



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **87675** (13) **C2**
(51) **МПК (2009)**
C07D 207/416 (2006.01)
C08G 18/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

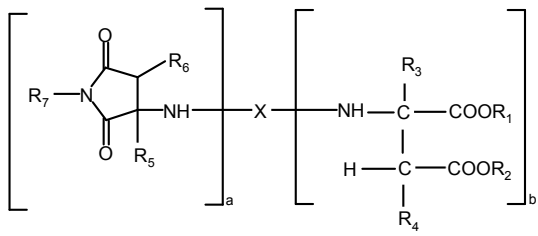
ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) АСПАРТАТИ, ПРИДАТНІ ЯК КОМПОНЕНТИ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ПОКРИТТІВ, ТА ЇХ ОДЕРЖАННЯ

1

(21) а200609238
(22) 18.01.2005
(24) 10.08.2009
(86) РСТ/US2005/001789, 18.01.2005
(31) 10/761,643
(32) 21.01.2004
(33) US
(46) 10.08.2009, Бюл.№ 15, 2009 р.
(72) ДАНИЕЛЬМАЕР КАРСТЕН, DE, ГАМБІНО ЧАРЛЬЗ А., US, ГЕРТЦМАНН РОЛЬФ, DE, РОС-ЛЕР РІЧАРД Р., US, УЕЙТ ТЕРРЕЛЛ Д., US, ВАР-ГО МАЙКЛ Е., US, СКВІЛЛЕР ЕДВАРД П., US, ХЕНДЕРСОН КАРЕН М., US
(73) БАЕР МАТЕРІАЛСАЄНС ЕЛЕЛСІ, US, БАЕР МАТЕРІАЛСАЄНС АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE
(56) US 5 126 170 A, 30.06.1992
US 5 847 195 A, 08.12.1998
(57) 1. Аспартат формули:



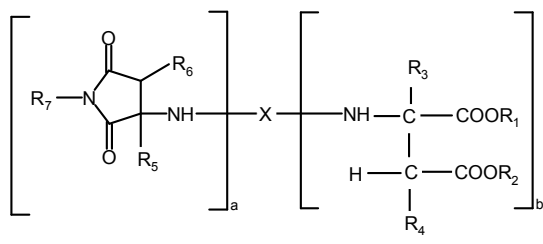
в якій

X означає двовалентну вуглеводневу групу, одержану шляхом видалення аміногруп з 1-аміно-3-амінометил-3,5,5-триметилциклогексану, біс-(4-аміноциклогексил)метану, біс-(4-аміно-3-метилциклогексил)метану, 1,6-діаміногексану, 2-метилпентаметилендіаміну, етилендіаміну або 3,3'-[1,2-етандііл-біс(окси)]біс-(1-пропанаміну), R³ і R⁴ означають водень, R¹ і R² кожний є алкільними групами, що мають від 1 до 8 атомів вуглецю, R⁵ і R⁶ можуть бути однаковими або різними і означають залишки, вибрані з групи, що складається з i) водню, ii) лінійних або розгалужених C₁-C₈ алкільних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів арильними групами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю, iii) C₆-C₁₀ арильних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів алкільними групами, що мають від 1 до 3 атомів вуглецю, та iv) разом утворюють шестичленну циклоалкільну

2

групу, де згадана циклоалкільна група є заміщеною від 0 до 3 разів алкільними групами, що мають від 1 до 3 атомів вуглецю, R⁷ означає залишок, вибраний з групи, що складається з i) водню, ii) лінійних або розгалужених C₁-C₈ алкільних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів арильними групами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю, iii) C₆-C₁₀ арильних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів алкільними групами, що мають від 1 до 3 атомів вуглецю, а i і b означають цілі числа від 1 до 5, за умови, що сума a і b дорівнює від 2 до 6.

2. Спосіб одержання аспартату формули :



в якій

X означає двовалентну вуглеводневу групу, одержану шляхом видалення аміногруп з 1-аміно-3-амінометил-3,5,5-триметилциклогексану, біс-(4-аміноциклогексил)метану, біс-(4-аміно-3-метилциклогексил)метану, 1,6-діаміногексану, 2-метилпентаметилендіаміну, етилендіаміну або 3,3'-[1,2-етандііл-біс(окси)]біс-(1-пропанаміну), R³ і R⁴ означають водень, R¹ і R² кожний є алкільними групами, що мають від 1 до 8 атомів вуглецю, R⁵ і R⁶ можуть бути однаковими або різними і означають залишки, вибрані з групи, що складається з i) водню, ii) лінійних або розгалужених C₁-C₈ алкільних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів арильними групами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю, iii) C₆-C₁₀ арильних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів алкільними групами, що мають від 1 до 3 атомів вуглецю, та iv) разом утворюють шестичленну циклоалкільну групу, де згадана циклоалкільна група є заміщеною від 0 до 3 разів алкільними групами, що мають від 1 до 3 атомів вуглецю, R⁷ означає залишок, вибраний з групи, що складається з i) водню, ii) лінійних або розгалужених C₁-

(13) **C2**

(11) **87675**

(19) **UA**

C₈ алкільних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів арильними групами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю, iii) C₆-C₁₀ арильних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів алкільними групами, що мають від 1 до 3 атомів вуглецю, а і b означають цілі числа від 1 до 5, за умови, що сума а і b дорівнює від 2 до 6,

який полягає у

A) взаємодії при температурі від 0 до 100 °C в розчині або без розчинника та при співвідношенні еквівалентів первинних аміногруп в компоненті а) до C=C подвійних зв'язків в компоненті b) від приблизно 1,1 : 1 до приблизно 3,0 : 1

а) ді- або поліамінів, що відповідають формулі (II) $X[-NH_2]_m$, (II)

із

b) сполуками, що відповідають формулі (III)

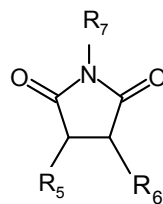
$R_3OOC-C(R_5)=C(R_6)-COOR_4$, (III)

де

X, R₁, R₂, R₃ і R₄ є такими, як визначено вище, і m означає ціле число від 2 до 6; та

B) взаємодії одержаного продукту з малеїнімідом.

3. Спосіб за п. 2, в якому згаданий малеїнімід має формулу:



в якій R₅, R₆ та R₇ є такими, як визначено вище.

4. Двокомпонентна композиція для покриттів, яка містить як зв'язувальний агент

a) поліізоціанатний компонент та

b) компонент, здатний до взаємодії з ізоціанатом, який містить

b1) аспартат за п. 1,

при цьому співвідношення еквівалентів ізоціанатних груп до груп, здатних до взаємодії з ізоціанатом, складає від приблизно 0,8 : 1 до приблизно 2,0 : 1.

5. Двокомпонентна композиція для покриттів за п. 4, яка додатково містить

b2) необов'язково інші сполуки, здатні до взаємодії з ізоціанатом.

6. Форполімер, що має в своєму складі сечовину, уретан, алофанат та/або біуретові структури, який містить продукт реакції поліізоціанату з аспартатом за п. 1.

Представлений винахід стосується нових аспартатів, способу їх одержання з первинних амінів і малеатів та їх застосування як реакційно здатних компонентів для поліізоціанатів в двокомпонентних композиціях поліуретанових покриттів і для одержання поліуретанових форполімерів.

Двокомпонентні композиції для покриттів, які містять як зв'язувальну речовину поліізоціанатний компонент у поєднанні з одним або декількома реакційнозданими ізоціанатними компонентами, відомі. Вони придатні для виготовлення високоякісних покриттів, які є твердими, еластичними, зносостійкими, стійкими до дії розчинників та атмосферних умов.

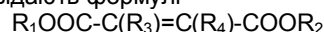
Вторинні поліаміни, які містять естерні групи, широко використовуються в промисловості двокомпонентних поверхневих покриттів. Вони є особливо придатними в комбінації з лакоутворюючими поліізоціанатами, як зв'язувальні агенти в покривних композиціях з високим вмістом твердих речовин та низьким вмістом розчинника або взагалі без нього, оскільки вони забезпечують швидке твердіння покриттів при низьких температурах.

Такими вторинними поліамінами є поліаспартати, які описані, наприклад, в патентах США №№5,126,170, 5,214,086, 5,236,741, 5,243,012, 5,364,955, 5,412,056, 5,623,045, 5,736,604, 6,183,870, 6,355,829, 6,458,293 та 6,482,333 та опублікованій Європейській патентній заявці №667,362. Крім того, також відомі аспартати, що містять альдіміногрупи (див. патенти США №№5,489,704, 5,559,204 та 5,847,195).

Також відомі амідоестери аспарагінової кислоти з вторинною аміногрупою (див. патент США №6,005,062). Їх застосування як єдиного compone-

нту, що взаємодіє з ізоціанатом, або у суміші з іншими компонентами, що взаємодіють з ізоціанатом, в двокомпонентних композиціях для покриттів також описано у вищенаведених патентах.

Спосіб одержання таких поліаспартатів представляє собою взаємодію відповідних первинних поліамінів з малеатами або фумаратами, що відповідають формулі



в якій R₁, R₂, R₃ та R₄ є однаковими або різними органічними групами, в результаті чого утворюються вторинні поліаміни. Внаслідок стеричних, структурних та електронних ефектів ці вторинні аміногрупи суттєво зменшують реакційну здатність по відношенню до ізоціанатних груп, внаслідок чого надійно та легко змішуються з поліізоціанатами.

Реакцією, яку використовують для одержання поліаспартатів, є додавання первинних амінів до активованого C-C подвійного зв'язку у вінілкарбонільних сполуках, яке описано в літературі (див. Chem. Ber. 1946, 38,83; Houben Weyl, Meth. d. Org. Chemie, том 11/1, 272 (1957); Usp. Chimii 1969, 38, 1933). Однак, було виявлено, що реакція не відбувається до кінця в процесі реального синтезу (наприклад, 24 години з перемішуванням при 60°C). Реальний ступінь перетворення в процесі реакції залежить від типу первинного поліаміну. Так, ступінь перетворення (виміряний за концентрацією вільного, не перетвореного малеату та фумарату, в який малеат трансформується в присутності основних каталізаторів) через 1 день з 1,6-гександіаміном складає близько 90-93%.

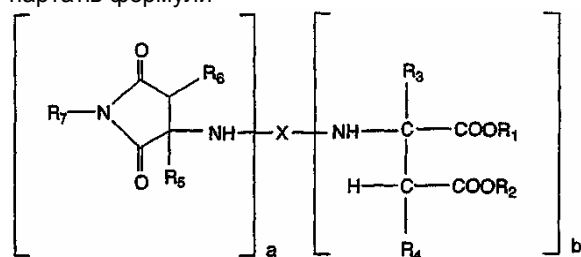
Ступінь перетворення через 1 день з циклоаліфатичним поліаміном, що має стерично утруд-

нені первинні аміногрупи, тобто, 4,4'-діаміно-3,3'-диметилдициклогексилметаном, складає лише 77%. Повне або суттєво повне перетворення досягається лише через декілька днів або, у випадку 4,4'-діаміно-3,3'-диметилдициклогексилметану, лише через декілька місяців.

В звичайному промисловому виробництві реакція відбувається протягом шести годин, причому перетворення становить приблизно між 75 та 95% в залежності від використовуваного аміну. "Незакінчений" матеріал завантажують і відправляють на зберігання, доки реакція не закінчиться. Це зазвичай відбувається будь-де протягом від двох до шести місяців. В патенті США №5,821,326 описується застосування певних п'ятичленних ароматичних кільцевих сполук як каталізатора для прискорення одержання аспартатів.

Певні аспартати здатні до подальшого перетворення (після твердіння з ізоціанатом) з утворенням гідантоїнової кільцевої структури. Таке утворення гідантоїну може приводити до усадки покриття та небажаного утворення спирту. Також повинно бути бажаним одержувати аспартат, що був би менш схильний до утворення гідантоїну.

Представлений винахід стосується нових аспартатів формули



в якій

X означає m-валентний органічний залишок, отриманий видаленням первинної аміногрупи або груп з ді- або поліаміну, що містить первинні аміногрупи і має середню числову молекулярну вагу від 60 до 6000, і який може містити додаткові функціональні групи, які є або реакційноздатними по відношенню до ізоціанатних груп або інертними до ізоціанатних груп при температурі до 100°C.

R³ і R⁴ можуть бути однаковими або різними і представляти водень або органічні групи, які є інертними по відношенню до ізоціанатних груп при температурі до 100°C або менше (обидва переважно є воднями),

R¹ і R² можуть бути однаковими або різними і представляти органічні групи, які є інертними по відношенню до ізоціанатних груп при температурі 100°C або менше (переважно C₁-C₈алкіл, та найбільш переважно метил або етил),

R⁵ і R⁶ можуть бути однаковими або різними і представляти залишки, вибрані з групи, що складається з i) водню, ii) лінійних або розгалужених C₁-C₈алкільних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів арильними групами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю, iii) C₆-C₁₀арильних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів алкільними групами, що мають від 1 до 3 атомів вуглецю, та iv) разом утворюють шестичленну циклоалкільную групу, де згадана циклоалкільна група є заміще-

ною від 0 до 3 разів алкільними групами, що мають від 1 до 3 атомів вуглецю,

R⁷ представляє залишок, вибраний з групи, що складається з i) водню, ii) лінійних або розгалужених C₁-C₈алкільних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів арильними групами, що містять від 6 до 10 атомів вуглецю, iii) C₆-C₁₀арильних груп, які можуть бути заміщені до трьох разів алкільними групами, що мають від 1 до 3 атомів вуглецю,

a і b означають цілі числа від 1 до 5, за умови, що сума a і b дорівнює від 2 до 6.

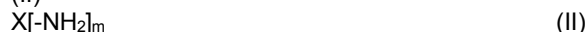
Продукти представленого винаходу, коли їх змішують з поізоціанатами, мають більшу життєздатність і забезпечують одержання більш жорстких покриттів, ніж аспартати, відомі з попереднього рівня техніки. Крім того, продукти мають меншу тенденцію до утворення гідантоїнових кілець.

Представлений винахід також стосується способу одержання аспартатів вищенаведеної формули, який полягає

A) у взаємодії при температурі від 0 до 100°C, в розчині або у відсутності розчинника

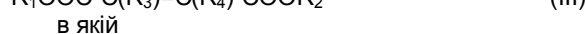
при еквівалентному співвідношенні первинних аміногруп в компоненті а) до C=C подвійних зв'язків у компоненті б) від приблизно 1,1 : 1 до приблизно 3,0 : 1

а) ді- або поліамінів, що відповідають формулі (II)



із

б) сполуками, що відповідають формулі (III)



в якій

X, R₁, R₂, R₃ і R₄ є такими, як визначено вище і

m означає ціле число від 2 до 6, та

В) взаємодії одержаного продукту з малеїнімідом.

Представлений винахід також стосується двокомпонентної покривної композиції, яка містить, як зв'язуючу речовину

а) поліізоціанатний компонент і

б) компонент, що взаємодіє з ізоціанатом, який містить

б1) сполуку, яка відповідає формулі (I) і

б2) необов'язково інші сполуки, що взаємодіють з ізоціанатом,

причому еквівалентне співвідношення ізоціанатних груп до груп, що взаємодіють з ізоціанатом, складає від приблизно 0,8:1 до приблизно 2:1, і необов'язково добавки, відомі в галузі технології покриття поверхонь.

Крім того, представлений винахід також стосується форполімерів, що містять сечовину, уретан, алофанат та/або біуретові структури, які базуються на продукті взаємодії поліізоціанатів з аспартатами згідно винаходу, необов'язково в суміші з одним або декількома компонентами, що взаємодіють з ізоціанатом.

Поліаміни, що є придатними в даному винаході, включають i) високомолекулярні аміни, що мають молекулярну вагу від 400 до приблизно 10.000, переважно 800 до приблизно 6.000, та ii) низькомолекулярні аміни, що мають молекулярну вагу нижче 400. Молекулярна вага є середньо числовою молекулярною вагою (M_n) і визначається

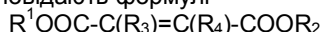
шляхом аналізу кінцевих груп (NH-число). Прикладами таких поліамінів є поліаміни, в яких аміногрупи приєднані до аліфатичних, циклоаліфатичних, ароматичних та/або ароматичних атомів вуглецю.

Придатні вихідні низькомолекулярні поліамінові сполуки включають етилендіамін, 1,2-та 1,3-пропандіамін, 2-метил-1,2-пропандіамін, 2,2-диметил-1,3-пропандіамін, 1,3-та 1,4-бутандіамін, 1,3-та 1,5-пентандіамін, 2-метил-1,5-пентандіамін, 1,6-гександіамін, 2,5-диметил-2,5-гександіамін, 2,2,4-та/або 2,4,4-триметил-1,6-гександіамін, 1,7-гептандіамін, 1,8-октандіамін, 1,9-нонандіамін, 1,10-декандіамін, 1,11-ундекандіамін, 1,12-додекандіамін, 1-аміно-3-амінометил-3,5,5-триметилциклогексан, 2,4- та/або 2,6-гексагідротолуолдіамін, "2,4'- та/або 4,4'-діамінодициклогексилметан, 3,3'-діалкіл-4,4'-діамінодициклогексилметани (такі як 3,3'-диметил-4,4'-діамінодициклогексилметан та 3,3'-діетил-4,4'-діамінодициклогексилметан), 1,3- та/або 1,4-циклогександіамін, 1,3-б/с(метиламіно)циклогексан, 1,8-п-метандіамін, гідразин, гідразиди семікарбазидокарбонових кислот, біс-гідразиди, біс-семікарбазиди, фенілендіамін, 2,4- та 2,6-толуолдіамін, 2,3- та 3,4-толуолдіамін, 2,4'-та/або 4,4'-діамінодифенілметан, високофункціональні поліфеніленполіметиленаполіаміни, одержані реакцією анілін/формальдегідної конденсації, N,N,N-трис-(2-аміноетил)амін, гуанідин, меламін, N-(2-аміноетил)-1,3-пропандіамін, 3,3'-діамінобензидин, поліоксипропіленаміни, поліоксиетиленами, змішані діаміни пропіленоксиду/етиленоксиду (такі як 3,3'-[1,2-етандііл-б/с(окси)біс-(1-пропанамін)], 2,4-біс-(4'-амінобензил)анілін та їх суміші.

Переважаючими поліамінами є 1-аміно-3-амінометил-3,5,5-триметилциклогексан (ізофорондіамін або IPDA), біс-(4-аміноциклогексил)метан, біс-(4-аміно-3-метилциклогексил)метан, 1,6-діаміногексан, 2-метилпентаметиленадіамін, етилендіамін та 3,3'-[1,2-етандііл-біс(окси)біс-(1-пропанамін)].

Придатні високомолекулярні поліаміни відповідають полігідроксильним сполукам, використовуваним для одержання NCO форполімерів, за винятком того, що кінцеві гідроксигрупи перетворюються в аміногрупи або шляхом амінування, або шляхом взаємодії гідроксигруп з діізоціанатом та наступного гідролізу кінцевої ізоціанатної групи до аміногрупи. Перевага серед високомолекулярних поліамінів надається поліетерам з кінцевими аміногрупами, таким як Джефамінові смоли від фірми Huntsman.

Придатними необов'язково заміщеними естерами малеїнової або фумарової кислоти для використання при одержанні аспартатів є естери, що відповідають формулі

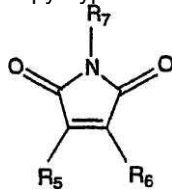


в якій R_3 , R_4 , R_5 та R_6 є такими, як визначено раніше. Приклади включають диметил, діетил, ди-н-бутил та змішані алкілові естери малеїнової та фумарової кислот і відповідні естери малеїнової та фумарової кислот, заміщені метилом в 2- та/або 3-положенні. Придатні малеати або фумарати для

одержання аспартатів представленого винаходу включають диметил-, діетил-, ди-н-пропіл-, діізопропіл-, ди-н-бутил- та ді-2-етилгексилмалеати, метилетилмалеат або відповідні фумарати.

Аспартати згідно з представленим винаходом одержують спочатку взаємодією компонента Aa) з компонентом Ab) при температурах між 0 та 100°C, переважно від 20 до 80°C і більш переважно від 20 до 60°C, де (i) співвідношення еквівалентів первинних аміногруп в компоненті а) до еквівалентів C є подвійних зв'язків в компоненті б) становить від приблизно 1,1:1 до приблизно 3,0:1, переважно від приблизно 1,1:1 до приблизно 2,0:1. Час реакції може змінюватися від приблизно 1 до приблизно 4 годин, в залежності від типу поліаміну та необхідної максимальної залишкової концентрації реагентів в реакційній суміші. Потім одержаний продукт піддають взаємодії з малеїнідом.

Придатними малеїнідами є малеїніди структури:



в якій R^5 , R^6 та R^7 є такими як визначено вище. Особливо придатні малеїніди включають N-метилмалеїнід, N-етилмалеїнід, N-пропілмалеїнід, N-ізопропілмалеїнід, N-ізобутилмалеїнід, N-бутилмалеїнід, N-амілмалеїнід, N-етиламилмалеїнід, N-метілоамілмалеїнід, N-метилгексилмалеїнід, N-фенілмалеїнід, N-етил-2-метилмалеїнід, N-2,3-триметилмалеїнід, 3-метил-N-фенілмалеїнід, N-феніл-3,4,5,6-тетрагідрофталімід та 3-феніл-N-фенілмалеїнід.

Цю другу реакцію зазвичай здійснюють при температурі від приблизно 50 до приблизно 100°C, протягом часу в інтервалі від приблизно 1 до приблизно 4 годин.

Співвідношення реагентів вибирають таким чином, щоб принаймні один моль малеїніду припадав на кожну непрореаговану аміногрупу. Потім надлишок малеїніду може бути видалений з одержанням 100% смолоподібного продукту, або він може залишитися і використовуватися як розчинник.

Спосіб одержання аспартатів згідно представленого винаходу може здійснюватися або в розчині, або у відсутності розчинника. Розчинник може також додаватися після процесу синтезу, наприклад, для зниження в'язкості. Придатні розчинники включають будь-які органічні розчинники, переважно ті, що відомі у технології одержання поверхневих покриттів. Приклади включають ацетон, метилетилкетон, метилізобутилкетон, н-бутилацетат, метоксипропілацетат, толуол, ксилол та вищі ароматичні розчинники (такі як розчинники Solvesso від Exxon).

Аспартати, одержані згідно з винаходом, можуть безпосередньо використовуватися як реакційні компоненти для поліізоціанатів після завершення процесу синтезу.

Одним із застосувань аспартатів представленого винаходу є одержання покриттів з двокомпонентних покровних композицій, що містять, як зв'язуючу речовину,

- а) поліізоціанатний компонент і
- б) компонент, що реагує з ізоціанатом, який містить

б1) аспартати згідно з винаходом і

б2) необов'язково інші відомі компоненти, що реагують з ізоціанатом.

Придатні поліізоціанатні компоненти а) є відомими і включають поліізоціанати, які відомі з хімії поліуретанів, наприклад, низькомолекулярні поліізоціанати та лакоутворюючі поліізоціанати, що одержані з таких низькомолекулярних поліізоціанатів. Перевага надається лакоутворюючим поліізоціанатам, які відомі з техніки поверхневих покриттів. Такі лакоутворюючі поліізоціанати містять біуретові групи, ізоціануратні групи, алофанатні групи, уретдіонові групи, карбодіімідні групи та/або уретанові групи і переважно одержуються з (цикло)аліфатичних поліізоціанатів.

Придатними низькомолекулярними поліізоціанатами для використання у відповідності з представленим винаходом або для одержання лакоутворюючих поліізоціанатів є такі, що мають молекулярну вагу від 140 до 300, такі як 1,4-тетраметилендіізоціанат, 1,6-гексаметилендіізоціанат (HDI), 2,2,4- та/або 2,4,4-триметилгексаметилендіізоціанат, додекаметилендіізоціанат, 2-метил-1,5-діізоціанатопентан, 1,4-діізоціанатоциклогексан, 1-ізоціанато-3,3,5-триметил-5-ізоціанатометилциклогексан (IPDI), 2,4- та/або 4,4'-діізоціанатодидициклогексилметан, 1-ізоціанато-1-метил-3(4)-ізоціанатометилциклогексан (IMCI), 2,4- та/або 2,6-гексагідротолуїлендіізоціанат (H₆TDI), 2,4- та/або 4,4'-діізоціанатодифенілметан або суміші цих ізомерів з їх вищими гомологами (які можуть бути одержані відомим способом фосгенуванням конденсату анілін/формальдегід), 2,4- та/або 2,6-діізоціанатотолуол та їх суміші. Застосування самих лише низькомолекулярних поліізоціанатів не є переважним. Також менш переважними є лакоутворюючі поліізоціанати, одержані з ароматичних поліізоціанатів, таких як 2,4- та/або 2,6-діізоціанатотолуол. Лакоутворюючі поліізоціанати, що містять уретанові групи, переважно заставані на низькомолекулярних полігідроксильних сполуках, що мають молекулярну вагу від 62 до 300, таких як етиленгліколь, пропіленгліколь та/або триметилпропан.

Переважними лакоутворюючими поліізоціанатами для використання як компоненту а) є такі, що засновані на 1, 6-гексаметилендіізоціанаті та мають вміст NCO-груп від 16 до 24 ваг.% та максимальну в'язкість при 23°C близько 10.000, переважно 3.000 мПа·с.

Компонент б1) вибирають з аспартатів представленого винаходу. Переважно X представляє двовалентну вуглеводневу групу, одержану шляхом видалення аміногрупи з 1-аміно-3-амінометил-3,5,5-триметилциклогексану (ізофорондіамін або IPDA), біс-(4-аміноциклогексил)метану, біс-(4-аміно-3-метилциклогексил)метану, 1,6-

діаміногексану, 2-метилпентаметилендіаміну, етилендіаміну та 3,3'-[1,2-етандіид-біс(окси)]біс(1-пропанаміну).

Особливо переважні вихідні компоненти б1) включають такі аспартати, в яких R₁ та R₂ представляють C₁-C₈алкільні групи, такі як метил, етил, н-пропіл, ізопропіл, н-бутил або 2-етил гексил.

Необов'язковими вихідними компонентами б2) є відомі сполуки, що містять щонайменше дві групи, що реагують з ізоціанатом, у тому числі групи, які реагують з ізоціанатними групами під дією або вологи та/або тепла. Приклади включають поліакрилати та поліестерполіолі з гідроксильними функціональними групами. Можуть також використовуватися суміші таких сполук.

В зв'язувальних речовинах, використовуваних згідно з винаходом, кількості компонентів а), б1) і (необов'язково) б2) вибирають таким чином, щоб співвідношення еквівалентів ізоціанатних груп до груп, що реагують з ізоціанатом, складало від приблизно 0,8:1 до приблизно 2,0:1, і переважно від приблизно 0,8:1 до приблизно 1,2:1.

Зв'язувальні речовини згідно з винаходом одержують змішуванням індивідуальних компонентів або в розчиннику, або без розчинників, які традиційно використовують в технології одержання поліуретанових поверхневих покриттів. Придатні розчинники включають етилацетат, бутилацетат, метоксипропілацетат, метилізобутилкетон, метилетилкетон, ксилол, N-метилпіролідон, уайт-спірит, хлорбензол, розчинник Solvesso або їх суміш.

Переважно, вагове співвідношення зв'язувальних компонентів а) і б) до розчинника в композиціях для покриттів згідно винаходу складає від приблизно 40:60 до приблизно 100:0, більш переважно від приблизно 60:40 до приблизно 100:0.

Композиції для покриттів можуть також містити добавки, відомі з технології поверхневих покриттів. Вони включають пігменти, наповнювачі, агенти, що регулюють текучість, каталізатори та агенти, що попереджують розшарування.

Властивості покриттів, одержаних з покровних композицій згідно винаходу, можуть бути відрегульовані відповідним вибором типу та співвідношення вихідних компонентів а), б1) та б2).

Композиції для покриттів можуть наноситися на будь-який субстрат одним шаром або декількома шарами відомими способами, наприклад, розбризкуванням, за допомогою пензля, занурюванням, поливом або з використанням валків або шпатель. Композиції для покриттів згідно винаходу є придатними для одержання покриттів на субстратах, таких як метали, пластики, дерево або скло. Композиції для покриттів особливо придатні для покриття сталевих листових матеріалів, які використовують у виробництві кузовів транспортних засобів, машин, облицювальних панелей, цистерн та контейнерів. Субстрати можуть бути забезпечені відповідними шарами ґрунтовки перед нанесенням покровних композицій згідно винаходу. Висушування покриттів можна здійснювати при температурі від близько 0 до 160°C.

Спосіб формування покриттів з використанням аспартатів представленого винаходу може також

використовуватися для виробництва фор полімерів, що містять сечовину, уретан, алофанат ат/або біуретові структури.

Аспартати представленого винаходу можуть безпосередньо використовуватися після завершення процесу синтезу, оскільки, на відміну від раніше відомих аспартатів, досягається майже абсолютний ступінь перетворення.

Внаслідок низької концентрації малеатів, фу-маратів та первинних аміногруп ці продукти є токсикологічно та фізіологічно безпечними. Вони також проявляють помірну, на противагу сильній, реакційну здатність по відношенню до ізоціанатів. Завдяки їх низькій в'язкості вони є більш ніж придатною альтернативою, як реактивні розбавники, органічним розчинникам, що забруднюють навколишнє середовище, які використовувалися раніше, і можуть, таким чином, використовуватися, у високоякісних двокомпонентних композиціях для покриттів з високим вмістом сухого залишку та з низьким вмістом розчинника або взагалі без розчинника.

Усі частки та відсотки в прикладах, які наведені далі, подані як вагові, якщо не вказано інакше.

Приклад 1:

Круглодонну колбу оснащували мішалкою, нагрівальною оболонкою, вхідним отвором для азоту, термopарою та додатковою воронкою. До колби при кімнатній температурі додавали 58ч. (1,0екв.) 2-метил-1,5-пентандіаміну. Через додаткову воронку додавали 137,7ч. (0,8екв.) діетилмалеату протягом шести хвилин. Температуру колби піднімали до 35°C. Реакційну суміш нагрівали до 60°C і витримували протягом семи годин, за цей час йодометричне титрування показало, що реакція закінчилась. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури. Додавали 25,02ч. (0,2екв.) N-етилмалеїніміду. Температуру підтримували при 25°C протягом восьми годин, поки реакція не закінчувалася. Прозорий, майже безбарвний кінцевий продукт мав в'язкість 260сПз і амінове число 251 (теоретичне амінове число: 253).

Приклад 2:

Круглодонну колбу оснащували мішалкою, нагрівальною оболонкою, вхідним отвором для азоту, термopарою та додатковою воронкою. До колби при кімнатній температурі додавали 105ч. (1,0екв.) біс-(лара-аміноциклогексил)метану. Через додаткову воронку додавали 129ч. (0,75екв.)

діетилмалеату протягом шести хвилин. Температуру колби піднімали до 33°C. Реакційну суміш нагрівали до 60°C і витримували протягом десяти годин, за цей час йодометричне титрування показало, що реакція закінчилась. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури. Додавали 31,28ч. (0,25екв.) N-етилмалеїніміду. Температуру підтримували при 25°C протягом восьми годин, поки реакція не закінчувалася. Прозорий, майже безбарвний кінцевий продукт мав в'язкість 6300сПз і амінове число 209 (теоретичне амінове число: 211).

Приклад 3:

Круглодонну колбу оснащували мішалкою, нагрівальною оболонкою, вхідним отвором для азоту, термopарою та додатковою воронкою. До колби при кімнатній температурі додавали 85ч. (1,0екв.) 5-аміно-1,3,3-триметилциклогексанметиламіну ("ізофорондіамін"). Через додаткову воронку додавали 137,7ч. (0,8екв.) діетилмалеату протягом шести хвилин. Температуру колби піднімали до 35°C. Реакційну суміш нагрівали до 60°C і витримували протягом десяти годин, за цей час йодометричне титрування показало, що реакція закінчилась. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури. Додавали 25,1ч. (0,20екв.) N-етилмалеїніміду. Температуру підтримували при 25°C протягом восьми годин, поки реакція не закінчувалася. Прозорий, майже безбарвний кінцевий продукт мав в'язкість 2070сПз і амінове число 223 (теоретичне амінове число: 227).

Зразки з Прикладів змішували вручну з Desmodur N-3300 (тримеризований гександіізоціанат, що має вміст NCO 21,8% і еквівалентну вагу 192), при еквівалентному співвідношенні NCO до NH, що складало 1. В'язкість вимірювали на вискозиметрі Brookfield. Час сушіння зразка вимірювали шляхом нанесення змішаного зразка на скло. Зразки наносили при вологості 10 mils. З інтервалом в 2 хвилини притискали до нанесеного зразка бавовняну кульку для перевірки твердіння плівки. Зразок плівки вважається повністю затверділим, якщо бавовняна кулька не залишає відбитку. Твердість за Шором вимірювали наливанням змішаного зразка в алюмінієвий ковпачок і вимірювали на твердість 3 дні по тому твердоміром Shore типу D-2, ASTM D2240. Результати наведені в таблиці нижче:

	Час висихання, хвил.	Життєздатність, хвил.	Твердість за Шором	Вигляд плівки
Зразок 1	<2	<2	79	Прозора
Зразок 2	10	8	75	Прозора
Зразок 3	25	20	75	Прозора

(Твердість за Шором через 3 дні після змішування)

Хоча винахід описаний вище детально з метою ілюстрації, треба розуміти, що такі деталі при-

значені виключно для таких цілей і що фахівцем можуть бути зроблені різні різновиди без відходу від суті та об'єму винаходу, якщо це не виходить за межі формули винаходу.

