Такие полимеры обычно известны специалистам в данной области и являются коммерчески доступными. Подходящие сложные полиэфирполиолы,  
30 полиакрилатполиолы и их смеси описаны, например, в международной патентной заявке WO 96/20968 и в Европейской патентной заявке EP 0688840 A. Примеры подходящих полиуретанполиолов описаны в международной патентной заявке WO 96/040813.

Другие примеры включают гидроксифункциональные эпоксидные смолы, алкиды  
35 и разветвленные полиолы, такие как те, что рассмотрены в международной патентной заявке WO 93/17060. Композиция для нанесения покрытия также может включать скрытые гидроксифункциональные соединения, такие как соединения, содержащие бициклические сложные ортоэфиры, сложные спиро-ортоэфиры, спиро-ортосиликатные группы, или бициклические амидоацетали. Данные соединения и их применение  
40 рассмотрены в международных патентных заявках WO 97/31073, WO 2004/031256 и WO 2005/035613 соответственно.

Подходящими отвердителями с изоцианатными функциональными группами для применения в композиции для нанесения покрытия являются содержащие изоцианатные функциональные группы соединения, содержащие по меньшей мере две изоцианатные  
45 группы. Предпочтительно содержащим изоцианатные функциональные группы отвердителем является полиизоцианат, такой как алифатический, циклоалифатический или ароматический ди-, три- или тетраизоцианат. Примеры диизоцианатов включают 1,2-пропилендиизоцианат, триметилендиизоцианат, тетраметилендиизоцианат, 2,3-

бутилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат, октаметилендиизоцианат, 2,2,4-  
 триметилгексаметилендиизоцианат, додекаметилендиизоцианат, диизоцианат простого  
 $\omega, \omega'$ -дипропилового эфира, 1,3-циклопентадиизоцианат, 1,2-циклогександиизоцианат,  
 1,4-циклогександиизоцианат, изофорондиизоцианат, 4-метил-1,3-  
 5 диизоцианатоциклогексан, транс-винилидендиизоцианат, дициклогексилметан-4,4'-  
 диизоцианат (Desmodur®W), толуолдиизоцианат, 1,3-бис(изоцианатометил)бензол,  
 ксилилендиизоцианат,  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилксиллилендиизоцианат (TMXDI®), 1,5-диметил-  
 2,4-бис(2-изоцианатоэтил)бензол, 1,3,5-триэтил-2,4-бис(изоцианатометил)бензол, 4,4'-  
 10 диизоцианатодифенил, 3,3'-дихлор-4,4'-диизоцианатодифенил, 3,3'-дифенил-4,4'-  
 диизоцианатодифенил, 3,3'-диметокси-4,4'-диизоцианатодифенил, 4,4'-  
 диизоцианатодифенилметан, 3,3'-диметил-4,4'-диизоцианатодифенилметан и  
 диизоцианатонафталин. Примеры триизоцианатов включают 1,3,5-триизоцианатобензол,  
 2,4,6-триизоцианатотолуол, 1,8-диизоцианато-4-(изоцианатометил)октан и триизоцианат  
 15 лизина. Аддукты и олигомеры полиизоцианатов, например, биуреты, изоцианураты,  
 аллофанаты, иминооксиадиазиндионы, уретдионы, уретаны и их смеси также включены  
 в их число. Примерами таких олигомеров и аддуктов являются аддукты 2 молекул  
 диизоцианата, например, гексаметилендиизоцианата или изофорондиизоцианата, с  
 таким диолом, как этиленгликоль, аддукт 3 молекул гексаметилендиизоцианата с 1  
 20 молекулой воды (доступный под торговой маркой Desmodur N от Bayer), аддукт 1  
 молекулы триметилпропана с 3 молекулами толуолдиизоцианата (доступный под  
 торговой маркой Desmodur L от Bayer), аддукт 1 молекулы триметилпропана с 3  
 молекулами изофорондиизоцианата, аддукт 1 молекулы пентаэритритола с 4 молекулами  
 толуолдиизоцианата, аддукт 3 молей  $m-\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилксиллолдиизоцианата с 1  
 25 молем триметилпропана, изоциануратный тример 1,6-диизоцианатогексана,  
 изоциануратный тример изофорондиизоцианата, уретдионовый димер 1,6-  
 диизоцианатогексана, биурет 1,6-диизоцианатогексана, аллофанат 1,6-диизоцианатогексана  
 и их смеси. Кроме того, пригодными для использования являются (со)полимеры  
 содержащих изоцианатные группы мономеров, таких как  $\alpha, \alpha'$ -диметил- $m$ -  
 30 изопронилбензилизоцианат. При желании также возможно использовать гидрофобно  
 или гидрофильно модифицированные полиизоцианаты для придания специфических  
 свойств покрытию.

В композиции для нанесения покрытия по изобретению эквивалентное отношение  
 изоцианатных функциональных групп к гидроксильным группам подходящим образом  
 составляет величину между 0,5 и 4,0, предпочтительно между 0,7 и 3,0 и более  
 35 предпочтительно между 0,8 и 2,5. Как правило, массовое отношение  
 гидроксифункциональных связующих к содержащему изоцианатные группы отвердителю  
 в композиции для нанесения композиции, в расчете на содержание нелетучих  
 компонентов, составляет величину между 85:15 и 15:85, предпочтительно между 70:30  
 и 30:70.

40 Как упомянуто выше, композиция для нанесения покрытия по изобретению также  
 содержит металлосодержащий катализатор для ускорения реакции соединения  
 изоцианатных групп и гидроксильных групп. Такие катализаторы известны  
 специалистам. Катализатор обычно используют в количестве от 0,001 до 10 масс.%,  
 предпочтительно от 0,002 до 5 масс.%, более предпочтительно в количестве от 0,01 до  
 45 1 масс.%, в расчете на содержание нелетучих компонентов композиции для нанесения  
 покрытия. Подходящие металлы в металлосодержащем катализаторе включают цинк,  
 кобальт, марганец, цирконий, висмут и олово. Предпочтительно, чтобы композиция  
 для нанесения покрытия содержала катализатор на основе олова. Хорошо известными

5 примерами катализаторов на основе олова являются дилаурат диметилолова, диверсатат диметилолова, диолеат диметилолова, дилаурат дибутилолова, дилаурат диоктилолова и октоат олова. Подходящими также являются меркаптиды диалкилолова, малеаты диалкилолова и ацетаты диалкилолова. Можно также использовать смеси и комбинации

10 5 металлосодержащих катализаторов.  
Подходящие для использования содержащие тиольные функциональные группы соединения включают додецилмеркаптан, меркаптоэтанол, 1,3-пропандитиол, 1,6-гександитиол, метилтиогликолят, 2-меркаптоуксусная кислота, меркаптоянтарная кислота и цистеин. Также подходящими для использования являются сложные эфиры тиокарбоновой кислоты с полиолом, такие как сложные эфиры 2-меркаптоуксусной  
10 кислоты, 3-меркаптопропионовой кислоты, 2-меркаптопропионовой кислоты, 11-меркаптоундекановой кислоты и меркаптоянтарной кислоты. Примеры данных сложных эфиров включают тетракис(3-меркаптопропионат) пентаэритритола, тетракис(2-меркаптоацетат) пентаэритритола, трис(3-меркаптопропионат) триметилпропана,  
15 трис(2-меркаптопропионат) триметилпропана и трис(2-меркаптоацетат) триметилпропана. Другой пример данного соединения состоит из гиперразветвленного полиольного ядра в исходном полиоле, например, триметилпропана и диметилпропионовой кислоты, которое затем этерифицируют 3-меркаптопропионовой кислотой и изонанановой кислотой. Данные соединения рассмотрены в заявке на  
20 Европейский патент EP-A-0 448224 и международной патентной заявке WO 93/17060.

Другие подходящие для применения тиолсодержащие соединения описаны в международной патентной заявке WO 2010/1 12441.

25 Как упомянуто выше, одно или более тиолсодержащих соединений содержится в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержащего катализатора отверждения, составляющее 1 или более. Когда  
используется меркаптокарбоновая кислота, такая как 2-меркаптопропионовая кислота, достигают удовлетворительных результатов при молярном отношении тиольных групп к атомам металла 1:1. Во многих других случаях подходящими являются более высокие отношения тиольных групп к атомам металла, например, по меньшей мере 2:1, 4:1 или  
30 даже 10:1 или выше.

Композиция для нанесения покрытия по изобретению дополнительно содержит основание, имеющее величину рКа по меньшей мере 7, причем основание не взаимодействует с изоцианатными группами со снижением основности. Подходящим образом, основание имеет величину рКа в интервале от 7 до 9, предпочтительно от 7  
35 до 8,5. Величина рКа представляет отрицательный логарифм константы диссоциации  $K_A$  протонированного основания:

$$K_A = \frac{[HB^+]}{[B][H^+]}$$

Константу диссоциации обычно определяют в водной среде при температуре 20°C.

40 Основанием является нескрытое основание, которое не требует стадии активации путем облучения ультрафиолетовым светом или теплом. Как упомянуто выше, основание не взаимодействует с изоцианатными группами со снижением основности. Как правило, ее определяют при температуре окружающей среды, такой как 20°C, при которой протекает данная реакция. Первичные или вторичные амины, которые быстро  
45 взаимодействуют с изоцианатными группами с образованием мочевиных групп, не подходят в качестве основания в настоящем изобретении. Основание предпочтительно не является летучим в условиях отверждения композиции для нанесения покрытия. Подходящие для применения основания обычно имеют температуру кипения выше

80°C, предпочтительно выше 120°C или даже выше 150°C. Примерами подходящих оснований являются третичные амины и оксиды аминов.

Примерами подходящих третичных аминов являются 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинил)себацинат, 1-(метил)-8-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинил)себацинат и их смеси. Другими примерами подходящих аминов являются трибензиламин, трибутиламин, пиперидиол, триэтиламин, триэтилендиамин, триэтаноламин, диметилфенетиламин, (1-бензилпропил)диметиламин, N-(бутилглицидиловый простой эфир)-N,N-дибутиламин, N-(фенилглицидиловый простой эфир)-N,N-дибутиламин, 2,4,6-три-(диметиламинметил)фенол, N-метилпиперидин, триизопропиламин, триизопропаноламин, N,N-диметиламиноэтанол, диметилизопропиламин, N,N-диэтилэтанол, 1-диметиламино-2-пропанол, 3-диметиламино-1-пропанол, 2-диметиламино-2-метил-1-пропанол, N-метилдиэтанол, N-этилдиэтанол, N-бутилдиэтанол, N,N-диметилпиперазин и N-этилморфолин. Также пригодными для применения являются продукты взаимодействия первичных и вторичных аминов с эпоксифункциональными соединениями. Примерами аминов данного типа являются продукты взаимодействия дибутиламина и простого фенилглицидилового эфира или простого бутилглицидилового эфира. Как упоминалось выше, основание содержится в композиции для нанесения покрытия в молярном количестве ниже молярного количества тиольных групп.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения молярное количество основания равно или превышает молярное количество атомов металла в металлосодержащем катализаторе отверждения, например, по меньшей мере 1:1 или по меньшей мере 1,2:1.

Композиция для нанесения покрытия содержит также кислотосодержащее соединение. Такие кислотные группы могут содержаться в полимерной форме. Часто использованные полиолы содержат некоторое количество групп карбоновой кислоты. Типичные акриловые полиолы имеют кислотные числа в интервале от 1 до 15 мг КОН/г. Сложные полиэфирполиолы могут также содержать группы карбоновой кислоты. Также возможно включение дополнительных соединений, содержащих группы карбоновых или других кислот. Содержащие кислотные группы соединения в композиции для нанесения покрытия влияют на соотношение срока сохранения работоспособности и скорости отверждения композиции для нанесения покрытия. Как правило, добавление соединений, содержащих кислотные группы, увеличивает срок сохранения работоспособности и слегка снижает скорость отверждения. Следовательно, включая содержащее кислотные группы соединение, можно более тонко сбалансировать срок сохранения работоспособности и скорость отверждения.

Примерами подходящих соединений, содержащих кислотные группы, являются карбоновые кислоты, такие как бензойная кислоты и гексановая кислоты, сульфоновые кислоты, такие как додецилсульфоновая кислота и толуолсульфоновая кислота, и сложные эфиры фосфорной кислоты, такие как дибутилфосфат. Можно также использовать смеси и комбинации соединений, содержащих кислотные группы. Содержащее кислотные группы соединение содержится в молярном количестве, равном или превышающем количество основания e), упомянутого выше. Молярное отношение кислотных групп к группам основания составляет по меньшей мере 1:1. Обычно отношение не превышает 15:1.

Композиция для нанесения покрытия может быть использована и нанесена без применения летучего разбавителя, в частности, когда используются низкомолекулярные связующие, необязательно в комбинации с одним или более реакционными

разбавителями. В альтернативном случае композиция для нанесения покрытия может необязательно содержать летучий органический растворитель. Предпочтительно композиция для нанесения покрытия содержит менее 500 г/л летучего органического растворителя в расчете на общее количество композиции, более предпочтительно менее 480 г/л и наиболее предпочтительно 420 г/л или менее. Содержание нелетучего компонента композиции, обычно рассчитываемое по содержанию сухого остатка, предпочтительно составляет более чем 50 масс.% в расчете на общее количество композиции, более предпочтительно более чем 54 масс.% и наиболее предпочтительно более чем 60 масс.%.

Примерами подходящих летучих органических разбавителей являются углеводороды, такие как толуол, ксилол, Solvesso 100, кетоны, терпен, такие как дипентен, или хвойное масло, галогенированные углеводороды, такие как дихлорметан, простые эфиры, такие как простой диметиловый эфир этиленгликоля, сложные эфиры, такие как этилацетат, этилпропионат, н-бутилацетат или сложные эфиры простых эфиров, такие как метоксипропилацетат или этоксиэтилпропионат. Также могут быть использованы смеси данных соединений.

При желании можно включить один или несколько так называемых «свободных растворителей» в композицию для нанесения покрытия. Свободный растворитель представляет летучее органическое соединение, которое не участвует в атмосферной фотохимической реакции с образованием смога. Это может быть органический растворитель, но он требует очень длительного времени для взаимодействия с оксидами азота в присутствии солнечного света, так что Агентство по защите окружающей среды Соединенных Штатов Америки рассматривает его реакционную способность ничтожно малой. Примеры свободных растворителей, которые одобрены для использования в красках и покрытиях, включают ацетон, метилацетат, параклорбензотрифторид (коммерчески доступный под торговой маркой Oxsol 100) и летучие метилсилоксаны. Также третбутилацетат рассматривается как свободный растворитель.

Помимо компонентов, рассмотренных выше, в композиции для нанесения покрытия по настоящему изобретению могут содержаться другие соединения. Такими соединениями могут быть связующие и/или реакционные разбавители, необязательно содержащие реакционные группы, которые могут быть перекрестно сшиты вышеназванными гидроксифункциональными соединениями и/или отвердителями с изоцианатными функциональными группами. Примерами таких других соединений являются кетоновые смолы и скрытые аминифункциональные соединения, такие как оксазолидины, кетимины, альдимины и диимины. Эти и другие соединения известны специалистам и также упоминаются помимо других в патенте US 5214086.

Композиция для нанесения покрытия может дополнительно содержать другие ингредиенты, добавки или вспомогательные вещества, традиционно используемые в композициях для нанесения покрытий, такие как пигменты, красители, поверхностно-активные вещества, добавки, способствующие распределению пигмента, выравнивающие агенты, смачивающие агенты, агенты, препятствующие образованию лунок, противовспениватели, агенты, снижающие прогиб, теплостабилизаторы, светостабилизаторы, УФ абсорберы, антиоксиданты и наполнители.

Композиция для нанесения покрытия особенно подходит для применения в качестве прозрачного слоя лакокрасочного покрытия. Прозрачный слой по существу не содержит пигментов и является прозрачным для видимого света. Однако композиция прозрачного слоя может содержать матирующие агенты, например, матирующие агенты на основе диоксида кремния, для регулирования уровня блеска покрытия.

Композиция для нанесения покрытия может быть подходящим образом получена способом, включающим смешивание полиола, одного или нескольких соединений, содержащих тиольные группы, металлосодержавшего катализатора отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп, и основания, имеющего величину рКа по меньшей мере 7, причем основание не взаимодействует с изоцианатными группами со снижением основности, и одного или нескольких соединений, содержащих кислотные группы, с образованием модуля связывающего, и смешивание модуля связывающего с полиизоцианатом, где одно или более тиолсодержащих соединений присутствует в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержавшего катализатора отверждения, составляющее 1 или более, и где основание содержится в молярном количестве, меньшем, чем молярное количество тиольных групп.

Как обычно с композициями для нанесения покрытий, содержащих гидроксифункциональное связывающее и изоцианатный отвердитель, композиция по изобретению имеет ограниченный срок сохранения работоспособности. Поэтому композицию подходящим образом получают как многокомпонентную композицию, например, как двухкомпонентную композицию или как трехкомпонентную композицию. Поэтому изобретение также относится к набору для получения композиции для нанесения покрытий, включающему:

i) модуль связывающего, содержащий полиол, одно или более тиолсодержащих соединений, металлосодержавший катализатор отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп, и основание, имеющее величину рКа по меньшей мере 7, причем основание не взаимодействует с изоцианатными группами со снижением основности, и одно или несколько соединений, содержащих кислотные группы, и

ii) модуль отвердителя, содержащий полиизоцианатный отвердитель, причем одно или более тиолсодержащих соединений содержится в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержавшего катализатора отверждения, составляющее 1 или более, и где основание содержится в молярном количестве ниже молярного количества тиольных групп, и где молярное отношение кислотных групп и групп основания составляет 1:1 или выше.

В альтернативном случае набор может включать три компонента, включающих:

i) модуль связывающего, содержащий полиол,  
ii) модуль отвердителя, содержащий полиизоцианатный отвердитель, и  
iii) модуль разбавителя, содержащий летучий органический разбавитель,  
где один или более тиолсодержащих соединений, металлосодержавший катализатор отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп и основание, имеющее величину рКа по меньшей мере 7, при этом основание не взаимодействует с изоцианатными группами со снижением основности, распределены по модулям i), ii) или iii), и где по меньшей мере один из модулей содержит соединение, содержащее кислотные группы, и где одно или более тиолсодержащих соединений содержится в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержавшего катализатора отверждения, составляющее 1 или более, и где основание содержится в молярном количестве, меньшем, чем молярное количество тиольных групп, и где молярное отношение кислотных групп и групп основания составляет 1:1 или выше.

Компоненты композиции для нанесения покрытия также могут быть распределены различными путями по модулям, как рассмотрено выше, поскольку модули

характеризуются требуемой стабильностью при хранении. Компоненты композиции для нанесения покрытия, которые взаимодействуют друг с другом при хранении, предпочтительно не объединяют в одном модуле. При желании компоненты композиции для нанесения покрытия могут быть распределены даже по большему числу модулей, например, по 4 или 5 модулям.

Композиция для нанесения покрытия по изобретению может быть нанесена на любую основу. Основой может быть, например, металл, например железо, сталь и алюминий, пластмасса, древесина, стекло, синтетический материал, бумага, кожа или другой слой покрытия. Другой слой покрытия может состоять из композиции для нанесения покрытия по настоящему изобретению, или он может состоять из другой композиции для нанесения покрытия. Композиции для нанесения покрытий по настоящему изобретению могут быть особенно целесообразны для использования в качестве прозрачных слоев, базовых покрытий, пигментированных верхних покрытий, праймеров и наполнителей. Когда композиция для нанесения покрытия по изобретению представляет прозрачный слой, его предпочтительно наносят на окрашенный и/или придающий определенный эффект базовый слой. В таком случае прозрачный слой образует верхний слой многослойного лакового покрытия, какой обычно наносят на внешние детали автомобилей. Базовое покрытие может быть базовым покрытием из водной композиции или базовым покрытием из композиции на основе растворителя.

Композиции для нанесения покрытий подходят для покрытия таких объектов, как мосты, трубопроводы, промышленные предприятия или здания, нефтяное и газовое оборудование или корабли. Композиции особенно подходят для завершающей обработки и повторной отделки автомобилей и крупногабаритных транспортных средств, таких как поезда, грузовики, автобусы и самолеты.

Поэтому изобретение также относится к способу получения покрытия по меньшей мере для части внешней поверхности транспортного средства, где способ включает стадии нанесения жидкой композиции для нанесения покрытия по изобретению на по меньшей мере часть внешней поверхности транспортного средства и отверждение нанесенной композиции для получения покрытия в температурном интервале от 5 до 80°C. Стадия отверждения может быть преимущественно осуществлена при умеренных температурах, например, при 50 или 60°C.

Композиция для нанесения покрытия по изобретению также может быть использована как клей. Поэтому выражение «композиция для нанесения покрытия», использованное в настоящем документе, также охватывает клеевые композиции.

## ПРИМЕРЫ

### Используемые исходные материалы

Раствор полиакрилатполиола имел содержание нелетучих соединений 68,3% по массе, бутилацетат в качестве растворителя. Полимер получали из гидроксипентметакрилата, бутилметакрилата, метилметакрилата и стирола. Гидроксильное число составляло 140 мг КОН/г (по содержанию нелетучих соединений), кислотное число составляло 4,5 мг КОН/г (по содержанию нелетучих соединений), Mw 3520, Mn 1720 (ГПХ, полистирольный стандарт).

Сложный полиэфирполиол был тем же, что описан в примере E2 WO 2007/020269 A. Tinuvin 292 представляет смесь двух активных третичных аминов: бис(1,2,3,6,6-пентаметил-4-пиперидинил)себагината и метил(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинил)себагината, от BASF.

Tinuvin 1130 представляет УФ-абсорбер на основе бензотриазола от BASF.

Tolonate HDT90 представляет тример на основе гексаметилендиизоцианата от Perstorp.

Vestanat T1890 представляет тример на основе изофорондиизоцианата от Evonik.

### Пример 1

Получение модуля связующего

Модуль связующего получали смешиванием следующих компонентов:

5

Компонент	масс.ч.
Раствор полиакрилатполиола	14,43
Сложный полиэфирполиол	17,06
Бутилацетат	10,10
Раствор коммерческих смачивающих агентов	0,81
Tinuvin 292	0,14
Tinuvin 1130	0,34

10

Получение модуля отверждения

Модуль отверждения получали смешиванием следующих компонентов:

15

Компонент	масс.ч.
Tolonate HDT90	20,04
Метилизоамилкетон	8,23
Vestanat T1890E	16,10

Получение модуля разбавителя

Модуль разбавителя получали смешиванием следующих компонентов:

20

Компонент	масс.ч.
Бутилацетат	6,54
Ксилол	4,86
Тетрааксимеркаптопропионат пентаэритрита	1,11
Дилаурат диоктиллолова	0,32

25

Композицию прозрачного слоя получали смешиванием модулей. Молярное отношение атомов олова:SH групп:кислотных групп:групп основания в примере 1 составляло 0,43:9,09:1,70:0,55. Группы основания обеспечивал Tinuvin 292, и кислотные группы содержались в виде групп карбоновой кислоты из полиакрилатполиола.

30

Начальную вязкость измеряли с использованием чашки DIN 4. Время до образования геля определяли при комнатной температуре. Содержание летучих органических растворителей составляло 420 г/л.

Прозрачный слой наносили распылением на панель с нанесенным слоем стали и позволяли высохнуть при температуре окружающей среды (23°C). Толщина сухого пленочного слоя составляла величину между 40 и 80 мкм.

35

### Пример 2

Использовали ту же методику, что описана выше в примере 1. Однако количество дилаурата диоктиллолова составляло трехкратное по отношению к молярному количеству примера 1.

40

### Пример 3

Использовали ту же методику, что описана выше в примере 1. Однако повышали количество основания.

### Сравнительный пример А

Использовали ту же методику, что описана выше в примере 1. Однако не использовали тиолсодержащее соединение.

45

### Сравнительный пример В

Использовали ту же методику, что описана выше в примере 1. Однако не использовали основание.

## Сравнительный пример С

Использовали ту же методику, что описана выше в примере 1. Однако количество основания было дополнено триэтиламином (1,28 масс.ч.).

В таблице 1 суммированы полученные результаты. Первые 4 строки указывают молярные отношения атомов металла Sn-содержащего катализатора отверждения, тиольных групп тиолсодержащего соединения, кислоты и основания.

Степень высыхания нанесенного слоя покрытия определяли вручную с проведением 10 этапов:

1. Еще влажное покрытие легко стирается пальцем.

2. Касанием покрытия большим пальцем могут быть нанесены окрашенные прожилки.

3. Покрытие является когезионным, но легко повреждается вплоть до основы при мягком трении большим пальцем.

4. Мягкое трение большим пальцем оставляет отчетливый след.

5. Мягкое трение большим пальцем почти не оставляет следа. Пучок ватина, упавший на краску, может быть сдут. Покрытие является сухим для пыли.

6. Мягкое трение большим пальцем не оставляет следа. При мягком трении или надавливании ладонью руки ощущается эффект липкости.

7. При мягком трении или надавливании ладонью руки не ощущается липкости. Покрытие является нелипким.

8. При жестком надавливании большим пальцем остается постоянный след.

9. След от твердого надавливания большим пальцем исчезает после 1-2 минут. Покрытие является сухим до отлипа.

10. Покрытие с трудом повреждается или совсем не повреждается при царапании ногтем. Покрытие отверждено.

Качественность внешнего вида (DOI) прозрачного пленочного покрытия определяли на приборе Вук-Gardner Wavescan DOI спустя по меньшей мере один день после нанесения прозрачного покрытия. Более высокие величины DOI указывают на лучший внешний вид пленки.

Пример	1	2	3	A	B	C
Sn	0,43	1,29	0,43	0,43	0,43	0,43
SH	9,09	9,09	9,09	0,00	9,09	9,09
Кислота	1,70	1,70	1,69	1,70	1,70	1,70
Основание	0,55	0,55	1,10	0,55	0,00	13,20
Исходная вязкость (метод чашки 4 по DIN, сек)	14,4	14,6	14,3	14,6	14,6	16,6
Время до гелеобразования (мин)	>120	>60	>60	<20	>180	<20
Фаза высыхания через 15 мин	1	1	3	2	1	3
30	5	6	5	5	1	9
45	6	7	8	7	1	9
60	7	9	9	9	2	9
DOI	92	92	95	93	92	94
Твердость по Persoz через 1 день	162	241	98	131	229	104

Из примеров и результатов в таблице 1 можно видеть, что композиции для нанесения покрытий по изобретению обеспечивают пленочные покрытия, обладающие хорошим балансом свойств, таких как хорошая твердость, отличные внешневидовые свойства пленки. Композиции для нанесения покрытий подходят для получения составов с низким содержанием летучего органического компонента, чтобы соответствовать современным и будущим нормам, касающимся выбросов в окружающую среду таких соединений.

Нанесенные покрытия являются отверждаемыми при окружающей или низкой температуре нагрева без необходимости применения специфического оборудования для генерирования ультрафиолетового света. Композиция для нанесения покрытия характеризуется достаточным сроком сохранения работоспособности после смешивания всех компонентов. Пример 1 по изобретению обладает общими хорошими свойствами. Пример 2 содержит повышенный уровень оловосодержащего катализатора и также характеризуется достаточным сроком сохранения работоспособности. Скорость отверждения повышена. Пример 3 демонстрирует влияние повышенного количества основания, которое слегка повышает скорость отверждения. Можно сделать вывод, что сравнительный пример В без основания имеет очень длительный срок сохранения работоспособности, но имеет недостаточную скорость отверждения. Сравнительный пример А без тиола образует гель за менее чем 20 минут и поэтому имеет недостаточный срок сохранения работоспособности. Аналогичным образом сравнительный пример С, где основание содержится в молярном количестве, большем, чем молярное количество тиольных групп, образует гель за менее чем 20 минут и поэтому имеет недостаточный срок сохранения работоспособности.

#### (57) Формула изобретения

1. Неводная жидкая композиция для нанесения покрытия, содержащая:
  - а) полиол,
  - б) полиизоцианатный отвердитель,
  - с) одно или несколько тиолсодержащих соединений,
  - д) металлосодействующий катализатор отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп,
  - е) основание, имеющее величину  $pK_a$  по меньшей мере 7 и не взаимодействующее с изоцианатными группами со снижением основности, и
  - ф) одно или несколько содержащих кислотные группы соединений,
 где одно или несколько тиолсодержащих соединений содержится в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодействующего катализатора отверждения, составляющее 1 или выше, и где содержание групп основания в молярном количестве меньше, чем молярное количество тиольных групп, и где молярное отношение кислотных групп и групп основания составляет 1:1 или выше.
2. Композиция для нанесения покрытия по п. 1, где содержание групп основания в молярном количестве равно или превышает молярное количество атомов металла металлосодействующего катализатора отверждения.
3. Композиция для нанесения покрытия по любому из предшествующих пунктов, где композиция для нанесения покрытия является композицией для нанесения прозрачного слоя.
4. Композиция для нанесения покрытия по п. 1, где одно или несколько тиолсодержащих соединений содержится в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодействующего катализатора отверждения 10:1 или выше.
5. Способ получения композиции для нанесения покрытия по любому из предшествующих пунктов, включающий смешивание полиола, одного или нескольких тиолсодержащих соединений, металлосодействующего катализатора отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп и основания, имеющего величину  $pK_a$  по меньшей мере 7 и не взаимодействующего с

изоцианатными группами со снижением основности, и одного или нескольких соединений, содержащих кислотные группы, с образованием модуля связующего, и смешивание модуля связующего с полиизоцианатом, где одно или несколько тиолсодержащих соединений содержится в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержащего катализатора отверждения, составляющее 1 или выше, и где содержание групп основания в молярном количестве ниже, чем молярное количество тиольных групп, и где молярное отношение кислотных групп и групп основания составляет 1:1 или выше.

6. Набор для получения композиции для нанесения покрытий по любому из пп. 1-4, включающий:

i) модуль связующего, содержащий полиол, одно или несколько тиолсодержащих соединений, металлосодержащий катализатор отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп, основание, имеющее величину рКа по меньшей мере 7 и не взаимодействующее с изоцианатными группами со снижением основности, и одно или несколько соединений, содержащих кислотные группы, и

ii) модуль отвердителя, содержащий полиизоцианатный отвердитель, где одно или несколько тиолсодержащих соединений содержится в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержащего катализатора отверждения, составляющее 1 или выше, и где содержание групп основания в молярном количестве ниже молярного количества тиольных групп, и где молярное отношение кислотных групп и групп основания составляет 1:1 или выше.

7. Набор для получения композиции для нанесения покрытия по одному из пп. 1-4, включающий:

i) модуль связующего, содержащий полиол и основание, имеющее величину рКа по меньшей мере 7 и не взаимодействующее с изоцианатными группами со снижением основности,

ii) модуль отвердителя, содержащий полиизоцианатный отвердитель, и

iii) модуль разбавителя, содержащий летучий органический разбавитель, металлосодержащий катализатор отверждения для ускорения реакции присоединения изоцианатных групп и гидроксильных групп и одно или несколько тиолсодержащих соединений, где одно или несколько тиолсодержащих соединений содержится в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержащего катализатора отверждения, составляющее 1 или выше,

и где содержание групп основания в молярном количестве меньше молярного количества тиольных групп, и где по меньшей мере один из модулей содержит соединение, содержащее кислотные группы, и где молярное отношение кислотных групп и групп основания составляет 1:1 или выше.

8. Набор по п. 7, где одно или несколько тиолсодержащих соединений содержится в количестве, обеспечивающем молярное отношение тиольных групп к атомам металла металлосодержащего катализатора отверждения 10:1 или выше.

9. Способ получения покрытия для по меньшей мере части внешней поверхности транспортного средства, где способ включает стадии нанесения жидкой композиции для покрытия по любому из пп. 1-4 на по меньшей мере часть внешней поверхности транспортного средства и отверждение нанесенной композиции для покрытия в температурном интервале от 5 до 80°C.

10. Способ по п. 9, где жидкую композицию для покрытия наносят в виде прозрачного слоя сверху пигментированного базового покрытия.