



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 46459

(13) A

(51) 6 C09D163/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ПОКРИТТІВ (ВАРІАНТИ)

1

2

(21) 2001075186

(22) 20 07 2001

(24) 15 05 2002

(46) 15 05 2002, Бюл. № 5, 2002 р.

(72) Волосюк Володимир Миконович, Каратеев  
Арнольд Михайлович, Пантелеева Лариса Воло-  
димирівна, Гермаш Євген Анатолійович

(73) Волосюк Володимир Миконович

(57) 1 Композиція для покриттів, яка містить  
гідроксилвмісний поліефір, поліізоціанатний от-  
верджувач та інертний розчинник, яка  
відрізняється тим, що вона містить як  
гідроксилвмісний поліефір - низькомолекулярну  
епоксидну діанову смолу, як поліізоціанатний от-  
верджувач - преполімер на основі то-  
луїлендіізоціанату та складного олігоефіру, мо-  
дифікованого висихаючими оліями, як розчинник -  
ароматичні вуглеводні та додатково містить ка-  
талізатор отвердження - марганцевий сикатив або  
третинний амін у таких співвідношеннях компо-  
нентів, мас. %

Низькомолекулярна епоксидна діанова смола	11,1-16,0
Преполимер на основі то- луїлендіізоціанату та складного олігоефіру, модифікованого висихаючими оліями	37,0-48,5
Ароматичні вуглеводні	35,0-45,0
Каталізатор отвердження	0,1-2,0

2 Композиція для покриттів за п. 1, яка відрізня-

ється тим, що як висихаючі олії вона містить  
льняну чи конопляну олії в суміші з тунговою олією  
або депдратовану ріцинову олію3 Композиція для покриттів за п. 1, яка відрізня-  
ється тим, що складний олігоефір, модифікований  
висихаючими оліями, крім олігоефіру фталевої  
кислоти додатково містить олігоефір малеїнової  
кислоти4 Композиція для покриттів, яка містить гідроксил-  
вмісний поліефір, поліізоціанатний отверджувач,  
інертний розчинник та пігмент, яка відрізняється  
тим, що вона містить як гідроксилвмісний поліефір  
- низькомолекулярну епоксидну діанову смолу, як  
поліізоціанатний отверджувач - преполимер на ос-  
нові толуїлендіізоціанату та складного олігоефіру,  
модифікованого висихаючими оліями, як розчин-  
ник - ароматичні вуглеводні, як пігмент - алюмініє-  
ву пудру та додатково містить каталізатор отвер-  
дження - марганцевий сикатив або третинний амін  
у таких співвідношеннях компонентів, мас. %

Низькомолекулярна епоксидна діанова смола	8,81-12,0
Преполимер на основі то- луїлендіізоціанату та складного олігоефіру, модифікованого ви- сихаючими оліями	34,0-40,0
Ароматичні вуглеводні	45,0-55,0
Каталізатор отвердження	0,1-2,0
Алюмінієва пудра	1,0-10,0

Винахід відноситься до полімерних лакофар-  
бових матеріалів, а саме до матеріалів, призначе-  
них для покриття внутрішніх та зовнішніх поверх-  
онь консервних банок та іншої тари для харчових  
продуктів, питної води та ін. з метою їх захисту від  
агресивних середовищ.Відомий лакофарбовий склад для одержання  
хімстійкого покриття, призначеного для захисту  
поверхонь, що експлуатуються в агресивних хар-  
чових середовищах, наприклад, в цукровому ди-  
фузійному сиропі, який містить 18-42% епоксидної  
смоли, 12-32% поліізоціанатного отверджувача та  
27-67% розчинника, (див., наприклад,а с № 410071, М. кл. С 09 D 3/58, С 09 D 3/72, С 08  
D 45/12, заявл. 07 06 71, опубл. 05 01 74, бюл.  
№ 1)Загальними ознаками відомої композиції та  
той, що заявляється, є наявність епоксидної смо-  
ли, поліізоціанатного отверджувача та розчинника.Недоліками відомого лакофарбового складу є  
наявність токсичного розчинника - циклогексано-  
ну, низька еластичність при згинанні, до вигину та  
міцність при ударі (3, 5, 10 мм та 5-10 см відпові-  
дно), та відсутність відомостей про режим отвер-  
дження та стійкість покриттів до дії 3% розчину  
харчової солі, оцтової кислоти, 2% розчину винної

(13) A

(11) 46459

(19) UA

кислоти, що використовуються для оцінки стійкості покриттів консервної тари до дії різних середовищ, що застосовуються при виготовленні консервів.

Найбільш близькою по технічній суті до запропонованої є композиція для покриттів, яка містить основу та полізоціанатний отверджувач (див., наприклад, а с № 1558946 А1, М кл. С 09 D 175/04, заявл. 16.11.87, опубл. 23.04.90, бюл. № 15). До складу основи входить складний олігоефір – суміш олігодіетиленадипнату 10,6-21,9%, олігодіетиленпропіленмалеїнатфталату – 5,7-18,6%, пігменти – 18,0-21,0%, як полізоціанат – адукт толуїлєндізоціанату з триметилпропаном – 24,6-37,2%, решта – інертний розчинник (суміш етилацетату з ацетоном або метилетилкетон = 1:1). Для розведення композиції до робочої в'язкості використовують бутилацетат. Вказана композиція має високу адгезію, міцність плівки при ударі, стійкість до кип'ятіння 70 годин.

Загальними ознаками відомої та композиції для покриттів, що заявляється по першому варіанту, є наявність у їх складі гідроксилвмісної основи – поліефіру, полізоціанатного отверджувача та інертного розчинника.

Загальними ознаками відомої та заявляємої композиції для покриттів по другому варіанту є наявність у їх складі гідроксилвмісної основи – поліефіру, полізоціанатного отверджувача, інертного розчинника та пігменту.

Недоліком відомої композиції по прототипу слід відзначити наявність у її складі високолетких та більш дорогих розчинників (етилацетату та ацетону) та тривалий час гелеутворення (від 10 до 48 хвилин), що перевищує час висихання одного шару при 70±2°C на 2-14 хвилин (див. табл. 2, 3 та 4 пункти), (на наш погляд в таблиці 2 час сушіння вказано помилково – 2-3 хвилини при 70°C, композиція не може отвердіти, тим паче, що час гелеутворення складає 18 хвилин у прикладах 2, 3, 6 та інших). В таблиці також відсутні дані по стійкості покриття до розчину солі, кислоти та ін.

В основу даного винаходу для двох варіантів покладена задача поліпшення композиції для покриттів, в якій за рахунок якісного та кількісного вмісту компонентів, забезпечується підвищення стійкості покриття до агресивних харчових середовищ і його фізико-механічних та захисних властивостей, прискорення часу ствердження, і досягнення розчинності частин системи композиції в ароматичних вуглеводневих розчинниках, що в цілому підвищує захисні властивості покриття до агресивних харчових середовищ та зниження пожежо- та вибухонебезпечності композиції.

Поставлена мета досягається тим, що в композиції для покриттів, яка містить гідроксилвмісний поліефір, полізоціанатний отверджувач та інертний розчинник, згідно з винаходом, вона містить як гідроксилвмісний поліефір – низькомолекулярну епоксидну діанову смолу, як полізоціанатний отверджувач – преполімер на основі толуїлєндізоціанату та складного олігоефіру, модифікованого висихаючими оліями, як розчинник – ароматичні вуглеводні та додатково містить каталізатор отвердження – марганцевий сикатив або третинний амін у таких співвідношеннях компонентів, мас. %

Низькомолекулярна епоксидна діанова смола 11,1-16,0

Преполімер на основі толуїлєндізоціанату та складного олігоефіру, модифікованого висихаючими оліями 37,0-48,5

Ароматичні вуглеводні 35,0-45,0

Каталізатор отвердження 0,1-2,0

Крім того,

– як висихаючі олії вона містить льняну чи конопляну олії в суміші з тунговою олією або дегідратовану рицинову олію

– складний олігоефір, модифікований висихаючими оліями, крім олігоефіру фталевої кислоти додатково містить олігоефір малеїнової кислоти

Поставлена мета досягається також тим, що в композиції для покриттів, яка містить гідроксилвмісний поліефір, полізоціанатний отверджувач, інертний розчинник та пігмент, згідно з винаходом, вона містить як гідроксилвмісний поліефір – низькомолекулярну епоксидну діанову смолу, як полізоціанатний отверджувач – преполімер на основі толуїлєндізоціанату та складного олігоефіру, модифікованого висихаючими оліями, як розчинник – ароматичні вуглеводні, як пігмент – алюмінієву пудру та додатково містить каталізатор отвердження – марганцевий сикатив або третинний амін у таких співвідношеннях компонентів, мас. %

Низькомолекулярна епоксидна діанова смола 8,81-12,0

Преполімер на основі толуїлєндізоціанату та складного олігоефіру, модифікованого висихаючими оліями 34,0-40,0

Ароматичні вуглеводні 45,0-55,0

Каталізатор отвердження 0,1-1,5

Алюмінієва пудра 1,0-10,0

Внаслідок використання винаходу, що заявляється, для двох варіантів забезпечується одержання технічного результату, який полягає у підвищенні стійкості покриття до агресивних харчових середовищ і його фізико-механічних та захисних властивостей, прискорення часу ствердження і досягнення розчинності частин системи композиції в ароматичних вуглеводневих розчинниках.

Між суттєвими ознаками винаходу, що заявляється, та технічним результатом, що досягається, існує такий причинно-слідчий зв'язок.

Використання для модифікації композиції низькомолекулярної епоксидної смоли діанового типу підвищує адгезію, твердість та захисні властивості плівки. Преполімер на основі толуїлєндізоціанату та складного олігоефіру, модифікованого висихаючими оліями, дозволяє з одного боку стверджувати епоксидну смолу, з другого боку такий олігомер сам здатний отверджуватися за рахунок декількох реакцій, які відбуваються в умовах гарячої сушки (утворення біуретних, алофанатних та інших зв'язків, реагування з вологим повітрям та за рахунок участі подвійних зв'язків жирнокислотних складових частин висихаючих олій з киснем повітря). Використання як каталізатора марганцевого сикативу або третинного аміну, прискорює протікання вищезгаданих реакцій плівкоутворення. Використання як розчинника вуглеводнів ароматичного типу, які відрізняються висо-

кою температурою самозаймання (500-600°C), особливо в умовах гарячої сушки консервної тари на конвейері, запобігає самозайманню парів розчинника в суміші з повітрям. Крім того, використання у композиції як висихаючої олії льняної, конопляної олії в суміші з тунговою олією або дегідратованої рицинової олії забезпечує утворення зшитиї структурно-полімерної сітки, що здійснюється як за рахунок оксиполімеризації, так і за рахунок полімеризації з участю супряжених дієнів, які містяться у тунговій або дегідратованій рициновій оліях, внаслідок чого зростають захисні властивості покриття до агресивних харчових середовищ. Якщо до складу складного оліоефіру, модифікованого висихаючими оліями, крім оліоефіру фталевої кислоти додатково додається оліоефір малеїнової кислоти, то підвищується як загальна ненасиченість оліоефіру, так і його здатність до утворення тривимірної плівки, що також підвищує захисні властивості покриття.

Композиція для покриттів по другому варіанту додатково, крім компонентів по першому варіанту, містить як пігмент – алюмінієву пудру в кількості 1-10% від маси композиції, що додає додаткові захисні властивості ствердженій плівці.

Композиція для покриттів для двох варіантів, що заявляються, є трьохкомпонентною системою гарячої сушки, яка складається з низькомолекулярної епоксидної діанової смоли та розчину поліуретанового преполімеру, яка додатково, для прискорення ствердження, містить каталізатор. Із низькомолекулярних епоксидних діанових смол використовують епоксидні смоли типу "ЕД-20", "ЕД-16" та інші. Як каталізатор ствердження використовують марганцевий сикатив типу нафтенату, октоату або опеату марганцю. Як розчинники використовують ароматичні вуглеводні, наприклад, толуол, ксилол або сольвент, які відрізняються високою температурою самозаймання (500-600°C). Зовнішній вигляд композиції однорідна прозора рідина від темно-жовтого до ясно-коричневого кольору. Після висихання композиція утворює рівну гляцеву плівку золотистого кольору без сторонніх включень.

У другому варіанті для підвищення захисних властивостей покриттів композиція додатково містить алюмінієву пудру та має жовтосріблястий колір.

Композицію для покриттів для двох варіантів, що заявляються, одержують таким відомим способом.

Преполімер на основі толуїлєндіізоціанату та складного оліоефіру, модифікованого висихаючими оліями, одержують згідно з патентом України № 20437А від 15.07.97 р. на винахід "Поліуретанова композиція для покриттів та спосіб її одержання".

Приклад. Основу оліоефіру готують у дві стадії. На першій стадії проводять алкохоліз, наприклад, 27,5% льняної (конопляної) та 27,5% тунгової олії або 55% дегідратованої рицинової олії, 18,0% гліцерину при 240±5°C до досягнення необмеженої розчинності проби продуктів алкохолізу в етиловому спирті ректифікаті, після чого температуру знижують до 180-190°C, додають фталевий ангідрид 27,0% та проводять реакцію поліетерифі-

кації при температурі 220±10°C з азеотропною відгонкою реакційної води за допомогою толуолу або ксилолу до одержання кислотного числа основи не більше 2мг КОН/г. Основу оліоефіру розчиняють в ароматичному вуглеводневому розчиннику, з одержанням розчину 50-55% концентрації, та фільтрують.

В разі відсутності тунгової або дегідратованої касторової олії готують оліоефір на одній льняній олії з наступним додатком на стадії поліетерифікації замість частини (наприклад, половини) фталевого ангідриду малеїнового ангідриду з метою підвищення загальної ненасиченості оліоефіру та його більшої здатності до реакції оксиполімеризації при формуванні покриттів.

Для цього на стадії алкохолізу, наприклад, 70% льняної олії взаємодіє з 17,5-18,5% пентаеритру при 250±5°C до досягнення необмеженої розчинності проби продукту алкохолізу в етиловому спирті дектифікаті, після чого температуру знижують до 180-190°C, додають спочатку 5,85% фталевого ангідриду і слідом при температурі 170-180°C – 5,85% малеїнового ангідриду, та проводять реакцію поліетерифікації при температурі 180±5°C з азеотропною відгонкою реакційної води за допомогою толуолу, ксилолу або сольвенту до досягнення кислотного числа основи оліоефіру не більше 4мг КОН/г. Основу оліоефіру розчиняють в ароматичному вуглеводневому розчиннику з одержанням розчину 50±5% концентрації.

Преполімер на основі толуїлєндіізоціанату та складного оліоефіру, модифікованого висихаючими оліями (поліуретановий преполімер) готують змішуванням, наприклад, 80% розчину оліоефіру з 25% толуїлєндіізоціанату, видержуванням суміші при температурі 30-40°C протягом 4-5 годин до завершення екзотермічної реакції приєднання ізоціанатних груп до гідроксильних груп з подальшим нагріванням розчину преполімеру до 100°C, з вакуумвідгонкою частини розчинника та вільного толуїлєндіізоціанату, наступного охолодження одержаного преполімеру до температури 20-40°C, розведенням у розчиннику та його фільтруванням.

Композиція для покриттів готується безпосередньо перед її застосуванням розчиненням у преполімері низькомолекулярної епоксидної діанової смоли типу "ЕД-20", "ЕД-16" та інших, наприклад, у співвідношенні 10-20% смоли на 90-80% розчину поліуретанового преполімеру з додатком до суміші 0,1-2,0% каталізатора ствердження – марганцевого сикативу типу нафтената, октоату або опеату марганцю.

У другому варіанті композицію для покриттів, що заявляється, одержують таким же чином, що й у першому варіанті, та додатково до готової композиції додають алюмінієву пудру в кількості 1-10% від маси композиції.

Нанесення композиції на консервну тару або кришки проводять їх зануренням, обливанням або пневматичним розпиленням. Відповідно до цього готову композицію додатково розводять ароматичним розчинником до в'язкості, яка забезпечує одержання покриття, вага сухої плівки якого становить 3-5г на 1м поверхні, товщина плівки при цьому повинна бути від 2,7 до 4,5мкм. Ствердження композиції проводять при 200±10°C протягом 2-

2,5 хвилини. На банках та кришках з білої жести гарячого та електродіодного лудіння, висушена плівка композиції складу по першому варіанту має зопотистий вигляд, тверда та блискуча, а по другому – жовтосріблястого кольору.

В таблиці 1 наведені приклади конкретного складу композиції, що пропонується, по двох варіантах, а в таблиці 2 – дані по властивостях покриттів на основі складу табл. 1.

Як видно з таблиці 2, перевага запропонованого складу композиції для покриття консервної тари реалізується тільки при заявлених співвідношеннях компонентів. В протилежному випадку погіршуються технічні властивості композиції та покриття на її основі. Так, наприклад, зменшення кількості епоксидної смоли по відношенню до поліуретанового преполімеру нижче 20% (приклад № 13 16,7% смоли типу "ЕД-20"), погіршує стійкість покриття до стерилізації при 120°C в рідинах, що є модельними середовищами для різних типів консервів. Підвищення вмісту епоксидної смоли по відношенню до поліуретанового преполімеру також погіршує властивості покриттів внаслідок того, що не вистачає ізоціанатних груп поліуретанового

преполімеру для повного ствердження епоксидної смоли (приклад № 4 та № 5). Вміст алюмінієвої пудри в композиціях (приклад №№ 10-12) від 1 до 10% поліпшує стійкість плівок у порівнянні з плівками, які не містять пудру, внаслідок підвищення бар'єрного ефекту. Вміст пудри вище 10% не рекомендується по літературним даним із-за погіршення властивостей покриттів.

Композиція для покриттів, що пропонується, дозволяє одержати покриття для консервної тари, яке швидко отверджується (за 2-3 хвилини, що дуже важливо в умовах конвейерного виробництва) та має підвищену хімічну стійкість, яке витримує випробування на стійкість плівки до стерилізації (при 120°C) у дистильованій воді, 3%-ному розчині оцтової кислоти, 3%-ному розчині хлористого натрію, 2%-них розчинах цитринової та винної кислоти, у білковій рідині під м'ясні консерви, тобто має високі фізико-механічні та захисні властивості покриття, що дозволяє використовувати її для захисту консервних банок та кришок від дії різного типу консервів (м'ясних, рибних, овочевих, фруктових та маринадів).

Таблиця 1

## СКЛАД КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ПОКРИТТІВ

Компоненти	Приклади складу композиції, мас. %													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Низькомолекулярна епоксидна діанова смола	16,0	15,5	11,1	16,2	16,2	12,3	12,3	12,3	13,33	8,8	10,11	11,04	12,06	8,96
Преполімер на основі толуїлендіізоціанату та складного олігоєфіру, модифікованого висихаючими оліями	48,5	43,8	47,5	37,0	37,0	41,0	41,0	41,0	44,0	44,0	34,0	37,0	40,0	30,04
Розчинник (ароматичні вуглеводні)	35,0	35,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	40,0	45,0	45,0	45,0	45,0	55,0
Каталізатор отвердження (марганцевий сикатив)	0,5	2,0	0,1	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	1,0	1,5	1,5	1,0
Пігмент (алюмінієва пудра)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	5,5	1,0	5,0
Всього:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Примітка: приклади 1-10 приведені для варіанту за п.1 формули винаходу, а приклади 11-14 - для варіанту за п.4.

Таблиця 2

## ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ПОКРИТТІВ

Показники	Властивості композиції по прикладам з таблиці 1													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Стійкість плівки при кип'ятінні у 3% розчині хлористого натрію, годин	8,0	10,0	6,0	7,0	6,0	8,0	10,0	9,0	10,0	9,0	10,0	12,0	5,0	14,0
Стійкість плівки до стерилізації при температурі (120°±2°C), хвилин,														
у дистильованій воді	90	120	60	80	60	90	120	100	120	100	120	140	50	140
у 3% розчині хлористого натрію	100	130	60	90	60	100	135	110	125	125	135	150	60	150
у 2% розчині винної кислоти	110	135	60	85	60	110	140	115	120	120	130	155	60	150
у 3% розчині оцтової кислоти	70	90	60	65	60	75	95	80	85	85	105	110	50	100
у 2% розчині цитринової кислоти	80	100	60	70	60	85	105	85	90	90	100	120	60	130
у білковій рідині	110	110	110	110	105	110	110	110	110	110	110	110	90	110

Примітка: 1) Всі композиції отверджувалися при температурі 200°±5°C на протязі 2,5 хвилини.

2) Плівки всіх композицій мали міцність при ударі на приладі типу У-1 - 50 см, еластичність плівки при згинанні - 1 мм, адгезію плівки за методом ґратчастих надрізів - 1 бал.

3) При стерилізації у білковій рідині (желатин - 3 мас.част.; поварена сіль - 1 мас.част., натрій сірчастий - 0,1 мас.част.; кислота молочна - 0,5 мас.част.; вода дистильована - до 100 мас.част.) покриття повинні витримувати на протязі 105 хвилин, у інших середовищах - не менше 60 хвилин.

4) При кип'ятінні у 3% розчині хлористого натрію покриття повинні витримувати не менше 6 годин.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 - 20 - 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 - 32 - 71