



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96211 (13) C2
(51) МПК (2011.01)
B05D 7/00
C09D 133/00
C09D 175/06 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

**(54) ЗАТВЕРДІВАЮЧА ПЛІВКОТВІРНА КОМПОЗИЦІЯ (ВАРІАНТИ) ТА ОСНОВА, ЯКІ ДЕМОНСТРУЮТЬ
ВЛАСТИВОСТІ САМОВІДНОВЛЕННЯ**

1

(21) а201003635
(22) 27.08.2008
(24) 10.10.2011
(86) РСТ/US2008/074409, 27.08.2008
(31) 11/846,070
(32) 28.08.2007
(33) US
(46) 10.10.2011, Бюл.№ 19, 2011 р.
(72) ФОРІНГЕР ЛАЙЛ Л., US, КОНДОС КОНСТАН-
ТИН А., US, СЕДВАРІ РІЧАРД ДЖ., US, ОЛСОН
КУРТ Г., US, СІМПСОН ДЕНІС А., US
(73) ППГ ІНДАСТРІЗ ОГАЙО, ІНК., US
(56) UA 87151 C2, 25.06.2009
UA 42221 A, 15.10.2001
US 2004110895, 10.06.2004
US 6387519, 14.05.2002
US 2004161538, 19.08.2004
US 2007196661, 23.08.2007
WO 2006137967, 28.12.2006
(57) 1. Затвердіваюча плівкотвірна композиція, яка
містить:
(а) полімерне зв'язуюче, яке містить складний по-
ліефір, який має гідроксилфункціональні групи; і
(б) отверджувач, який містить поліізоціанат, який
має щонайменше три ізоціанатфункціональні гру-
пи;
яка після нанесення на основу у вигляді покриття і
після затвердіння демонструє мікротвердість за
Фішером, яка дорівнює щонайменше 120 за тем-
ператури навколишнього середовища в діапазоні
від 15 до 25 °C, температуру розм'якшення, більшу
або рівну 35 °C, і відновлення блиску при 20 °C,
рівне щонайменше 75 %, при застосуванні методу
випробування на сухе стирання.
2. Затвердіваюча плівкотвірна композиція, яка міс-
тить:
(а) полімерне зв'язуюче, яке містить складний по-
ліефір, який має гідроксилфункціональні групи; і
(б) поліізоціанатний отверджувач, який має що-
найменше три ізоціанатфункціональні групи;
яка після нанесення на основу у вигляді покриття і
після затвердіння демонструє мікротвердість за
Фішером, яка дорівнює щонайменше 120 за тем-
ператури навколишнього середовища в діапазоні
від 15 до 25 °C, температуру розм'якшення, більшу

2

або рівну 35 °C, і відновлення блиску при 20 °C,
рівне щонайменше 60 %, при застосуванні четвер-
того методу випробування на вологе стирання.
3. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється**
тим, що складний поліефір має еквівалентну масу
гідроксильної групи, меншу ніж 250 г/еквівалент,
при розрахунку на тверду речовину смоли най-
складнішого поліефіру.
4. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється**
тим, що гідроксилфункціональними групами є кін-
цеві гідроксильні групи.
5. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється**
тим, що полімерне зв'язуюче додатково містить
інший полімер, який має функціональні групи акти-
вного водню.
6. Композиція за п. 5, яка **відрізняється** тим, що
інший полімер включає акриловий полімер, склад-
ний поліефір, поліуретан, поліамід, простий полі-
ефір, полісилан і/або полімер простого ефіру силі-
лу.
7. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється**
тим, що полімерне зв'язуюче в плівкотвірній ком-
позиції присутнє в кількості від 10 до 90 масових
відсотків при розрахунку на сукупну масу твердої
речовини смоли в плівкотвірній композиції.
8. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється**
тим, що отверджувач додатково містить інший
поліізоціанат, який має щонайменше три ізоціана-
тфункціональні групи, і/або амінопласт.
9. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється**
тим, що отверджувач в плівкотвірній композиції
присутній в кількості від 10 до 90 масових відсотків
при розрахунку на сукупну масу твердої речовини
смоли в плівкотвірній композиції.
10. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється**
тим, що додатково включає органічні або неорга-
нічні часточки, які характеризуються середнім ро-
зміром часточок в діапазоні від 1 до 100 наномет-
рів перед введенням в композицію і присутні в
композиції в кількості від 0,1 до 10 масових відсот-
ків при розрахунку на сукупну масу твердої рече-
вини смоли в композиції.
11. Основа, яка включає шар покриття, в якій зга-
даний шар покриття демонструє мікротвердість за
Фішером, більшу або рівну 120 за температур в

(19) UA (11) 96211 (13) C2

діапазоні від 15 до 25 °C, і де згаданий шар покриття демонструє відновлення блиску при 20 °C,

рівне щонайменше 90 %, при застосуванні методу випробування на сухе стирання.

Даний винахід в загальному випадку відноситься до затвердіваючих плівкотвірних композицій, які демонструють властивості самовідновлення.

Виробники автомобілів мають дуже жорсткі вимоги до експлуатаційних характеристик покриттів, які використовуються у виробників комплектного устаткування. Наприклад, прозорі покривні покриття у виробників автомобільного комплектного устаткування зазвичай повинні демонструвати поєднання високої стійкості до атмосферних впливів, стійкості травлення кислотою і стійкості до утворення плям від висохлих крапель води та чудового блиску і зовнішнього вигляду.

Плівкотвірні композиції покривних покриттів, зокрема, ті, які використовують для отримання світлопроникного прозорого покриття в системах покриттів «забарвлене покриття плюс прозоре покриття» для автомобільних галузей застосування, схильні до пошкодження в результаті утворення на покритті подряпин і задирів під час експлуатації транспортного засобу. З часом гладенький, блискучий зовнішній вигляд транспортного засобу може погіршати, оскільки транспортний засіб піддається дії стирання, яке виникає, наприклад, під час миття транспортного засобу.

Було б бажаним розробити затвердіваючі плівкотвірні композиції, які дозволяють отримувати тверду високозшиту плівку, яка у міру потреби може розм'якшуватися для забезпечення відновлення або «заліковування» дефектів у вигляді задирів і подряпин. Такі композиції в ідеальному випадку демонструватимуть наявність поєднання сприятливих експлуатаційних характеристик, зокрема, в галузях застосування покриттів, таких як чудовий зовнішній вигляд і стійкість до роз'їдання під впливом чинників навколишнього середовища, утворення плям і тому подібного.

Даний винахід відноситься до затвердіваючої плівкотвірної композиції, яка містить:

(а) полімерне зв'язуюче, яке містить складний полієфір, який має гідроксилфункціональні групи; і
(б) отверджувач, який містить поліізоціанат, який має, щонайменше, три ізоціанатфункціональні групи. У певних варіантах реалізації після нанесення на основу у вигляді покриття і після затвердіння плівкотвірні композиції даного винаходу демонструють мікротвердість за Фішером, яка дорівнює, щонайменше, 120 за температури навколишнього середовища в діапазоні від 15 до 25°C, і температуру розм'якшення, більшу або рівну 35°C. На додачу до цього, в певних варіантах реалізації після нанесення на основу у вигляді покриття і після затвердіння композиції демонструють відновлення блиску при 20°C, рівне, щонайменше, 75%, при застосуванні методу випробування НА СУХЕ СТИРАННЯ.

Необхідно відзначити, що відповідно до використання в даному описі винаходу і приведений формулі винаходу форми однини, включають від-

повідні форми множини, якщо тільки не буде однозначного і недвозначного обмеження однією співвідношуваною формою.

На відміну від робочих прикладів і випадків, коли вказано інакше, всі числа або вирази, які відносяться до кількостей інгредієнтів, умов проведення реакції і тому подібного, і винаходи, які використовуються в описі і формулі винаходу, повинні розглядатися як такі, що у всіх випадках модифіковані терміном «приблизно». У даній патентній заявці описуються різні чисельні діапазони. Унаслідок безперервності даних діапазонів вони включають будь-яке значення в діапазоні від мінімального до максимального значень. Якщо тільки однозначно не буде вказано іншого, то різні чисельні діапазони, вказані в даній заявці, будуть наближеннями.

Кожен з різних варіантів реалізації і прикладів даного винаходу, представлених в цьому документі, слід розуміти як такі, що не обмежують обсягу винаходу.

Нижченаведені терміни, відповідно до того, як вони вживаються в подальшому описі винаходу і формулі винаходу мають значення, вказані далі:

Терміни «акриловий» і «акрилат» використовуються як взаємозамінні (крім тих випадків коли це буде змінювати сенс сказаного) і включають акрилові кислоти, ангідриди та їх похідні, такі як їх C1-C5 алкілові складні ефіри, акрилові кислоти, заміщені нижчими алкілами, наприклад, C1-C5 заміщені акрилові кислоти, такі як метакрилова кислота, етакрилова кислота і тому подібне, та їх C1-C5 алкілові складні ефіри, якщо тільки однозначно не буде вказано іншого. Терміни «(мет)акриловий» або «(мет)акрилат» припускають включення як акрилової/акрилатної, так і метакрилової/метакрилатної форм передбачуваного матеріалу, наприклад, (мет)акрилатний мономер.

Термін «затвердіваючий» відповідно до того, як він використовується, наприклад, у зв'язку з затвердіваючою композицією, означає, що вказана композиція є такою, що полімеризується або зшивається по функціональних групах, наприклад, способами, які включають нижченаведені, але не обмежуються тільки ними: термічний (у тому числі і затвердіння за температури навколишнього середовища) і/або каталітичний вплив.

Термін «затвердіння», «отвердіння» і подібні до них терміни, які вживаються у відношенні до затверділої або затвердіваючої композиції, наприклад, «затверділа композиція» в певному конкретному описі, означають, що, щонайменше,

частина компонентів, які полімеризуються і/або зшиваються, і які утворюють затвердіваючу композицію, полімеризується і/або зшиваються. На додачу до цього, затвердіння полімеризованої композиції, позначає вплив на згадану композицію умов затвердіння, таких як нижченаведені, але перелік яких не обмежується тільки цими: термічне затвердіння, що призводить до проходження реак-

ції для реакційно-здатних функціональних груп композиції і яке викликає в результаті проходження полімеризації і утворення полімеризату. У випадку впливу на полімеризовану композицію, умов затвердіння після проходження полімеризації і пост-реакції для більшості реакційно-здатних кінцевих груп швидкість реакції для решти реакційно-здатних кінцевих груп, які не прореагували, стає все більш і більш низькою. Полімеризована композиція, може бути піддана впливу умов затвердіння аж до її, щонайменше, часткового затвердіння. Термін «щонайменше, часткове затвердіння» позначає дію на полімеризовану композицію умов затвердіння, коли реакція протікає, щонайменше, для частини реакційно-здатних груп композиції з утворенням полімеризату. Полімеризована композиція, також може бути піддана впливу умов затвердіння, таких за яких досягалось, власне кажучи, повне затвердіння, і де додаткове затвердіння в результаті не призводить до значного додаткового поліпшення властивостей полімеру, таких як твердість.

Термін «реакційно-здатний» відноситься до функціональної групи, здатної брати участь в хімічній реакції сама з собою і/або з іншими функціональними групами, самовільно або при дії тепла або у присутності каталізатора або будь-яким іншим способом, відомим фахівцям у відповідній галузі техніки.

Даний винахід відноситься до затвердівачих плівкотвірних композицій. Плівкотвірні композиції містять полімерне зв'язуюче, яке містить складний поліефір, який має гідроксилфункціональні групи. Такі складні поліефіри можуть бути отримані будь-яким відомим способом, наприклад, в результаті конденсації багатоатомних спиртів і полікарбонових кислот. Придатні багатоатомні спирти включають нижченаведені, але не обмежуються тільки цими: етиленгліколь, пропіленгліколь, бутіленгліколь, 1,6-гексилгліколь, неопентилгліколь, діетиленгліколь, гліцерин, триметилпропан і пентеритрит. Зазвичай використовують неопентилгліколь. Придатні полікарбонові кислоти включають нижченаведені, але не обмежуються тільки ними: бурштинова кислота, адіпінова кислота, азелаїнова кислота, себаїнова кислота, малеїнова кислота, фумарова кислота, фталева кислота, тетрагідрофталева кислота, гексагідрофталева кислота, яку часто використовують, і тримелітова кислота. Крім вищезазначених полікарбонових кислот можуть бути використані і функціональні еквіваленти кислот, такі як ангідриди, якщо такі існують, або нижчі алкілові складні ефіри кислот, такі як метилові складні ефіри.

Складний поліефір, який використовується в полімерному зв'язуючому (а), зазвичай має еквівалентну масу гідроксильної групи, меншу, ніж 250 г/еквівалент, наприклад, меншу, ніж 200 г/еквівалент, або меншу, ніж 175 г/еквівалент, при розрахунку на тверду речовину смоли найскладнішого поліефіру. У певних варіантах реалізації даного винаходу гідроксилфункціональні групи приєднані до складного поліефіру у вигляді кінцевих груп; тобто, вони розташовуються на кінці основного ланцюга полімеру. Додаткові гідроксильні

групи в полімерному ланцюзі можуть бути бічними, будучи приєднаними по довжині полімерного ланцюга, наприклад на відгалуженнях.

У певних варіантах реалізації даного винаходу, полімерне зв'язуюче може додатково містити інший полімер, який має функціональні групи активного водню. Інший полімер може включати один або декілька полімерів, які обираються з поміж акрилових полімерів, складного поліефіру, поліуретану, поліаміду, простого поліефіру, полісилану і/або полімерів простого ефіру силілу, які мають один або декілька різних типів функціональних груп активного водню, таких як бічні і/або кінцеві гідроксильні групи, карбокислотні групи, аміногрупи, тіольні групи, карбаматні групи, уретанові групи, амідогрупи і/або сечовинні групи. Найчастіше функціональні групи включають гідроксильні групи. У загальному випадку даними полімерами можуть бути будь-які полімери, які відносяться до вищезазначених типів і отримані будь-яким способом, відомим фахівцям у відповідній галузі техніки. Часто використовують акрилові поліолі.

Кількість полімеру, присутнього в полімерному зв'язуючому а), у загальному випадку знаходиться в діапазоні від 10 до 90 масових відсотків, такому як від 20 до 80 масових відсотків або від 40 до 60 масових відсотків, при розрахунку на сукупну масу твердої речовини смоли (отверджувач плюс всі полімери, які мають функціональні групи) в плівкотвірній композиції.

Затвердівачі плівкотвірні композиції даного винаходу додатково містять отверджувач б), поліізоціанат, який містить, має, щонайменше, три ізоціанатфункціональні групи.

Поліізоціанат може включати один трьохфункціональний поліізоціанат або суміш двох і більше різних трьохфункціональних поліізоціанатів і може обиратись з поміж одного або декількох поліізоціанатів, таких як триізоціанати, зокрема ізоціанурати.

Придатні трьохфункціональні ізоціанати включають нижченаведені, але не обмежуються тільки ними: тримери ізофторондіізоціанату, триізоціанатонан, трифенілметантріізоціанат, 1,3,5-бензолтріізоціанат, 2,4,6-толуолтріізоціанат, адукт триметилолу і тетраметилксилолдіізоціанату, який продається під найменуванням CYTHANE 3160 компанією CYTEC Industries, Inc., DESMODUR N 3300, який є ізоціануратом гексаметилендіізоціанату, і DESMODUR Z 4470 - тример ізофторондіізоціанату, з яких обидва доступні від компанії Bayer Corporation. Конкретно, поліізоціанатами, які використовуються, є циклічні ізоціанати, зокрема, ізоціанурати діізоціанатів, таких як гексаметилендіізоціанат і ізофторондіізоціанат.

Поліізоціанатом також може бути будь-який з тих, які були описані раніше, будучи підданими подовженню ланцюга під дією одного або декількох поліамінів і/або поліолів з використанням придатних матеріалів і методик, відомих фахівцям у відповідній галузі техніки, за тієї умови, що отриманий в результаті поліізоціанат матиме, щонайменше, три ізоціанатфункціональні групи.

Поліізоціанат, відповідно до даного винаходу, може мати вільні ізоціанатні групи, придатні для

використання в двокомпонентній затвердіваючій плівкотвірній композиції, або ізоціанатні групи можуть бути блоковані, що робить їх придатними для використання в однокомпонентній затвердіваючій плівкотвірній композиції. Приклади придатних блокуючих агентів, включають ті матеріали, які видалятимуться за підвищених температур, такі як нижчі аліфатичні спирти, зокрема метанол, оксими, такі як метилетилкетоксим, лактами, такі як капролактаму, і піразоли, такі як диметилпіразол.

У певних варіантах реалізації даного винаходу отверджувач b) може додатково містити амінопласт. Звичайні амінопласти зшивачі добре відомі на сучасному рівні техніки і описуються, наприклад, в патенті США № 5256452; колонка 9, рядки 10-28. Придатні смоли амінопластів в своїй основі можуть мати продукти приєднання формальдегіду і речовини, які мають аміно- або амідогрупу. Найбільш широко поширеними і такими, що найчастіше використовуються в даному винаході є продукти конденсації, отримані в результаті реакції спиртів і формальдегіду з меламіном, сечовиною або бензогуанаміном. Хоча альдегідом, який тут використовується, найчастіше і є формальдегід, інші подібні продукти конденсації можуть бути отримані і з інших альдегідів, таких як ацетальдегід, кротоновий альдегід, акролеїн, бензальдегід, фурфураль, гліоксаль тощо.

Також можуть бути використані і продукти конденсації інших амінів і амідів, наприклад, альдегідні конденсати триазинів, діазинів, триазолів, гуанідинів, гуанамінів і алкіл- і арилзаміщених похідних таких сполук, зокрема алкіл- і арилзаміщені сечовини і алкіл- і арилзаміщені меламіни. Не обмежуючі приклади таких сполук включають N,N'-диметилсечовину, бензосечовину, диціандіамід, формгуанамін, ацетогуанамін, гліколурил, амелін, 3,5-діамінотріазол, триамінопіримідин і 2-меркапто-4,6-діамінопіримідин. Амінопласт зшивач може бути мономерним або полімерним і може бути частково або повністю алкільованим.

Кількість отверджувача b) у загальному випадку знаходиться в діапазоні від 10 до 90 масових відсотків або від 20 до 80 масових відсотків або від 30 до 60 масових відсотків, при розрахунку на сукупну масу твердої речовини смоли (отверджувач плюс всі полімери, які мають функціональні групи) в плівкотвірній композиції.

У певних варіантах реалізації даного винаходу композиція може додатково включати органічні або частіше неорганічні часточки, які перед введенням в композицію покриття характеризуються середнім розміром часточок, меншим, ніж 100 мікрон, або меншим, ніж 50 мікрон. У інших варіантах реалізації даний винахід відноситься до раніше описаних композицій, де перед введенням в композицію покриття часточки характеризуються середнім розміром часточок в діапазоні від 1 до менше, ніж 1000 нанометрів, або від 1 до 100 нанометрів або від 5 до 50 нанометрів або, часто, від 5 до 25 нанометрів. Розмір часточок може потрапляти в діапазони, які визначені будь-якою комбінацією даних значень, включаючи приведені значення. Такі часточки в композиції зазвичай присутні в кількості в діапазоні від 0,1 до 10 масових

відсотків, часто від 0,5 до 5 масових частин, при розрахунку на сукупну масу твердої речовини смоли в композиції.

Часточки можуть бути отримані з матеріалів, обраних з поміж полімерних і не полімерних неорганічних матеріалів, полімерних і не полімерних органічних матеріалів, композитних матеріалів і сумішей з будь-яких вище перелічених варіантів. Відповідно до того, як в цьому документі використано термін «отриманий з», він відповідає відкритому, наприклад, «включаючому», формулюванню пункту формули винаходу. Як такий він припускає, що композиція, «отримана з» переліку перерахованих компонентів, є композицією, яка включає, щонайменше, дані перераховані компоненти, і що під час отримання композиції вона може додатково включати також інші, не перераховані компоненти. На додачу до цього, відповідно до того, як в цьому документі використано термін «полімер», він передбачає включення олігомерів і без обмеження включає як гомополімери, так і співполімери.

Відповідно до того, як в цьому документі використано термін «полімерний неорганічний матеріал», він позначає полімерний матеріал, який включає елементарну ланку основного ланцюга, що повторюється, на основі елементу або елементів, відмінних від вуглецю. Для отримання докладнішої інформації слід звернутися до публікації James Mark et al., *Inorganic Polymers*, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992) at page 5, яка конкретно включається до даного документа як посилання. Крім того, відповідно до того, як в цьому документі використано термін «полімерні органічні матеріали», він позначає синтетичні полімерні матеріали, напівсинтетичні полімерні матеріали і природні полімерні матеріали, з яких всі включають елементарну ланку основного ланцюга, що повторюється, на основі вуглецю.

Відповідно до того, як в цьому документі використано термін «органічний матеріал», він позначає вуглецевмісні сполуки, де вуглець зазвичай пов'язаний сам із собою і з воднем, а часто також і з іншими елементами, і виключає подвійні сполуки, такі як оксиди вуглецю, карбіди, дисульфід вуглецю і тому подібне; такі потрібні сполуки, як ціаніди металів, карбоніли металів, фосген, карбонілдисульфід і тому подібне; і вуглецевмісні іонні сполуки, такі як карбонати металів, наприклад, карбонат кальцію і карбонат натрію. Дивіться публікації R. Lewis, Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, (12th Ed. 1993) at pages 761-762 і M. Silberberg, *Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change* (1996) at page 586.

Відповідно до того, як в цьому документі використано термін «неорганічний матеріал», він позначає будь-який матеріал, який не є органічним матеріалом.

Відповідно до того, як в цьому документі використано термін «композитний матеріал», він позначає комбінацію з двох і більше відмінних між собою матеріалів. Часточки, отримані з композитних матеріалів, в загальному випадку характеризуються твердістю на своїй поверхні, яка відрізняється від твердості у внутрішніх областях

часточки, розташованих під її поверхнею. Кажучи конкретніше, поверхню часточки можна модифікувати будь-яким способом, який є добре відомим на сучасному рівні техніки, включаючи нижченаведений, але не обмежуючись тільки ним: хімічна або фізична зміна характеристик її поверхні з використанням методик, відомих на сучасному рівні техніки.

Наприклад, часточка може бути отримана з первинного матеріалу, який буде підданий нанесенню покриття, плакіруванню або інкапсулюванню з використанням одного або декількох вторинних матеріалів до отримання композитної часточки, яка характеризується більш м'якою поверхнею. У ще одному альтернативному варіанті реалізації часточки, які отримуються з композитних матеріалів, можуть бути отримані з первинного матеріалу, який буде підданий нанесенню покриття, плакіруванню або інкапсулюванню з використанням іншої форми первинного матеріалу. Для отримання докладнішої інформації щодо часточок, придатних для використання в даному винаході, зверніться до публікації G. Wyruch, *Handbook of Fillers*, 2nd Ed. (1999) at pages 15-202, яка конкретно включається до даного документа як посилання.

Часточки, придатні для використання в композиціях покриттів винаходу, можуть містити неорганічні елементи або сполуки, відомі на сучасному рівні техніки. Придатні часточки можуть бути отримані з керамічних матеріалів, металевих матеріалів і сумішей з будь-яких вище перелічених варіантів. Придатні керамічні матеріали включають оксиди металів, нітриди металів, карбіди металів, сульфідні металів, силікати металів, бориди металів, карбонати металів і суміші з будь-яких вище перелічених варіантів. Конкретним не обмежувачим прикладом нітриду металів є, наприклад, нітрид бору; конкретним не обмежувачим прикладом оксидів металів є, наприклад, оксид цинку; не обмежувачими прикладами придатних сульфідів металів є, наприклад, дисульфід молібдену, дисульфід танталу, дисульфід вольфраму і сульфід цинку; не обмежувачими придатними прикладами силікатів металів є, наприклад, силікати алюмінію і силікати магнію, такі як вермікуліт.

Часточки можуть включати, наприклад, ядро, власне кажучи, з індивідуального неорганічного оксиду, такого як діоксид кремнію в колоїдній, пірогенній або аморфній формі, оксид алюмінію або колоїдний оксид алюмінію, діоксид титану, оксид цезію, оксид ітрію, колоїдний оксид ітрію, діоксид цирконію, наприклад, колоїдний або аморфний діоксид цирконію, і суміші з будь-яких вище перелічених варіантів; або з неорганічного оксиду одного типу, на який осаджують органічний оксид іншого типу. Необхідно розуміти, що у разі використання затверділої композиції винаходу як світлопроникного покривного покриття, наприклад, як прозорого покриття в багатокомпонентній композиції композитного покриття, часточки не повинні створювати серйозних перешкод для реалізації оптичних властивостей затверділої композиції. Відповідно до того, як в цьому документі використано термін «світлопроникний», він позначає де-

монстрацію затверділим покриттям показника каламутності за ВУК, меншого, ніж 50, згідно вимірюванню з використанням приладу ВУК/Haze Gloss.

Неполімерні неорганічні матеріали, придатні для використання при отриманні часточок, які використовуються в композиціях даного винаходу, включають неорганічні матеріали, вибрані з поміж графіту, металів, оксидів, карбідів, нітриду, бориду, сульфідів, силікатів, карбонатів, сульфатів і гідроксидів. Не обмежувачим прикладом придатного неорганічного оксиду є оксид цинку. Не обмежувачі приклади придатних неорганічних сульфідів включають дисульфід молібдену, дисульфід танталу, дисульфід вольфраму і сульфід цинку. Не обмежувачі приклади придатних неорганічних силікатів включають силікати алюмінію і силікати магнію, такі як вермікуліт. Не обмежувачі приклади придатних металів включають молібден, платину, паладій, нікель, алюміній, мідь, золото, залізо, срібло, сплави і суміші з будь-яких вище перелічених варіантів.

У певних варіантах реалізації даний винахід відноситься до композицій, які включають часточки, де часточки обираються з поміж пірогенного діоксиду кремнію, аморфного діоксиду кремнію, колоїдного діоксиду кремнію, включаючи тип, описаний в розділі прикладів публікації патентної заявки Сполучених Штатів № 20060188722 A2, як посилання включеної до даного документа, оксиду алюмінію, колоїдного оксиду алюмінію, діоксиду титану, оксиду цезію, оксиду ітрію, колоїдного оксиду ітрію, діоксиду цирконію, колоїдного діоксиду цирконію і сумішей з будь-яких вище перелічених варіантів. У інших варіантах реалізації даний винахід відноситься до раніше описаних композицій, де часточки містять колоїдний діоксид кремнію. Як описувалося раніше, дані матеріали можуть бути, а можуть і не бути піддані поверхневій обробці.

До рецептури затвердіваючих композицій даного винаходу можуть бути введені також інші не обов'язкові інгредієнти, такі як забарвлюючі речовини, каталізатори, пластифікатори,

антиоксиданти, тиксотропні добавки, просто рово утруднені амінові світлостабілізатори, поглиначі УФ-випромінювання і стабілізатори. Дані інгредієнти можуть бути присутніми (в кожному випадку окремо) в кількостях, що доходять аж до 10 відсотків, що часто знаходяться в діапазоні від 0,1 до 5 масових відсотків, при розрахунку на суху масу твердої речовини смоли плівкотвірної композиції. У разі включення до композиції даного винаходу отверджувачів амінопластів також можуть бути включені і каталізатори, зокрема кислотнотфункціональні каталізатори, відомі фахівцям у відповідній галузі техніки як придатні для використання в композиціях, затвердіння яких проводиться із застосуванням амінопласту, такі як паратолуолсульфонова кислота, додецилбензолсульфонова кислота тощо.

Покриття даного винаходу також можуть містити забарвлюючу речовину. Відповідно до того, як в цьому документі використано термін «забарвлююча речовина» позначає будь-яку речовину, яка надає композиції забарвлення і/або іншої непро-

зорості і/або іншого візуального ефекту. Забарвлююча речовина може бути доданою в покриття в будь-якій придатній формі, такий як у вигляді дискретних часточок, дисперсій, розчинів і/або пластивців. У покриттях даного винаходу можуть бути використані одна забарвлююча речовина або суміш двох і більше забарвлюючих речовин.

Приклади забарвлюючих речовин включають пігменти, барвники і фарби, такі як ті матеріали, які використовуються в лакофарбній промисловості і/або перераховуються Асоціацією виробників сухих фарб (АВСФ), а також композиції, які створюють спеціальний ефект. Забарвлююча речовина може включати, наприклад, тонко подрібнений твердий порошок, який є нерозчинним, але змочуваним за умов використання. Забарвлююча речовина може бути органічною або неорганічною і може бути агломерованою або неагломерованою. Забарвлюючі речовини можуть бути введені в покриття в результаті розмелювання або простого перемішування. Забарвлюючі речовини можуть бути введені в покриття в результаті розмелювання з використанням зв'язуючого для розмелювання, такого як акрилове зв'язуюче для розмелювання, використання якого повинне бути знайоме фахівцям у відповідній галузі техніки.

Приклади пігментів і/або композицій пігментів включають нижченаведені, але не обмежуються тільки цими: карбазолдіоксазиновий неочищений пігмент, азо-, моноазо-, дисазо-пігменти, пігмент нафтол AS, пігменти сольового типу (краплаки), бензімідазоловий, конденсаційні, металокомплексні, ізоіндолінонові, ізоіндолінові та поліциклічні фталоціанінові, хінакридонові, периленові, перинонові, дикетопіролопіролові, тіоіндигові, антрахінонові, індантронові, антрапіримідинові, флавантронові, пірантронові, антантронові, диоксазинові, триарилкарбонієві, хінофталонові пігменти, дикетопіролопіроловий червоний («DPPBO red»), діоксид титану, технічний вуглець та їх суміші. Терміни «пігмент» і «забарвлений наповнювач» можуть бути використані як взаємозамінючі.

Приклади барвників включають нижченаведені, але не обмежуються тільки ними: ті матеріали, які містять розчинник і/або мають водну основу, такі як кислотні барвники, азоїдні барвники, основні барвники, прями барвники, дисперсні барвники, реактивні барвники, барвники, розчинні в органічних середовищах, сірчисті барвники, протравні барвники, наприклад, ванадат вісмуту, антрахінон, перилен, алюміній, хінакридон, тіазол, тіазин, азо, індигоїд, нітро, нітросо, оксазин, фталоціанін, хінолін, стильбен і трифенілметан.

Приклади фарб включають нижченаведені, але не обмежуються тільки цими: пігменти, що диспергують в носіях на водній основі або носіях, які змішуються з водою, такі як продукт AQUACHEM 8 96, комерційно доступний від компанії Degussa, Inc., продукти CHARISMA COLORANTS і MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS, комерційно доступні в підрозділі Accurate Dispersions division компанії Eastman Chemical, Inc.

Як наголошувалося раніше, забарвлююча речовина може мати форму дисперсії, включаючи нижченаведені, але перелік яких не обмежується

тільки цією: дисперсія наночастинок. Дисперсії наночастинок можуть включати один або декілька типів високодиспергованих наночастинок забарвлюючих речовин і/або часточок забарвлюючих речовин, які створюють бажане видиме забарвлення і/або непрозорість і/або візуальний ефект. Дисперсії наночастинок можуть включати забарвлюючі речовини, такі як пігменти або барвники, що мають розмір часточок, менший, ніж 150 нм, зокрема менший, ніж 70 нм, або менший, ніж 30 нм. Наночасточки можуть бути отримані в результаті розмелювання початкових органічних або неорганічних пігментів за допомогою розмелювальних тіл, які мають розмір часточок, менший, ніж 0,5 мм. Приклади дисперсій наночастинок та способів їх отримання приведені в патенті США № 6875800 B2, який включено до даного документа як посилання. Дисперсії наночастинок також можуть бути отримані в результаті кристалізації, осадження, газофазної конденсації і хімічного стирання (тобто, неповного розчинення). Для зведення до мінімуму повторного агломерування наночастинок в покритті може бути використана дисперсія наночастинок з нанесеним покриттям із смоли. Відповідно до використання в цьому документі «дисперсія наночастинок з нанесеним покриттям із смоли» позначає безперервну фазу, в якій диспергують дискретні «композитні мікрочасточки», включаючи наночасточку і покриття із смоли на наночастці. Приклади дисперсій наночастинок з нанесеним покриттям із смоли і способів їх отримання приведені в заявці США № 10/876031, поданій 24 червня 2004 року, яка як посилання включається до даного документа, і попередній заявці США № 60/482167, поданій 24 червня 2003 року, яка також як посилання включається до даного документа.

Приклади композицій, які створюють спеціальний ефект, які можуть бути використані в покритті даного винаходу, включають пігменти і/або композиції, які створюють один або декілька зорових ефектів, таких як віддзеркалення, перламутровий ефект, металевий блиск, фосфоресценція, флуоресценція, фотохромізм, фоточутливість, термохромізм, гоніохромізм і/або зміна забарвлення. Додаткові композиції, які створюють спеціальний ефект, можуть надавати і інших властивостей сприйняття, таких як віддзеркалення, непрозорість або текстура. У одному не обмежуючому варіанті реалізації композиції, які створюють спеціальний ефект, можуть створювати зрушення кольору, такий що забарвлення покриття змінюватиметься при розгляданні покриття під різними кутами. Приклади композицій, які створюють ефект кольору, приведені в патенті США № 6894086, який, як посилання включено до даного документа. Додаткові композиції, які створюють ефект кольору, можуть включати прозору слюду з нанесеним покриттям і/або синтетичну слюду, діоксид кремнію з нанесеним покриттям, оксид алюмінію з нанесеним покриттям, прозорий рідкокристалічний пігмент, рідкокристалічне покриття і/або будь-яку композицію, яка виникає інтерференцію в результаті різниці показників заломлення усередині матеріалу, а не унаслідок різниці показників заломлення між поверхнею матеріалу і повітрям.

У певних не обмежуваних варіантах реалізації в покритті даного винаходу можуть бути використані фоточутлива композиція і/або фотохромна композиція, які зворотно змінюють своє забарвлення при дії на них одного або декількох джерел світла. Фотохромна і/або фоточутлива композиції можуть бути активовані в результаті впливу на них випромінювання певної довжини хвилі. Тоді, коли композиція стає збудженою, молекулярна структура змінюється, і змінена структура демонструє нове забарвлення, яке відрізняється від первинного забарвлення композиції. При припиненні впливу випромінювання фотохромна і/або фоточутлива композиція може повернутися в стан спокою, до якого повертається первинне забарвлення композиції. У одному не обмежуваних варіанті реалізації фотохромна і/або фоточутлива композиція може бути беззбудженою в незбудженому стані і демонструвати забарвлення у збудженому стані. Повна зміна забарвлення може відбуватися протягом проміжку часу тривалістю від мілісекунд до декількох хвилин, наприклад від 20 секунд до 60 секунд. Приклади фотохромної і/або фоточутливої композиції включають фотохромні барвники.

У одному не обмежуваних варіанті реалізації фоточутлива композиція і/або фотохромна композиція можуть асоціюватися і/або, щонайменше, частково зв'язуватися, наприклад в результаті ковалентного зв'язування, з полімером і/або полімерними матеріалами полімеризованого компоненту. В протилежність деяким покриттям, в яких фоточутлива композиція може мігрувати з покриття і кристалізуватися в основі, фоточутлива композиція і/або фотохромна композиція, яка асоціюється і/або, щонайменше, частково зв'язана з полімером і/або полімеризованим компонентом, відповідно до одного не обмежуваних варіанту реалізації даного винаходу, демонструють мінімальну міграцію з покриття. Приклади фоточутливих композицій і/або фотохромних композицій і способів їх отримання приведені в заявці США з реєстраційним номером 10/892919, поданій 16 липня 2004 року і як посилання включеній в цей документ.

У загальному випадку забарвлююча речовина в композиції покриття може бути присутньою в будь-якій кількості, достатній для надання бажаної візуальної властивості і/або ефекту кольору. Забарвлююча речовина може складати від 1 до 65 масових відсотків при розрахунку на масу справжніх композицій, наприклад від 3 до 40 масових відсотків або від 5 до 35 масових відсотків, при цьому масовий відсоток отримують при розрахунку на сукупну масу композицій.

Затвердівачі плівкотвірні композиції даного винаходу можуть містити кольорові пігменти, які зазвичай використовуються в поверхневих покриттях, і можуть бути використані в монопокриттях, які характеризуються високим блиском; тобто, пігментованих покриттях, які характеризуються високим блиском. Під «високим блиском» слід розуміти те, що затверділе покриття характеризується блиском при 20°C і/або визначеним значенням РВ («розпізнавання віддзеркалення»), яке дорівнює, щонайменше, приблизно 80, відповідно до вимірювання

стандартними методиками, відомими фахівцям у відповідній галузі техніки. Такі стандартні методики включають методику документа ASTM D523 для вимірювання блиску і документа ASTM E430 для вимірювання значення РВ.

Затвердівачі плівкотвірні композиції даного винаходу в альтернативному варіанті можуть бути використані як один або декілька шарів композиції багат шарового композитного покриття, такого як визначене далі композитне покриття системи «забарвлене покриття плюс прозоре покриття». Наприклад, композиція може використовуватися як забарвлене покриття основи і/або як світлопроникне покривне покриття. Композиція також може бути використана в комбінації з іншими покриттями в композиції композитного покриття.

Затвердівачі плівкотвірні композиції даного винаходу можуть бути затвердівачими за температур навколишнього середовища або за підвищених температур залежно від хімічного механізму зшивання, що використовується. Плівкотвірні композиції даного винаходу в альтернативному варіанті можуть бути використані як автомобільні ґрунтовки, електроосаджувані ґрунтовки, покриття основи, прозорі покриття і монопокриття, а також в промислових і інших галузях застосування. Завдяки своїм описаним далі характеристикам самовідновлення найбільш придатними для використання вони є як покривні покриття, зокрема, прозорих покриттів і монопокриттів. Композиції легко можуть бути отримані в результаті простого перемішування інгредієнтів з використанням методик складання рецептури, добре відомих в сучасному рівні техніки.

Композиції даного винаходу можуть бути нанесені на будь-який широкий асортимент основ, таких як металеві, скляні, деревні і/або полімерні основи, і можуть бути нанесені звичайними способами, включаючи нижченаведені, але не обмежуючись тільки цими: нанесення покриття пензлем, зануренням, обливанням, розпилюванням тощо. Найчастіше їх наносять шляхом розпилювання. Можуть бути використані звичайні методики розпилювання і устаткування для розпилювання стислим повітрям, безповітряного розпилювання і електростатичного розпилювання із застосуванням ручних і/або автоматичних способів. Придатні основи включають нижченаведені, але не обмежуються тільки цими: металеві основи, такі як чорні метали, цинк, мідь, магній, алюміній, сплави алюмінію, і інші основи з металів і сплавів, які зазвичай використовуються при виготовленні кузовів автомобілів та інших транспортних засобів. Основи з чорних металів можуть включати залізо, сталь та їх сплави. Не обмежуючі приклади придатних для використання матеріалів на основі сталі включають холоднокатану сталь, сталь, оцинковану (з нанесеним покриттям з цинку) гарячим способом, сталь, оцинковану електролітичним способом, неіржавіючу сталь, декапіровану сталь, залізо-цинковий сплав, такий як GALVANNEAL, та їх комбінації. Також можуть бути використані і комбінації або композити з чорних і кольорових металів.

Композиції даного винаходу також можна наносити і на основи з еластомерів або пластиків,

таких як, ті, які є у автотранспортних засобів. Під «пластиком» розуміється будь-який із звичайних термопластичних або термозастигаючих синтетичних непровідних матеріалів, зокрема, термопластичних олефінів, таких як поліетилен і поліпропілен, термопластичного уретану, полікарбонату, термозастигаючого листового формувального матеріалу, матеріалу, що отримується способом реакційного литного формування, матеріалів на основі акрилонітрилу, найлону і тому подібного.

У певних варіантах реалізації даний винахід відноситься до багатокомпонентних композицій композитного покриття, що включають покриття основи, осаджене з композиції покриття основи, яке містить пігмент, яка може включати будь-яку з вищезазначених затвердівачих композицій покриттів, і покривне покриття, осаджене з будь-яких раніше описаних композицій покриттів даного винаходу. У одному варіанті реалізації даний винахід відноситься до раніше описаної багатокомпонентної композиції композитного покриття, де композиція покривного покриття після затвердіння є світлопроникною, і її вибирають з поміж будь-яких раніше описаних композицій. Компоненти, які використовуються для отримання композиції покривного покриття в даних варіантах реалізації, можуть бути вибрані з поміж компонентів покриття, які обговорювалися раніше, а додаткові компоненти також можуть бути вибрані з поміж тих, які раніше перераховувалися. Необхідно розуміти, що одна або обидві композиції, вибрані з поміж композицій покриття основи і композиції покривного покриття, можуть бути отримані з затвердівачих композицій покриттів даного винаходу.

Якщо покриття основи не буде отримане з композиції даного винаходу (але покривне покриття буде отримано з затвердівачої композиції покриття даного винаходу), то тоді композицією покриття у покритті основи в системі покриттів «забарвлене покриття плюс прозоре покриття» може бути будь-яка композиція, придатна для використання в галузях застосування покриттів, зокрема автомобільних галузях застосування. Композиція покриття у покритті основи може містити зв'язуючу смолу, і пігмент і/або іншу забарвлюючу речовину, а також необов'язкові добавки, добре відомі в сучасному рівні техніки композицій покриттів. Не обмежувачими прикладами зв'язуючих смол, є акрилові полімери, складні поліефіри, алкідні і поліуретани.

Композиції покриттів основи можуть бути нанесені на будь-яку з описаних раніше основ будь-якою звичайною методикою нанесення покриття, такою як ті, які описувалися раніше, але найчастіше їх наносять шляхом розпилювання. Можуть бути використані звичайні методики розпилювання і устаткування для розпилювання стислим повітрям, безповітряного розпилювання і електростатичного розпилювання із застосуванням або ручних, або автоматичних способів. Товщина отриманих в результаті плівок може варіюватися бажаним чином.

Після отримання плівки покриття основи на основі, покриття основи може затверднути або в альтернативному варіанті піддано впливу стадії

висушування, при якій перед нанесенням прозорого покриття з плівки покриття основи в результаті нагрівання або витримування протягом періоду висушування на повітрі відгонять, щонайменше, деяку кількість розчинника. Придатні умови висушування можуть залежати, наприклад, від конкретної композиції покриття основи і від вологості навколишнього середовища у випадку водної композиції.

Композиція світлопроникного або прозорого покривного покриття на покриття основи може бути нанесена будь-яким звичайним методом нанесення покриття включаючи нижченаведені, але не обмежуючись тільки цими: будь-які з тих, які описувалися раніше. Світлопроникне покривне покриття може бути нанесене на затверділе покриття основи або на висушене покриття основи перед тим, як покриття основи затверділо. У останньому випадку після цього два покриття можуть бути нагріті для одночасного затвердіння обох шарів покриттів.

На перше покривне покриття може бути нанесена композиція другого покривного покриття для отримання покривного покриття системи «прозоре покриття на прозорому покритті». Композиція першого покривного покриття може бути нанесена на описане раніше покриття основи. Композиція другого покривного покриття може бути нанесена на затверділе перше покривне покриття або на висушене перше покривне покриття перед тим, як покриття основи і перше покривне покриття затверділи. Після цього покриття основи, перше покривне покриття і друге покривне покриття можуть бути нагріті для одночасного затвердіння трьох покриттів.

Необхідно розуміти, що композиції другого світлопроникного покривного покриття і першого світлопроникного покривного покриття можуть бути ідентичними або різними за тієї умови, що при нанесенні в режимі «мокре на мокре» одне покривне покриття, власне кажучи, не створюватиме перешкод для затвердіння іншого, наприклад, унаслідок інгібування випаровування розчинника/води з нижнього шару. Крім того, як перше покривне покриття, так і друге покривне покриття, можуть бути затвердівачими композиціями покриття даного винаходу. У альтернативному варіанті з затвердівачої композиції покриття даного винаходу може бути отримано тільки друге покривне покриття.

Якщо перше покривне покриття не міститиме затвердівачої композиції покриття даного винаходу, то тоді воно може, наприклад, містити будь-яку зшивану композицію покриття, що містить термозатвердівачий матеріал покриття і отверджувач.

Зазвичай після отримання першого покривного покриття поверх покриття основи, перше покривне покриття піддають впливу стадії висушування, на якій перед нанесенням другого покривного покриття з плівки відгонять, щонайменше, частину розчинника в результаті нагрівання, або, в альтернативному варіанті, витримування протягом періоду висушування на повітрі або проведення стадії затвердіння. Придатні умови висушування залежа-

тимуть від конкретних плівкотвірних композицій, що використовуються.

Плівкотвірна композиція даного винаходу у разі використання композиції другого покривного покриття може бути нанесена так, як це описувалося раніше для першого покривного покриття, відповідно до будь-якої звичайної методики нанесення покриття. Умовами затвердіння можуть бути ті, які описувалися раніше для покривного покриття.

Затвердіваючі плівкотвірні композиції даного винаходу після нанесення на основу як покриття і після затвердіння демонструють мікротвердість за Фішером, яка дорівнює, щонайменше, 120 за температури навколишнього середовища в діапазоні від 15 до 25°C, і температуру розм'якшення, більшу або рівну 35°C.

На додачу до цього, в певних варіантах реалізації даного винаходу затвердіваючі плівкотвірні композиції даного винаходу після нанесення на основу у вигляді покриття і після затвердіння демонструють самовідновлювання згідно вимірювання за МЕТОДОМ ВИПРОБУВАННЯ НА СУХЕ СТИРАННЯ, про що свідчить відновлення блиску при 20°C, рівне, щонайменше, 75 %, часто, щонайменше, 80 % і навіть, щонайменше, 90 %. У МЕТОДІ ВИПРОБУВАННЯ НА СУХЕ СТИРАННЯ затверділе покриття на основі піддають випробуванню, проводячи спочатку для покриття вимірювання блиску при 20°C («первинний блиск»). Після цього покриття піддають лінійному дряпанню зваженим наждачним папером, роблячи десять подвійних стирань з використанням приладу Atlas AATCC CROCKMETER, Model CM-5, доступного від компанії Atlas Electric Devices Company з Чикаго, Іллінойс. Наждачний папір, що використовується, є листами 9-мікронного полірувального паперу 3M 281Q WETORDRY™ PRODUCTION™, які комерційно доступні від компанії 3M Company з Сент-Пола, Мінесота. Після дряпання основу з нанесеним покриттям нагрівають до температури основи в діапазоні від 35 до 60°C протягом періоду часу тривалістю від 10 десяти секунд аж до ночі з використанням будь-якого придатного джерела тепла, такого як термічна або конвекційна піч, рідина (тобто, тепла вода), термоповітродувка, інфрачервона лампа, сонячне світло, інші джерела ІЧ-випромінювання, гаряча камера і тому подібне, а після цього знову вимірюють блиск при 20°C. Покриття успішно проходить МЕТОД ВИПРОБУВАННЯ НА СУХЕ СТИРАННЯ у разі збереження у нього, щонайменше, 60 % від його первинного блиску при 20°C. Збереження блиску вимірюють як 100% x блиск після дряпання/первинний блиск.

На додачу до цього, в певних варіантах реалізації даного винаходу затвердіваючі плівкотвірні композиції даного винаходу після нанесення на основу у вигляді покриття і після затвердіння демонструють самовідновлювання згідно вимірюванню за ПЕРШИМ МЕТОДОМ ВИПРОБУВАННЯ НА МОКРЕ СТИРАННЯ, про що свідчить відновлення блиску при 20°C, рівне, щонайменше, 90%, часто, щонайменше, 91% і навіть, щонайменше, 92%.

На додачу до цього, в певних варіантах реалі-

зації даного винаходу затвердіваючі плівкотвірні композиції даного винаходу після нанесення на основу у вигляді покриття і після затвердіння демонструють самовідновлювання згідно вимірюванню за ДРУГИМ МЕТОДОМ ВИПРОБУВАННЯ НА МОКРЕ СТИРАННЯ, про що свідчить відновлення блиску при 20°C, рівне, щонайменше, 75%, часто, щонайменше, 80% і навіть, щонайменше, 84%.

На додачу до цього, в певних варіантах реалізації даного винаходу затвердіваючі плівкотвірні композиції даного винаходу після нанесення на основу у вигляді покриття і після затвердіння демонструють самовідновлювання згідно вимірюванню за ТРЕТИМ МЕТОДОМ ВИПРОБУВАННЯ НА МОКРЕ СТИРАННЯ, про що свідчить відновлення блиску при 20°C, рівне, щонайменше, 65%, часто, щонайменше, 70% і навіть, щонайменше, 74%.

На додачу до цього, в певних варіантах реалізації даного винаходу затвердіваючі плівкотвірні композиції даного винаходу після нанесення на основу у вигляді покриття і після затвердіння демонструють самовідновлювання згідно вимірюванню за ЧЕТВЕРТИМ МЕТОДОМ ВИПРОБУВАННЯ НА МОКРЕ СТИРАННЯ, про що свідчить відновлення блиску при 20°C, рівне, щонайменше, 50%, часто, щонайменше, 60% і навіть, щонайменше, 65%.

Кожен з МЕТОДІВ ВИПРОБУВАННЯ НА МОКРЕ СТИРАННЯ від ПЕРШОГО до ЧЕТВЕРТОГО відповідає випробуванню Amtec-Kistler Car Wash Test DIN 55668, яке проводиться при 10, 20, 30 або 40 циклах, відповідно, У ВИПРОБУВАННЯХ НА МОКРЕ СТИРАННЯ від ПЕРШОГО до ЧЕТВЕРТОГО затверділе покриття на основі піддають випробуванню, проводячи спочатку для покриття вимірювання блиску при 20°C («первинний блиск»). Потім покриття піддають випробуванню Amtec-Kistler Car Wash Test DIN 55668, що проводиться при 10, 20, 30 або 40 циклах, і після цього основу з нанесеним покриттям нагрівають до температури основи в діапазоні від 35 до 60°C протягом періоду часу тривалістю від 10 секунд аж до ночі з використанням будь-якого придатного джерела тепла, такого як термічна або конвекційна піч, рідина (тобто, тепла вода), термоповітродувка, інфрачервона лампа, сонячне світло, інші джерела 14-випромінювання, гаряча камера і тому подібне, а потім знову вимірюють блиск при 20°C.

Даний винахід конкретніше описується в приведених далі прикладах, які покликані виконувати тільки функції ілюстрації, оскільки фахівцям у відповідній галузі техніки будуть очевидні і його численні модифікації і варіації. Якщо тільки не буде вказано іншого, то всі частини і процентні величини будуть масовими.

Приклад А

Даний приклад описує отримання поліефірполіолу на основі складного ефіру - продукту реакції поліконденсації між 2,2-диметил-1,3-пропандіолом (CAS# 126-30-7) і гексагідрофталевим ангідридом (CAS# 85-42-7). Поліефірполіол на основі складного ефіру отримували таким чином:

У придатну реакційну ємність, оснащену установкою фракціонуючої перегонки, і засобом підт-

римування атмосфери азоту, додавали 3960 г 2,2-диметил-1,3-пропандіолу, 4041 г розплавленого гексагідрофталевого ангідриду, 8,000 г трифенілфосфіту і 0,810 г бутілстанонової кислоти. Суміш повільно нагрівали при установлені температури 120°C і механічному перемішуванні. Пікове тепло-виділення досягло 147°C, після чого суміш протягом 1 години витримували при приблизно 120°C. Після закінчення 1 години проводили продування азотом при витраті, рівній приблизно 0,5 ст. куб. фут/годину (14,2 дм³ за стандартних умов), і суміш поступово нагрівали до 210°C. При зменшенні температури дефлегматора до менше, ніж 50°C, фракціонуючу колонку видаляли і реакцію продовжували з установкою для простій перегонці. При кислотному числі 3,9 міліграм KOH/г суміш охоло-

джували до 80°C і додавали 1334,1 г н-бутилацетату. Суміш виливали при 60°C і вимірювали наступні кінцеві властивості: кислотне число 3,00 міліграм KOH/г, гідроксильне число 144,8 міліграм KOH/г, в'язкість за Гарднером-Холдтом Z3-Z4, 82,11 відсотка нелетких речовин (110°C протягом 1 години), середньообчислена молекулярна маса 701 і середньомасова молекулярна маса 1111 порівняно із стандартами полістиролів.

Приклади від 1 до 3 демонструють отримання затвердівачих плівкотвірних композицій, які відповідають даному винаходу. Композиції отримували в результаті спочатку перемішування окремих пакетів інгредієнтів, а після цього об'єднання пакетів безпосередньо перед нанесенням на основи.

ПРИКЛАД 1

Інгредієнт	Маса твердої речовини (грами)	Маса (грами)
ПАКЕТ 1		
Метиламилкетон	---	20,00
Butyl CELLOSOLVE Acetate ¹	---	2,50
Butyl CARBITOL Acetate ²	---	1,50
TINUVIN 928 ³	3,00	3,00
TINUVIN 292 ⁴	0,50	0,50
Поліефірполіол на основі складного ефіру з прикладу А	46,70	51,89
ВУК 331 ⁵	0,02	0,02
ПАКЕТ 2		
Метиламилкетон	---	4,33
DESMODUR N-3300A ⁶	53,30	53,30
ВСЬОГО	103,52	137,04

¹ Розчинник, доступний від компанії Dow Chemical Co.

² Розчинник, доступний від компанії Dow Chemical Co.

³ Поглинач УФ-випромінювання, доступний від компанії Ciba Specialty Chemicals.

⁴ Світлостабілізатор, доступний від компанії Ciba Additives.

⁵ Співполімер простий поліефір/диметилполісілоксан, доступний від компанії Вук Chemie.

⁶ Гексаметиленполіізоціанат, доступний від компанії Bayer Material Science LLC.

ПРИКЛАД 2

Інгредієнт	Маса твердої речовини (грами)	Маса (грами)
ПАКЕТ 1		
Метиламількетон	---	20,00
Butyl CELLOSOLVE Acetate	---	2,25
Butyl CARBITOL Acetate	---	1,00
TINUVIN 928	3,00	3,00
TINUVIN 292	0,50	0,50
Дисперсія пірогенного діоксиду кремнію ⁷	5,10	11,86
Акриловий поліол ⁸	5,00	7,14
Полієфірполіол на основі складного ефіру з прикладу А	39,91	44,34
ВУК 306 ⁹	0,01	0,11
ВУК 331	0,02	0,02
ПАКЕТ 2		
Метиламількетон	---	3,10
DESMODUR N-3300A	50,94	50,94
ВСЬОГО	104,48	144,26

⁷ Дисперсія пірогенного діоксиду кремнію, який складається з 8 % продукту AEROSIL R812 - гідрофобного аморфного діоксиду кремнію, доступного від компанії Degussa, розмолотого в полімері, який складається з 3 9% гідроксипропілакрилату, 20% стиролу, 19% бутилакрилату, 18% бутилметакрилату, 2% акрилової кислоти, 0,5% метилметакрилату, в суміші розчинників, утворений з 4 6% розчинника Aromatic 100 type, 44% ксилолу і 10% ізобутилового спирту, при рівні вмісту твердої речовини 71% і значенні Mw, рівному приблизно 7500.

⁸ Полімер, який складається з 39% гідроксипропілакрилату, 20% стиролу, 19% бутилакрилату, 18 % бутилметакрилату, 2 % акрилової кислоти, 0,5 % метилметакрилату, в суміші розчинників, утворений з 46 % розчинника Aromatic 100 type і 54 % ксилолу, при рівні вмісту твердої речовини 71 % і значенні Mw, рівному приблизно 7500.

⁹ Співполімер простий полієфір/диметилполісилоксан, доступний від компанії Вук Chemie.

ПРИКЛАД 3

Інгредієнт	Маса твердої речовини (грами)	Маса (грами)
ПАКЕТ 1		
Метиламількетон	---	20,00
Butyl CELLOSOLVE Acetate	---	2,25
Butyl CARBITOL Acetate	---	1, 00
TINUVIN 928	3,00	3,00
TINUVIN 292	0,50	0,50
Дисперсія пірогенного діоксиду кремнію	5,10	11,86
Колоїдний діоксид кремнію ¹⁰	1,00	6, 94
Акриловий поліол, який використовувався раніше	12,00	17,14
Полієфірполіол на основі складного ефіру, який використовувався раніше	34,11	37, 90
ВУК 306	0,01	0,11
ВУК 331	0, 02	0, 02
ПАКЕТ 2		
DESMODUR N-3300A	43,58	43,58
DESMODUR Z-4470BA ¹¹	6,16	8,80
ВСЬОГО	105,48	153,10

¹⁰ "Діоксид кремнію В", отриманий так, як це описувалося в заявці на патенті США з реєстраційним номером 11/145812, поданий 6 червня 2005 року, і як посилання включений до даного документа.

¹¹ Розчин смоли аліфатичного поліізоціанату, доступний від компанії Bayer Material Science LLC.

Плівкотвірні композиції (приклади 1-3) способом розпилювання наносили на пігментоване покриття основи до отримання на ґрунтованих панелях із сталі з гальванопокриттям композитних покриттів системи «забарвлене покриття плюс прозоре покриття». Використаними панелями були панелі з холоднокатаної сталі АСТ (10,16 см на 30,48 см) з гальванопокриттям ED6060, доступні від компанії АСТ Laboratories, Inc. На панелі наносили водні покриття основи HWB9517, які містять чорний пігмент, доступні від компанії PPG Industries, Inc. Покриття основи способом розпилювання в автоматичному режимі наносили на панелі із сталі з гальванопокриттям за температури навколишнього середовища (приблизно 70°F (21°C)). Для покриття основи цільовою була товщина сухої плівки в діапазоні приблизно від 0,5 до 0,7 мілів (приблизні від 12 до 17 мікрометрів). Перед нанесенням прозорого покриття панелі з нанесеним покриттям, основи зневоднювали протягом 5 хвилин при 176°F (80°C).

Кожну з композицій прозорих покриттів способом розпилювання в автоматичному режимі наносили на панель з нанесеним покриттям основи за температури навколишнього середовища до отримання двох покриттів при проведенні між нанесеннями миттєвого висушування за умов навколишнього середовища. Для прозорих покриттів цільовою була товщина сухої плівки 1,7 мілів (приблизно 43 мікрметри). Всі покриття перед пічкою піддавали миттєвому висушуванню на повітрі за температури навколишнього середовища. Панелі протягом тридцяти хвилин піддавали гарячому висушуванню при 285°F (140°C) для повного затвердіння покриття (покриттів). Панелі піддавали випробуванню на твердість (мікротвердість за Фішером). Панелі додатково піддавали впливу МЕТОДУ ВИПРОБУВАННЯ НА СУХЕ СТИРАННЯ і МЕТОДІВ ВИПРОБУВАННЯ НА МОКРЕ СТИРАННЯ від ПЕРШОГО до ЧЕТВЕРТОГО для визначення можливостей їх самовідновлювання. Нагрівання панелей під час випробування проводили шляхом занурення панелі, що має задири, на 10 хвилин у воду при 53°C

Фізичні властивості

Блиск за наявності задирів

Прозоре покриття	Первинний блиск при 20 °C	Мікротвердість за Фішером	Метод випробування на сухе стирання, за наявності задирів/(% відновлення), блиск при 20 °C	Метод випробування на мокре стирання, за наявності задирів/(% відновлення), блиск при 20 °C			
				перший	другий	третій	четвертий
Порівняльний	88	143	18/(40)	62/(74)	45/(61)	35/(45)	27/(36)
Приклад 1	88	139	14/(80)	71/(83)	66/(79)	56/(71)	54/(67)
Приклад 2	86	134	11/(81)	71/(82)	65/(78)	58/(72)	54/(68)
Приклад 3	85	143	49/(82)	63/(78)	51/(71)	43/(63)	38/(59)

- або -

% блиску

Прозоре покриття	Первинний блиск при 20 °C	Мікротвердість за Фішером	Метод випробування на сухе стирання, за наявності задирів/(% відновлення), блиск при 20 °C	Метод випробування на мокре стирання, за наявності задирів/(% відновлення), блиск при 20 °C			
				перший	другий	третій	четвертий
Порівняльний	88	143	20/(45)	70/(84)	51/(69)	40/(51)	31/(41)
Приклад 1	88	139	16/(91)	81/(94)	75/(90)	64/(81)	61/(76)
Приклад 2	86	134	13/(94)	83/(95)	76/(91)	67/(84)	63/(79)
Приклад 3	85	143	58/(96)	74/(92)	60/(84)	51/(74)	45/(69)

¹ Прозоре покриття TKU1050AR, комерційно доступне від компанії PPG Industries, Inc..

Дані в таблицях свідчать про те, що на відміну від звичайних прозорих покриттів, затвердіваючі плівкотвірні композиції даного винаходу демонструють характеристики самовідновлення.

