

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11)**2534775** (13) **C1**(51) МПК
C09D175/06 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 07.07.2015 - действует
Пошлина: учтена за 3 год с 24.04.2015 по 23.04.2016

(21), (22) Заявка: **2013119012/05, 23.04.2013**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **23.04.2013**(45) Опубликовано: [10.12.2014](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **RU 2073053 C1, 10.02.1997. RU 2192440 C1,
10.11.2002. RU 2188838 C1, 10.09.2002. RU 2304158 C2,
10.08.2007.**

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),
Пасерб Мария Александровна (RU),
Рахматуллина Камиля Фаргатовна (RU),
Розенталь Наталия Александровна (RU)**

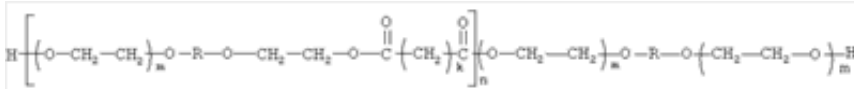
(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Казанский национальный
исследовательский технологический
университет" (RU)**

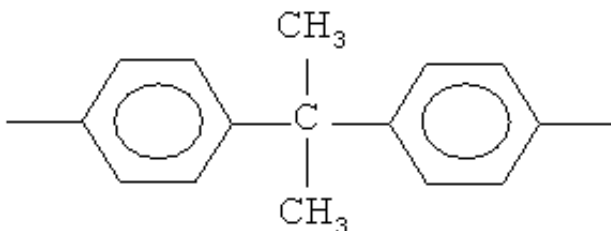
(54) ПОЛИУРЕТАНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ

(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 олигоэфир, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и растворитель. В качестве олигоэфира она содержит сложный олигоэфир формулы



где R представляет соединение формулы



n представляет целое число от 1 до 3, m представляет целое число 1 или 3, k представляет целое число 4 или 8. Сложный олигоэфир имеет молекулярную массу 1096-1760 и кислотное число менее 1 мг КОН/г. Техническим результатом изобретения является повышение термостойкости покрытий, начальная температура разложения

покрытий повышается на 24-64°, температура потери 50% массы на 52-102°С, а также повышение твердости, прочности при растяжении покрытий. Изобретение позволяет улучшить экологичность композиции за счет снижения количества вводимого полиизоцианата и сократить время высыхания композиции. 2 табл., 9 пр.

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 с молекулярной массой 3000-5000, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, дибутилдилаурат олова и растворитель, композиция дополнительно содержит дифенилолпропан, а в качестве растворителя - ацетон, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000	30-70
полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата	65-70
дибутилдилаурат олова	0.1-0.2
дифенилолпропан	70-30
ацетон	125,

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

Недостатком данной композиции является низкая термостойкость.

Наиболее близкой по технической сущности является полиуретановая композиция для покрытий, содержащая полиоксипропилентриол, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и этилацетат при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

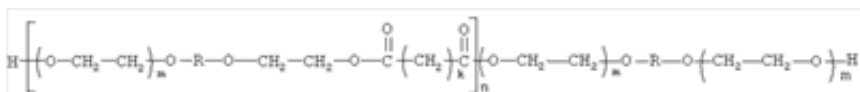
полиоксипропилентриол с молекулярной массой 3000-5000	100
полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата	100-200
этилацетат	100-200,

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

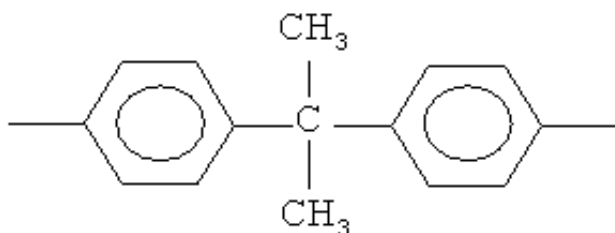
Недостатком данной композиции является недостаточные прочностные свойства покрытий, низкая их термостойкость, длительное время отверждения композиции и высокое содержание в композиции токсичного полиизоцианата.

Задачей изобретения является получение полиуретановой композиции для покрытий с повышенными прочностью и термостойкостью при меньшем содержании в композиции полиизоцианата.

Техническая задача решается тем, что полиуретановая композиция для покрытий, содержащая олигоэфир, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и растворитель, в которой в качестве олигоэфира она содержит сложный олигоэфир формулы



где R представляет соединение формулы



где R представляет целое число от 1 до 3,

m представляет целое число 1 или 3,

k представляет целое число 4 или 8, с молекулярной массой 1096-1760 и кислотным числом менее 1 мг КОН/г, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

сложный олигоэфир
с молекулярной массой 1096-1760 100

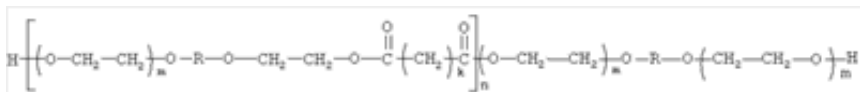
полиизоцианат на основе

4,4'-дифенилметандиизоцианата 16-26
растворитель 116-126

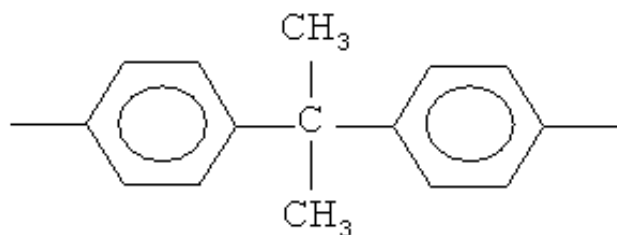
Решение технической задачи позволяет повысить термостойкость покрытий, начальная температура разложения покрытий повышается на 24-64°С или 9,8-26%, температура потери 50% массы на 52-102°С или 16,1-31,6%, повысить твердость покрытий в 1,2-1,9 раза, прочность покрытий при растяжении в 1,5-3,1 раза, улучшить экологичность композиции за счет снижения в 4-5 раз количества вводимого полиизоцианата, сократить время высыхания композиции в 36 раз.

Характеристика веществ, используемых в композиции:

- сложный олигоэфир общей формулы



где R представляет соединение формулы



n представляет целое число от 1 до 3,

m представляет целое число 1 или 3,

k представляет целое число 4 или 8,

в качестве компонента композиции для покрытий.

Указанный олигоэфир получают путем поликонденсации 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропана или 2,2-бис-[4-(2-окситриэтокси)-фенил]-пропана, и адипиновой или себаценовой кислоты при молярном соотношении 2,2-бис-[4-(2-оксиэтокси)-фенил]-пропана или 2,2-бис-[4-(2-окситриэтокси)-фенил]-пропана и адипиновой или себаценовой кислоты (1,33-2):1, соответственно, и проводят поликонденсацию при температуре 150-200°С с удалением образующейся воды до значения кислотного числа менее 1 мг КОН/г.

Выход целевого продукта составляет 99%; олигоэфир янтарного цвета с вязкостью при 60°С 1,0-1,5 Па·с и молекулярной массой 1096-1760.

В ИК-спектрах олигоэфира присутствуют полосы поглощения при 1600 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям углерод-углеродных связей бензольного кольца; полоса при 1180 см⁻¹, соответствующая изопропильной группе; полосы поглощения при 2970 см⁻¹, характеризующие наличие метиленовых групп; полоса поглощения при 3380 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп; присутствует полоса при 1735 см⁻¹, соответствующая сложноэфирному карбонилу; присутствует группа полос в области 1170-1225 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям углерод-кислородной связи.

Исходные компоненты и свойства олигоэфира							Таблица 1
Исходные компоненты, г, и свойства олигоэфира	1 Лапрол 3603-2-12	Примеры по заявляемому объекту					
		2	3	4	5	6	7
2,2-Бис-[4-(2-оксиэток-си)-фенил]-пропан	-	99,4	74,2	-	-	67,5	70,1
2,2-Бис-[4-(2-окситри-этокси)-	-	-	-	113,6	108,5	-	-

фенил]-пропан							
Себациновая кислота	-	-	-	-	-	32,5	29,9
Адипиновая кислота	-	30,6	25,8	16,4	21,5	-	-
n	-	2	3	1	2	3	2
m	-	1	1	3	3	1	1
k	-	4	4	4	4	8	8
Температура синтеза, °С	100-150	180	200	160	200	220	180
Время синтеза, ч	20	21,5	28	53	36	24	31
КЧ, мг КОН/г	-	0,6	0,9	0,9	0,9	0,8	0,9
ГЧ, мг КОН/г	46,9	95,8	69,6	101,5	65,1	63	87,1
Молекулярная масса вычисленная	3600	1168	1594	1094	1696	1762	1280
Молекулярная масса найденная	3590	1164	1591	1096	1699	1760	1275
Вязкость при 60°С, Па·с	при 25°С (500-650)-106	1,2	1,4	1,0	1,5	1,5	1,3

На основе данных химического анализа, включающего определение значений кислотного и гидроксильного чисел, а также данных ИК-спектроскопии, заявляемый олигоэфир представляет собой олигомер с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами, содержащий внутри цепи сложноэфирные, изопропильные группы и бензольные кольца.

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

- этилацетат по ГОСТ 8981-78;

- ацетон по ГОСТ 2768-84/2;

- бутилацетат по ГОСТ 8981-78.

Пример 1 (по прототипу), мас.ч.:

Полиоксипропилентриол молекулярной массы 3600 (выпускается под торговой маркой «Лапрол-3600-2-12», см. ТУ 2226-015-10488057-94) 100 загружают в емкость с мешалкой, добавляют этилацетат 100, перемешивают и вводят полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата марки Суризон 100, перемешивают в течение 3-х часов до содержания NCO-групп не менее 10%. Композицию наносят на подложки из стекла, металла, фторопласта.

Пример 2 (по заявляемому объекту).

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

Олигоэфир молекулярной массы 1164 100 загружают в емкость с мешалкой, добавляют растворитель, в качестве которого используют этилацетат 123, перемешивают и вводят полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата марки Суризон 23, перемешивают в течение 20 минут до содержания NCO-групп не менее 10%. Композицию наносят на подложки из стекла, металла, фторопласта.

Пример 3.

Композицию получают аналогично примеру 2, но используют смесь растворителей.

Пример 4.

Композицию получают аналогично примеру 2, но используют олигоэфир молекулярной массы 1591.

Пример 5.

Композицию получают аналогично примеру 2, но используют олигоэфир молекулярной массы 1096.

Пример 6.

Композицию получают аналогично примеру 2, но используют олигоэфир молекулярной массы 1275.

Пример 7.

Композицию получают аналогично примеру 2, но используют олигоэфир молекулярной массы 1760.

Пример 8.

Композицию получают аналогично примеру 2, но используют другой растворитель.

Пример 9.

Композицию получают аналогично примеру 4, но используют другой растворитель.

Время высыхания композиции определяют по отсутствию прилипания листа бумаги к пленке, образовавшейся после нанесения композиции на стальную пластинку, ГОСТ 19003-73.

Относительную твердость покрытия на пластинке из стекла (в условных единицах) определяют по отношению к твердости стекла на маятниковом приборе марки МЭ-3 по ГОСТ 5233-67.

Адгезию (в баллах) определяют методом решетчатых надрезов покрытия на металлической пластинке согласно ГОСТ 15140-78.

Прочность при ударе покрытия на металлической пластинке (Н·м) определяют на приборе У-1А согласно ГОСТ 4763-73.

Прочность пленки при растяжении определяют на разрывной машине по ГОСТ 18299-72.

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

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

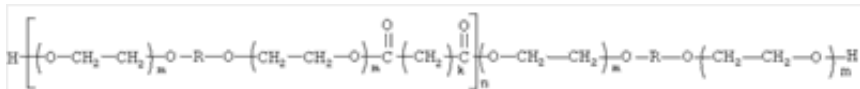
Таблица 2									
Данные по примерам 1-9									
Состав композиции, мас.ч., и свойства покрытия	1 (прототип)	Примеры по заявляемому объекту							
		2	3	4	5	6	7	8	9
Полиоксипропилентриол (Лапрол 3600-2-12)	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Сложный полиэфир	-	100	100	100	100	100	100	100	100
Полиизоцианат	100	23	23	18	26	22	16	23	18
Этилацетат	100	123	-	118	126	122	116	-	-
Ацетон	-	-	50	-	-	-	-	-	-
Бутилацетат	-	-	73	-	-	-	-	123	118
Время высыхания, ч	36	1	1	1	1	1	1	1	1
Твердость, усл.ед.	0,43	0,8	0,8	0,6	0,3	0,8	0,5	0,8	0,6
Адгезия, балл	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Прочность при ударе, Н·м	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Прочность при растяжении, МПа	19,7	61,6	61,6	59,1	29,8	42,1	40,4	61,6	59,1
Температуры потери массы покрытий:									
$T_{нач.}, ^\circ\text{C}$	246	310	310	300	270	300	270	310	300

T _{50%} , °C	323	380	380	375	405	425	420	380	375
-----------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

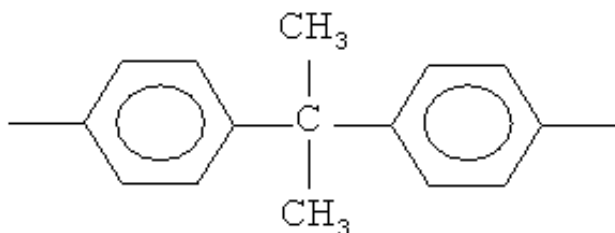
Как видно из примеров конкретного выполнения, заявленная полиуретановая композиция позволяет повысить термостойкость покрытий, начальная температура разложения покрытия повышается на 24-64°C или 9,8-26%, температура потери 50% массы на 52-102°C или 16,1-31,6%, повысить твердость покрытий в 1,2-1,9 раза, прочность покрытий при растяжении в 1,5-3,1 раза, улучшить экологичность композиции за счет снижения в 4-5 раз количества вводимого полиизоцианата, сократить время высыхания композиции в 36 раз.

Формула изобретения

Полиуретановая композиция для покрытий, содержащая олигоэфир, полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, растворитель, отличающаяся тем, что в качестве олигоэфира она содержит сложный олигоэфир формулы



где R представляет соединение формулы



n представляет целое число от 1 до 3,

m представляет целое число 1 или 3,

k представляет целое число 4 или 8,

с молекулярной массой 1096-1760 и кислотным числом менее 1 мг КОН/г, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

сложный олигоэфир

с молекулярной массой 1096-1760 100

полиизоцианат на основе

4,4'-дифенилметандиизоцианата 16-26

растворитель 116-126