РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 534 774** (13) **C1**

(51) МПК
C09D 175/08 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2013126305/05, 07.06.2013**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.06.2013

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **07.06.2013**

(45) Опубликовано: **10.12.2014** Бюл. № **34**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2393189 C1, 27.06.2010. RU 2304158 C2, 10.08.2007. RU 2213113 C2, 27.09.2003. RU 2073053 C1, 10.02.1997. JP 59166567 A, 19.09.1984**

Адрес для переписки:
420015, Татарстан, г.Казань, ул. К. Маркса, 68, ФГБОУ ВПО "Казанский национальный исследовательский технологический университет", Отдел патентно-изобретательской деятельности

(72) Автор(ы):
Бакирова Индира Наилевна (RU),
Галкина Наталья Викторовна (RU),
Каримова Гульнара Ринатовна (RU),
Самуилов Александр Яковлевич (RU),
Самуилов Яков Дмитриевич (RU),
Зенитова Любовь Андреевна (RU),
Минигулов Фарид Гертович (RU),
Розенталь Наталия Александровна (RU),
Пасерб Мария Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (RU)

(54) ПОЛИУРЕТАНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к составам пленкообразующих композиций и может быть использовано в качестве защитного полиуретанового покрытия для дерева, бетона, стекла, металла. Полиуретановая композиция для покрытий содержит полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, дибутилдилаурат олова, диол и растворитель. В качестве диола композиция содержит 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан. Техническим результатом изобретения является уменьшение количества дибутилдилаурата олова, повышение водостойкости покрытия, а также термостойкости покрытия: начальная температура разложения покрытия повышается на 53-63°С или 24-29%, температура потери 50% массы на 40-50°С или 10-13%. 1 табл., 10 пр.

RU 2534774 C1

RU 2534774 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 534 774** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C09D 175/08 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2013126305/05, 07.06.2013**

(24) Effective date for property rights:
07.06.2013

Priority:
(22) Date of filing: **07.06.2013**

(45) Date of publication: **10.12.2014** Bull. № **34**

Mail address:
420015, Tatarstan, g.Kazan', ul. K. Marksa, 68, FGBOU VPO "Kazanskij natsional'nyj issledovatel'skij tekhnologicheskij universitet", Otdel patentno-izobretatel'skoj dejatel'nosti

(72) Inventor(s):
Bakirova Indira Nailevna (RU),
Galkina Natal'ja Viktorovna (RU),
Karimova Gul'nara Rinatovna (RU),
Samuilov Aleksandr Jakovlevich (RU),
Samuilov Jakov Dmitrievich (RU),
Zenitova Ljubov' Andreevna (RU),
Minigulov Farid Gertovich (RU),
Rozental' Natalija Aleksandrovna (RU),
Paserb Marija Aleksandrovna (RU)

(73) Proprietor(s):
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovanija "Kazanskij natsional'nyj issledovatel'skij tekhnologicheskij universitet" (RU)

(54) POLYURETHANE COATING COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: polyurethane coating composition contains polyoxypropylene triol with molecular weight of 3000-5000, polyisocyanate based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, dibutyltin dilaurate, diol and a solvent. The diol used is 2,2-bis-[4-(2-oxyethoxy)-phenyl]-propane.

EFFECT: low amount of dibutyltin dilaurate, high water- and heat-resistance of the coating.

1 tbl, 10 ex

RU 2534774 C1

RU 2534774 C1

Изобретение относится к составам пленкообразующих композиций и может быть использовано в качестве защитного полиуретанового покрытия для дерева, бетона, стекла, металла.

Известна полиуретановая композиция для покрытий, содержащая полиоксипропилентриол, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и этилацетат, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000	100
полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата	100-200
этилацетат	100-200,

см. RU Патент №2073053, МПК^6 C09D 175/08, 1997.

Недостатком данной композиции является длительное время отверждения и высокое содержание в композиции токсичного полиизоцианата.

Наиболее близкой по технической сущности является полиуретановая композиция для покрытий, содержащая полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, дибутилдилаурат олова, диол и растворитель, в качестве диола композиция содержит 4,4'-диокси-2,2-дифенилпропан, в качестве растворителя - ацетон, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000	30-70
полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандинзоцианата	65-70
дибутилдилаурат олова	0,1-0,2
4,4'-диокси-2,2-дифенилпропан	70-30
ацетон	125,

см. RU Патент №2393189, МПК C09D 175/08(2006.01), C08G 18/65(2006.01), C08G 18/32(2006.01), C08G 18/24(2006.01), 2010.

Недостатком данной композиции является повышенное содержание дорогостоящего дибутилдилаурата олова, недостаточная водостойкость и пониженная термостойкость получаемого покрытия.

Задачей изобретения является получение полиуретановой композиции с меньшим содержанием дибутилдилаурата олова, повышенной водостойкостью и термостойкостью покрытия.

Техническая задача решается тем, что полиуретановая композиция для покрытий, содержащая полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, дибутилдилаурат олова, диол и растворитель, в качестве диола композиция содержит 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000	30-70
полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата	35-66
дибутилдилаурат олова	0,005-0,01
2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан	70-30
растворитель	134-166

Решение технической задачи позволяет уменьшить количество дибутилдилаурата олова в 20-40 раз, повысить водостойкость покрытия до 7 раз, повысить термостойкость покрытия: начальная температура разложения покрытия повышается на 53-63°С или 24-29%, температура потери 50% массы на 40-50°С или 10-13%.

Характеристика веществ, используемых в композиции:

- полиоксипропилентриол торговой марки «Лапрол 3003», молекулярная масса 3000,

по ТУ 2226-015-10488057-95;

- полиоксипропилентриол торговой марки «Лапрол 3600-2-12», молекулярная масса 3600, по ТУ 2226-015-10488057-94;

- полиоксипропилентриол торговой марки «Лапрол 5003-2-Б10», молекулярная масса 5000, по ТУ 2226-023-10488057-95;

- полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата торговой марки Суризон или Суризон П 85 по ТУ 113-03-29-22-84;

- 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан, белый порошок, гидроксильное число 330-360 мг КОН/г (см. US Патент №4261922, МПК C07C 41/16, 1981);

- дибутилдилаурат олова, см. Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш "Химия полиуретанов", М., "Химия", 1968 г., с.211;

- циклогексанон по ТУ 2633-011-44493179-98;

- сольвент нефтяной по ГОСТ 10214-78.

Пример 1 (по прототипу), мас.ч.:

Полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3600 в количестве 30 загружают в емкость с мешалкой, добавляют 4,4'-диокси-2,2-дифенилпропан (дифенилолпропан) 70, дибутилдилаурат олова 0,2, ацетон 125, перемешивают и вводят полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата марки Суризон в количестве 68, перемешивают до содержания NCO-групп не менее 10%. Композицию наносят на стекло, металл, дерево, бетон.

Пример 2 (по заявляемому объекту).

Композицию для покрытий получают путем смешения компонентов при следующем соотношении, мас.ч.:

Полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3600 48 загружают в емкость с мешалкой, добавляют 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан 52, дибутилдилаурат олова 0,005, циклогексанон 152, перемешивают и вводят полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата марки Суризон 52, перемешивают до содержания NCO-групп не менее 10%. Композицию наносят на стекло, металл, дерево, бетон.

Соотношения компонентов по примерам конкретного выполнения приведены в таблице.

Пример 3.

Композицию получают аналогично примеру 2, но используют смесь растворителей циклогексанона и сольвента нефтяного в количестве 152 мас.ч.

Примеры 4, 5.

Композицию получают аналогично примеру 2, но при другом соотношении полиоксипропилентриола и 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропана, при другом количестве полиизоцианата на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и растворителя.

Пример 6.

Композицию получают аналогично примеру 3, но используют полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000 и другое количество полиизоцианата на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

Пример 7.

Композицию получают аналогично примеру 3, но используют полиоксипропилентриол с молекулярной массой 5000 и другое количество полиизоцианата на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

Примеры 8, 9.

Композицию получают аналогично примеру 2, но при другом количестве дибутилдилаурата олова.

Пример 10.

Композицию получают аналогично примеру 9, но используют другой растворитель.

Покрытия на основе полиуретановой композиции по заявляемому объекту и прототипу получают на стальной, стеклянной, жестяной пластинах. Пленку на основе полиуретановой композиции получают путем нанесения композиции на пластину из фторопласта, после отверждения пленки ее отделяют от пластины и проводят испытания.

Физико-механические испытания образцов покрытия на пластинах и в виде пленки на основе полиуретановой композиции:

Время отверждения композиции определяют по отсутствию прилипания листа бумаги к покрытию на стальной пластине согласно ГОСТ 19003-73.

Относительную твердость покрытия на стеклянной пластине определяют по отношению к твердости стекла на маятниковом приборе марки МЭ-3 по ГОСТ 5233-67.

Адгезию определяют методом решетчатых надрезов покрытия на стальной пластине согласно ГОСТ 15140-78.

Прочность при ударе покрытия на стальной пластине определяют на приборе У-1А согласно ГОСТ 4763-73.

Прочность пленки при изгибе определяют путем сгибания пластины из жести с нанесенным на нее покрытием вокруг цилиндрического стержня определенного диаметра согласно ГОСТ 52740-2007.

Испытания пленки на водо-, бензо-, нефте-, маслостойкость определяют по равновесной степени набухания (см. таблицу).

Равновесную степень набухания пленки определяют по массе жидкости (воды, бензина, нефти или трансформаторного масла), поглощенной пленкой, согласно ГОСТ 7516.

Термостойкость пленки оценивают по значениям начальной температуры разложения ($T_{нач}$, °C) и температуры потери 50% массы ($T_{50\%}$, °C), определяемых по данным термогравиметрического анализа при скорости нагревания 2°C/мин в соответствии с ГОСТ 29127-91.

Свойства покрытия по примерам 1-10 приведены в таблице.

Таблица

Состав композиции, мас.ч., и свойства покрытия	1 (прототип)	Примеры по заявляемому объекту								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
Полиоксипропилентриол (Лапрол 3600-2-12)	30	48	48	30	70	-	-	48	48	48
Полиоксипропилентриол (Лапрол 3000)	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
Полиоксипропилентриол (Лапрол 5003-2-Б10)	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
4,4'-диокси-2,2-дифенилпропан	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2-Бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан	-	52	52	70	30	70	70	52	52	52
Полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметан-диизоцианата	68	52	52	66	35	66	63	52	52	52
Дибутилдилаурат олова	0,2	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,008	0,01	0,01
Ацетон	125	-	-	-	-	-	-	-	-	152
Циклогексанон	-	152	76	166	134	83	81	152	152	-
Сольвент нефтяной	-	-	76	-	-	83	81	-	-	-
Время отверждения, сут	1	1	1	1	1	1	1	0,9	0,5	1
Твердость, усл.ед.	0,87	0,88	0,88	0,9	0,8	0,9	0,85	0,88	0,88	0,88
Адгезия, балл	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Прочность при ударе, Н·м	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Прочность при изгибе, мм	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Равновесная степень набухания в различных средах, % масс.:										

- вода	1,25	0,25	0,25	0,20	0,30	0,18	0,23	0,25	0,25	0,25
- бензин	0,15	0,09	0,09	0,07	0,15	0,06	0,11	0,09	0,09	0,09
- нефть	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
- трансформаторное масло	0,05	0,12	0,12	0,05	0,11	0,04	0,09	0,12	0,12	0,12
Температуры потери массы покрытий:										
$T_{нач.}$, °C	217	275	275	280	270	280	275	275	275	275
$T_{50\%}$, °C	380	425	425	430	420	430	425	425	425	425

Согласно приведенным в таблице данным физико-механических испытаний покрытия, заявленная полиуретановая композиция может быть использована в качестве защитного покрытия для дерева, бетона, стекла, металла.

Как видно из примеров конкретного выполнения, заявленная полиуретановая композиция позволяет уменьшить количество дибутилдилаурата олова в 20-40 раз, повысить водостойкость покрытия до 7 раз, повысить термостойкость покрытия: начальная температура разложения покрытия повышается на 53-63°C или 24-29%, температура потери 50% массы на 40-50°C или 10-13%.

Формула изобретения

Полиуретановая композиция для покрытий, содержащая полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, дибутилдилаурат олова, диол и растворитель, отличающаяся тем, что в качестве диола композиция содержит 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000	30-70
полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата	35-66
дибутилдилаурат олова	0,005-0,01
2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропан	70-30
растворитель	134-166