



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110803** (13) **C2**
(51) МПК (2016.01)
C09D 5/00
C09D 167/00
B05D 7/14 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2013 05595	(72) Винахідник(и): Верарді Крістофер А. (US), Мелі Мішель Л. (US), Леймерс Пол (US)
(22) Дата подання заявки: 30.09.2011	(73) Власник(и): ППГ ІНДАСТРІЗ ОГАЙО, ІНК., 3800 West 143rd Street, Cleveland, Ohio 44111, United States of America (US)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.02.2016	(74) Представник: Слободянюк Олександр Валентинович, реєстр. №138
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 12/896,166	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2006/031691 A2, 23.03.2006 WO 03/085039 A1, 16.10.2003 WO 2007/110324 A1, 04.10.2007 EP 1914282 A1, 23.03.2008
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 01.10.2010	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заяву: US	
(41) Публікація відомостей про заяву: 25.06.2013, Бюл.№ 12	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.02.2016, Бюл.№ 4	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/US2011/054260, 30.09.2011	

(54) СПОСІБ ЗАСТОСУВАННЯ ҐРУНТОВКИ, ЩО МІСТИТЬ САМОЕМУЛЬГОВАНИЙ ПОЛІЕФІРНИЙ МІКРОГЕЛЬ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу нанесення покриття на основу, який включає нанесення на принаймні частину основи шару композиції ґрунтовки, що містить самоемульгований поліефірний мікрогель з наступним нанесенням шару композиції покриття.

UA 110803 C2

Область техніки, до якої відноситься винахід

Даний винахід відноситься до способу нанесення покриттів на основи і, зокрема, до багат шарових покриттів, що включають шар ґрунтовки, основний шар і, необов'язково, покривний лак, кожен з яких наноситься методом "мокрим по мокрому". Шар ґрунтовки включає

5 самоемульгуючийся поліефірний мікрогель.

Рівень техніки

У автомобільній промисловості як система покриття, що забезпечує хороший баланс між економічністю, зовнішнім виглядом і фізичними властивостями, використовуються системи покриття з чотирма окремими шарами. Перше покриття є корозійностійким шаром, який

10 зазвичай наносять електроосадженням і отверджують. Наступне покриття - ґрунтовка/ґрунт-шпатлівка, яку наносять розпилюванням і потім отверджують. Третє покриття є забарвленим основним покриттям, що наноситься методом розпилювання. Основне покриття, як правило, не отверджують перед нанесенням останнього шару покриття - покривного лаку, який призначений для надання системі міцності та інтенсивного блиску. Спосіб нанесення одного шару покриття

15 до затвердіння попереднього шару називають нанесенням "мокрим по мокрому" ("wet-on-wet" або "WOW").

У автомобільній промисловості можна було б отримати значну економічну вигоду з економічного способу нанесення покриттів, що забезпечує покриття з хорошою адгезією, стійкістю до сколів та/або гладкістю, і який при цьому дає можливість використовувати метод

20 "мокрим-по-мокрому", або навіть "мокрим-по-мокрому-по-мокрому" ("WOWOW").

Розкриття винаходу

Даний винахід відноситься до способу нанесення покриття на основу, що включає: а) нанесення композиції ґрунтовки на принаймні частину основи, де композиція ґрунтовки містить самоемульгуючийся поліефірний мікрогель; б) нанесення композиції другого покриття на

25 принаймні частину основи, покритої композицією ґрунтовки компоненту (а), без скільки-небудь істотного попереднього затвердіння першої композиції ґрунтовки компоненту (а); с) необов'язкове нанесення композиції третього покриття на принаймні частину основи, покритої композицією покриття компоненту (б), без скільки-небудь істотного попереднього затвердіння (а) та/або (б); і d) значне затвердіння композицій покриття компонентів (а), (б) і, якщо

30 використовується, (с).

Даний винахід також відноситься до системи багат шарового покриття, що включає: а) композицію ґрунтовки, нанесену на принаймні частину основи, де композиція ґрунтовки включає самоемульгуючийся поліефірний мікрогель; б) композицію другого покриття, нанесену на

35 принаймні частину основи, покритої композицією ґрунтовки компоненту (а), без скільки-небудь істотного попереднього затвердіння першої композиції ґрунтовки компоненту (а); с) необов'язково композицію третього покриття, нанесену на принаймні частину основи, покритої композицією компоненту (б), без скільки-небудь істотного попереднього затвердіння (а) та/або (б); d) по суті повне затвердіння композицій покриття компонентів (а), (б) і, якщо

40 використовується, (с).

Докладний опис винаходу

Даний винахід відноситься до способів нанесення покриття на основу з використанням методу "мокрим по мокрому" або "мокрим по мокрому по мокрому". Конкретніше, описувані способи включають першу стадію нанесення композиції ґрунтовки на принаймні частину

45 поверхні основи і потім, без скільки-небудь істотного затвердіння ґрунтовки, - нанесення композиції другого покриття. Крім того, на основу, покриту ґрунтовкою і другим шаром, методом "мокрим по мокрому по мокрому" необов'язково наносять третю композицію покриття. Нанесені композиції покриттів всі отверджуються одночасно для отримання багат шарової системи покриття.

У деяких способах за винаходом ґрунтовку наносять на принаймні частину основи. У деяких

50 варіантах здійснення ґрунтовка є водним розчином. Основа може бути як-небудь заздалегідь оброблена та/або мати покриття, нанесене методом електроосадження, як обговорюється нижче, з використанням стандартних способів з рівня техніки, що відносяться до нанесення ґрунтовок. Композиція ґрунтовки включає самоемульгуючийся мікрогель, на основі складного поліефіру. Відповідно до використання в справжньому винаході термін "самоемульгуючийся"

55 означає, що мікрогель має достатньо виражені іонні та/або гідрофільні властивості, які дозволяють йому утворювати стабільну дисперсію у воді без використання додаткових стабілізаторів, таких як поверхнево-активні речовини. У стабільній дисперсії дисперсна фаза залишиться диспергованою, тобто частинки не коагулюються або не осідають протягом тривалого періоду часу, наприклад принаймні шість місяців при кімнатній температурі.

60 Відповідно до використання в справжньому винаході термін "мікрогель" відноситься до водної

дисперсії мікрочасток внутрішньо зшитого полімеру. У деяких варіантах здійснення поліефірний самоемульгуючийся мікрогель нерозчинний в органічних розчинниках, таких як тетрагідрофуран, тоді як в інших варіантах здійснення він може бути принаймні частково розчинним в таких розчинниках.

5 У деяких варіантах здійснення винаходу поліефірний самоемульгуючийся мікрогель включає поліефірний -меламіновий самоемульгуючийся мікрогель. Самоемульгуючийся поліефірно-меламіновий мікрогель включає складний поліефір з двома або більшим числом гідроксильних груп і декількома карбоксильними групами.

10 Складний поліефір самоемульгуючогося поліефірно-меламінового мікрогеля може бути отриманий з поліолів та полікарбонових кислот та/або ангідридів з використанням способів з рівня техніки. Під поліолом фахівці в даній області техніки розуміють сполуку з двома або більшим числом гідроксильних груп. Відповідні поліолі можуть включати етилгліколь, 1,2- і 1,3-пропандіол; 2-метил-1,3-пропандіол, 1,3- і 1,4-бутандіол, 1,6-гександіол; 1,4-циклогександиметанол; неопентилгліколь; триметилпропан, гліцерин та пентаерітри. У

15 справжньому винаході може бути використана будь-яка відповідна моно- або полікарбонова кислота/ангідрид. Фахівцям в даній області техніки зрозуміло, що полікарбоною кислотою є кислота з двома або більшим числом кислотних функціональних груп або їх залишків, таких як ангідридові групи. Відповідні монокарбонові кислоти включають бензойну кислоту, нонанову кислоту і жирні кислоти, такі як отримані з природних джерел, наприклад жирна кислота кокосового масла, жирна кислота талового масла, ізомергінова кислота (isomerginic acid), жирна кислота соєвого масла і жирна кислота касторової олії. Відповідні полікарбонові

20 кислоти/ангідриди включають фталеву кислоту/ангідрид, адипінову кислоту/ангідрид, циклогександикарбонову кислоту, ізофталеву кислоту, терефталеву кислоту, тримелітовий ангідрид, C36 димірні жирні кислоти, малеїнову кислоту/ангідрид і фумарову кислоту/ангідрид.

25 Як було вказано вище, складний поліефір містить декілька карбоксильних груп. Фахівцям в даній області техніки зрозуміло, що в структурі складного поліефіру повинна бути присутньою достатня кількість карбоксильних груп, щоб мікрогель поліефірно-меламіновий, сформований зі складного поліефіру, давав стабільну дисперсію у воді при принаймні частковій нейтралізації основою. Необхідна кількість карбоксильних груп і необхідний ступінь їх нейтралізації можуть

30 бути визначені стандартними методами, відомими фахівцям в даній області техніки. У деяких варіантах здійснення відповідне кислотне число складного поліефіру може складати 22-42, наприклад 28-36, де це число указує на кількість міліграм гідроксиду калію, необхідну для нейтралізації одного грама поліефіру при титруванні. У деяких варіантах здійснення поліефір також включає іншу реакційноздатну функціональну групу або групи, такі як гідроксильні групи, що забезпечують взаємодію поліефірно-меламінового мікрогеля із зшиваючими агентами, які

35 можуть бути додані в композицію ґрунтовки при виготовленні.

Складний поліефір поліефір-меламінового мікрогеля може бути до формування мікрогелю додатково розчинений в органічному розчиннику. Відповідні органічні розчинники включають ацетон, бутанон і 4-метил-2-пентанон. У деяких варіантах здійснення розчинник є летючим

40 розчинником або сумішшю розчинників, які можуть бути відігнані з мікрогеля після його формування.

Меламін з поліефірного-меламінового мікрогеля може бути зшиваючою смолою амінопласта будь-якого типу, наприклад смолами меламінів, що поставляються комерційно Cytec Industries, Inc під торговою маркою CYMEL. Відповідними варіантами зшиваючих агентів меламінів можуть

45 бути, наприклад, ті, які класифікуються як метиловані, похідні меламіну з високим вмістом іміногруп, такі як ті, що продаються під торговою маркою CYMEL 327.

Поліефірний-меламіновий мікрогель може бути сформований з вищезгаданих складного поліефіру та смоли меламіну з використанням стандартних методів відомого рівня техніки. У деяких варіантах здійснення меламін розчиняють в поліефірі та додатковому органічному розчиннику і перемішують до його гомогенізації. Відношення складного поліефіру до меламіну може мінятися в діапазоні від 50:50 до 90:10, наприклад від 60:40 до 80:20. Суміш переводять у водну фазу шляхом нейтралізації принаймні частини кислотних груп складного поліефіру і

50 додавання води. Засіб для нейтралізації може бути розчинною у воді основою, такою як амін. Відповідні аміни добре відомі фахівцям в даній області техніки і включають триетиламін, диметилетаноламін, N, N-диметилдодециламін, діізопропіламін, триетаноламін та діетаноламін. Ступінь нейтралізації може складати 40-100 %, наприклад 60-100 %. Амін для нейтралізації може бути доданий або перед, або одночасно з додаванням води, і він також може додаватися частинами. Амін і вода (спільно або послідовно) можуть бути додані до розчину складного поліефіру і смоли меламіну або ж розчин смоли може бути доданий до аміну

60 і води. У останньому випадку амін може бути доданий в розчин смоли перед додаванням у воду

або ж розчин смоли може бути доданий до розчину аміну у воді. У деяких варіантах здійснення мікрогель формується без використання емульгатора високого тиску MICROFLUIDIZER (що поставляється Microfluidics Corporation in Newton, Massachusetts) або будь-яких інших пристроїв для подрібнення.

Отриману таким чином водну дисперсію витримують при підвищеній температурі, щоб дозволити пройти реакції зшивання між смолою меламіну та поліефірною смолою. Відповідна температура реакції, як правило, складає 50-100 °C, наприклад 70-100 °C. Хід реакції можна контролювати вимірюванням в'язкості та/або каламутності. Збільшення в'язкості та/або каламутності указує на збільшення молекулярної маси полімерної суміші, що є результатом реакції внутрішнього зшивання і утворення частинок мікрогелю. Закінчення реакції може бути визначене як момент, коли подальша зміна в часі в'язкості та/або каламутності зразків реакційної суміші припиняється. Необов'язковий органічний розчинник (або розчинники) може бути після формування мікрогелю відігнаний з реакційної суміші, при необхідності за допомогою вакууму. Після завершення реакції полімер може бути додатково нейтралізований додатковим аміном, наприклад до 100 %, якщо попередній ступінь нейтралізації складав менше 100 %.

У іншому варіанті здійснення винаходу самоемульгуючий поліефірний мікрогель композиції ґрунтовки включає поліефірно-акриловий самоемульгуючий мікрогель. Поліефірно-акриловий самоемульгуючий мікрогель, включає складний поліефір з декількома карбоксильними групами. Як і у разі вищеприведеного складного поліефіру, як правило повинна бути присутньою достатня кількість карбоксильних груп, щоб забезпечити утворення стійкої дисперсії полімеру у воді, коли принаймні частина карбоксильних груп нейтралізована. На додаток до карбоксильних груп складний поліефір включає подвійний зв'язок, що полімеризується, а також може включати гідроксильні та/або інші функціональні групи.

Складний поліефір поліефірно-акрилового самоемульгуючого мікрогелю, може бути отриманий з поліолу і полікарбонової кислоти та/або ангідриду способами відомого рівня техніки. Принаймні деякі з карбонових кислот та/або ангідридів міститимуть подвійний зв'язок, що полімеризується. Відповідні поліолі включають перераховані вище поліолі для мікрогелю самоемульгуючого поліефірно-меламінового. Крім того, поліол може бути епоксидною смолою, такою як смола бісфенол А - епіхлоргідрин, етоксильована епоксидна смола, така як етоксильований бісфенол А поліол, та/або простий поліефір поліола, такий як полі(тетрагідрофуран) діол. Відповідні полікарбонові кислоти та/або ангідриди включають перераховані вище для мікрогелю самоемульгуючого поліефірно-меламінового. Відповідні полікарбонові кислоти/ангідриди, які містять подвійний зв'язок, що полімеризується, включають малеїнову кислоту/ангідрид, фумарову кислоту, моноаліловий ефір триметилпропану та ітаконову кислоту. У одному варіанті здійснення складний поліефір може бути отриманий з епоксидної смоли, етоксильованої епоксидної смоли, 1,4-циклогександиметанола, ізонанової кислоти, тримелітового ангідриду і малеїнового ангідриду.

Акрил самоемульгуючого поліефірно-акрилового мікрогелю, включає етілен-ненасичені мономери з відомого рівня техніки. Такі мономери включають вінілові мономери, такі як стирол, альфа-метилстирол та ізобутилен; акрилову кислоту та її ефіри, зокрема метиловий, етиловий, н-бутил, 2-гідроксиетиловий і 2-гідроксипропіловий ефір; метакрилову кислоту та її ефіри, зокрема метиловий, етиловий, н-бутил, 2-гідроксиетиловий та 2-гідроксипропіловий ефір, а також їх суміші. У деяких варіантах здійснення етілен-ненасичені мономери включають функціональний мономер, такий як гідроксильний функціональний мономер для того, щоб забезпечити взаємодію поліефірно-акрилового мікрогелю із зшиваючими агентами, які можуть бути додані в композицію ґрунтовки при її виготовленні.

Самоемульгуючий поліефірно-акриловий мікрогель, може бути сформований з вищезгаданих поліефірних і акрилових мономерів будь-якими способами з відомого рівня техніки. У одному варіанті здійснення складний поліефір переводять у водну фазу шляхом нейтралізації принаймні частини кислотних груп складного поліефіру і додавання води. Нейтралізуючий реагент може бути розчинною у воді основою, такою як амін. Відповідні аміни добре відомі фахівцям в даній області і можуть включати перераховані вище для поліефірно-меламінового мікрогелю аміни. Ступінь нейтралізації може складати 40-100 %, наприклад 60-100 %. Нейтралізуючий амін може бути доданий або перед, або одночасно з додаванням води, а також він може додаватися частинами. Амін і вода (спільно або послідовно) можуть бути додані до розчину поліефіру та смол меламінів або ж розчин смоли може бути доданий до аміну і води. У останньому випадку аміни можуть бути додані до розчину смоли перед його додаванням у воду або розчин смоли може бути доданий до розчину аміну у воді.

Складний поліефір може бути до нейтралізації і диспергування додатково розчинений в органічному розчиннику. Відповідні органічні розчинники включають спиртові розчинники, такі як

етанол, ізопропанол, н-бутанол, прості алкільні ефіри пропіленгліколя та/або етилгліколя, прості алкільні ефіри діетиленгліколя та/або дипропіленгліколя, кетонні розчинники, такі як ацетон, бутанон і 4-метил-2-пентанон; складноефірні розчинники, такі як бутилацетат або етиллактат; а також їх суміші. У деяких варіантах здійснення розчинник є летючим розчинником або сумішшю розчинників, які можуть бути відігнані з мікрогеля після його формування.

До отриманого таким чином водного складного поліефіру додають етилен-ненасичені мономері для формування емульсії. Відношення поліефірного компоненту до акрилового компоненту може складати від 10:90 до 90:10, наприклад від 30:70 до 70:30. Полімеризація етилен-ненасичених мономерів може здійснюватися за допомогою стандартних способів відомого рівня техніки. Наприклад, полімеризація може бути ініційована за допомогою персульфату амонію або окислювально-відновної системи, такої як ізоаскорбінова кислота/пероксид водню/сульфат амонію заліза(II). Фахівцям в даній області зрозуміло, що на додаток до полімеризації етилен-ненасичених мономерів з іншими етилен-ненасиченими мономерами подвійний зв'язок складного поліефіру, що полімеризується, в таких умовах реагуватиме з деякими з етилен-ненасичених мономерів, внаслідок чого формується поліефірно-акриловий співполімер з внутрішнім зшиванням. Час, необхідний для повної полімеризації може варіюватися, наприклад, від 10 хвилин до 6 годин. Температура реакції може варіюватися, наприклад, від 25 до 80 °C, наприклад, від 35 до 45 °C. За ходом реакції полімеризації можна стежити за допомогою звичайних способів відомого рівня техніки в хімії полімерів. Наприклад, контроль протікання полімеризації може бути заснований на виділенні тепла, концентрації мономера і відсотку загального вмісту твердої речовини. Необов'язковий органічний розчинник(и) може бути після формування мікрогеля відігнаний з реакційної суміші, за необхідності за допомогою вакууму. Після завершення реакції полімер може бути додатково нейтралізований додатковим аміном, наприклад до 100 %, якщо попередній ступінь нейтралізації складав менше 100 %.

У деяких варіантах здійснення самоемульгуючийся поліефірно-акриловий мікрогель, може сам бути плівкоутворювачем, може бути використаний спільно з іншими плівкоутворювачами, та/або він може включати частину або весь мелючий пігментний носій композиції покриття. Використання поліефірно-акрилового мікрогелю як весь або частина мелючого носія дозволяє краще контролювати підтікання в композиції ґрунтовки, та/або таке використання забезпечує вищий вміст твердої речовини, наприклад 55 % або вище, в композиції ґрунтовки.

Хоча автори і не хочуть зв'язувати себе будь-якою теорією, передбачається, що наявність поліефірного самоемульгуючого мікрогеля, в композиції ґрунтовки покращує "утримання" композиції покриття (b), що наноситься далі. Відповідно до використання в справжньому винаході термін утримання відноситься до запобігання або зведення до мінімуму змішування між першою нанесеною, але не отвердженою композицією покриття і подальшою нанесеною, але не отвердженою композицією покриття (або композиціями покриттів), тобто шари залишаються в значній мірі розділеними і такими, що розрізняються. Таким чином, даний винахід дозволяє зберегти окремі шари, що розрізняються, при способі нанесення "мокрый по мокрому", або "мокрый по мокрому по мокрому". Система покриттів, в якій відсутнє хороше утримання між шарами, може мати поганий зовнішній вигляд, наприклад вид "мула, що розтріскався", про що може свідчити поява в умовах обробки невеликих тріщин або зламів на поверхні покриття, або появу дрібно-хвилястої структури.

Самоемульгуючийся поліефірний мікрогель може використовуватися в композиції ґрунтовки в будь-якій кількості за бажанням користувача. У деяких варіантах здійснення така кількість може варіюватися в діапазоні від 20 до 80 % мас. відносно загального вмісту твердої речовини смоли композиції ґрунтовки, наприклад від 40 до 60 %.

Композиція ґрунтовки, що включає самоемульгуючийся поліефірний мікрогель, також може включати додаткову водну полімерну смолу, наприклад поліуретанову смолу, поліефір-поліуретанову смолу, термореактивну дисперсію або їх комбінації. Наприклад, додаткова водна полімерна смола може бути поліуретановою дисперсією, наприклад такою, яка описана в прикладі 1 патенту US 7,709,093, відповідна частина якого включена в даний опис за допомогою посилання. Приклад термореактивної дисперсії описаний в патенті US 6,180,181 (колонка 3, рядок 26 - колонки 13, рядок 8), відповідна частина якого включена в даний опис за допомогою посилання. Термореактивна дисперсія може включати мікрочастки, що включають (a) продукт реакції етилен-ненасичених мономерів, який містить кислотні функціональні групи, і (b) гідрофобний полімер, що має середню молекулярну масу принаймні 500. У деяких варіантах здійснення гідрофобний полімер має кислотне число менше 20. Загальна кількість додаткових водних полімерних смол може складати, наприклад, 5-60 % мас. відносно загального вмісту твердої речовини смоли композиції першого покриття, наприклад 12-40 %, хоча також може

бути використана більша або менша кількість.

На додаток до самоемуючого поліефірного мікрогеля, композиція ґрунтовки також може включати один або декілька зшиваючих матеріалів, здатних реагувати з функціональними групами поліефірного самоемуючого мікрогеля, для формування отвердженої плівки. Для цієї мети може бути використаний будь-який відповідний зшиваючий матеріал. Відповідні зшиваючі матеріали включають амінопласти і поліізоціанати, а також їх суміші. Корисні смоли амінопластів можуть мати в основі продукти приєднання формальдегіду і речовини, що мають аміно- та амідно-групи. У одному варіанті здійснення зшиваючим агентом є метиловане похідне меламіну з високим вмістом іміногруп, таке як продається під торговою маркою CYMEL 325.

Хоча використовуваним альдегідом може бути формальдегід, з інших альдегідів, таких як ацетальдегід, кротональдегід, акролеїн, бензальдегід, фурфурол, гліоксаль і тому подібне, можуть бути отримані інші аналогічні продукти конденсації.

Також можуть бути використані продукти конденсації інших амінів і амідів, наприклад конденсати альдегіду з тріазинами, діазинами, тріазолами, гуанідинами, гуанамінами та алкіл- і арил-заміщені похідні цих сполук, зокрема алкіл- і арил-заміщені сечовини та алкіл- і арил-заміщені меламіни. Приклади таких сполук включають N, N-диметилсечовину, бензосечовину, диціандіамід, формагуанамін, ацетогуанамін, гліколурил, аммелін, 3,5-діаміотріазол, тріамінопіримидин, 2-меркапто-4,6-діамінопіримідин і карбамоїлтріазіни формули $C_3N_3(NHCOXR)_3$, де X є азотом, киснем або вуглецем, а R є нижчою алкільною групою, що має від одного до дванадцяти атомів вуглецю, або суміші нижчих алкільних груп, таких як метил-, етил-, пропіл, бутил, н-октил та 2-етилгексил. Такі сполуки та їх отримання детально описані в патенті US 5,084,541 (колонка 2, рядок 50 - колонка 7, рядок 63), відповідна частина якого включена в даний опис за допомогою посилання.

Смоли амінопластів можуть містити метилові або аналогічні алкілові групи і принаймні частина цих алкілових груп може бути етерифікована в реакції із спиртом. Для цієї мети може бути використаний будь-який одноатомний спирт, зокрема метанол, етанол, пентанол, гексанол, гептанол, а також бензиловий спирт та інші ароматичні спирти, циклічні спирти, такі як циклогексанол, прості моноефіри гліколів і галоген-заміщені або інші заміщені спирти, такі як 3-хлорпропанол і бутоксиетанол.

Як зшиваючий агент може бути використаний будь-який відповідний поліізоціанат. Поліізоціанат може бути отриманий з різних матеріалів, що містять ізоціанат, і може бути, наприклад, блокованим поліізоціанатом. Приклади відповідних поліізоціанатів включають трімери, отримані з наступних діізоціанатів: толуолдіізоціанат, 4,4'-метиленбіс(циклогексилізоціанат), ізофорондіізоціанат, ізомерні суміші 2,2,4- і 2,4,4-триметилгексаметилендіізоціанатів, 1,6-гексаметилендіізоціанат, тетраметилкілолдіізоціанат і 4,4'-дифенілметилендіізоціанат. Крім того, можуть бути використані блоковані поліізоціанати. Приклади відповідних блокуючих агентів включають ті матеріали, які дозволяють зняти блокування при підвищених температурах, такі як нижчі аліфатичні спирти, включаючи метанол, оксими, такі як метилетилкетоксим, лактами, такі як капролактамі, і піразоли, такі як диметилпіразол.

Кількість зшиваючого матеріалу може варіюватися. У деяких варіантах здійснення воно може варіюватися в діапазоні 5-50 % мас. відносно загального вмісту твердої речовини смоли в композиції ґрунтовки, як, наприклад, в діапазоні 10-25 %.

У деяких варіантах здійснення композиція ґрунтовки може містити каталізатори для прискорення реакції зшивання. Відповідні каталізатори для затвердіння амінопластів можуть бути вибрані з каталізаторів відомого рівня техніки і можуть включати кислоти, такі як кислоти фосфати та сульфонові або замінена сульфорова кислота. Приклади включають додецилбензолсульфонову кислоту, пара-толуолсульфонову кислоту і тому подібне. Відповідні каталізатори для затвердіння ізоціаната включають оловоорганічні сполуки, такі як оксид дибутилової, оксид диоктиллової, дибутиловодилаурат і тому подібне. Каталізатор може бути присутнім в різних кількостях. У деяких варіантах здійснення каталізатор може бути присутнім в кількості 0,05-5,0 % мас. відносно загального вмісту твердої речовини смоли в композиції ґрунтовки, наприклад в кількості 0,08-2,0 %.

У деяких варіантах здійснення в композиції ґрунтовки можуть бути присутніми додаткові інгредієнти, такі як пігменти і наповнювачі. Можуть бути використані будь-які відповідні пігменти і наповнювачі. Корисні пігменти включають криючі пігменти, такі як діоксид титану, оксид цинку, оксид сурми і так далі, та органічні або неорганічні непрозорі для УФ пігменти, такі як оксид заліза, прозорий червоний або жовтий оксид заліза, вуглецева сажа, фталоціанін синій і тому подібне. Корисні наповнювачі включають сульфат барію, силікат магнезії, карбонат кальцію та діоксид кремнію. Кількість наповнювачів і пігментів може мінятися. У деяких варіантах

здійснення наповнювачі і пігменти можуть бути присутніми в кількості 20-80 % мас. відносно загального вмісту твердої речовини в композиції ґрунтовки, наприклад, в кількості 30-60 %.

Композиція ґрунтовки може включати, на додаток до вищеописаних компонентів, й інші необов'язкові матеріали. Такі матеріали можуть включати антиоксиданти, поглиначі УФ випромінювання, світлостабілізатори з стерично утруднених амінів, таких як стерично утруднені феноли, бензофенони, бензотріазоли, тріазоли, тріазини, бензоати, сполуки піперидиніла та їх суміші. Ці матеріали можуть бути додані в будь-якій відповідній кількості. У деяких варіантах здійснення ці матеріали можуть бути додані в кількості не більше 4 % мас. відносно загального вмісту твердої речовини в композиції ґрунтовки. Інші необов'язкові матеріали можуть включати співрозчинники, коалесціючі агенти, аміни для нейтралізації, піногасники, пластифікатори, асоціативні загусники, бактерициди і тому подібне.

У деяких варіантах здійснення композиція ґрунтовки володіє деякою стійкістю до УФ, яка може бути досягнута за допомогою будь-яких засобів відомого рівня техніки, таких як використання відповідних добавок, використання стійкого до УФ плівкоутворювача, та/або вибір для використання в поліефірному мікрогелі таких мономерів, які, як відомо, додають стійкість до УФ, наприклад аліфатичних, а не ароматичних мономерів. У деяких варіантах здійснення поліефірний мікрогель містить більше 40 % мас., наприклад більше 60 % мас., аліфатичних мономерів.

Композиція ґрунтовки, що включає самоемальгуючийся поліефірний мікрогель, може бути нанесена на поверхню основи будь-яким відомим з рівня техніки відповідним способом нанесення покриття. Наприклад, композиція ґрунтовки може наноситися методом занурення, валиком, реверсивним валиком, наливанням, розпилюванням, пензлем, електростатичним розпилюванням або комбінаціями цих методів. Спосіб і пристрій для нанесення композиції покриття на основу частково визначається конфігурацією і типом матеріалу основи.

Після нанесення композиції ґрунтовки на основу композиція може бути принаймні частково висушена шляхом випаровування води і розчинника (при його наявності) з поверхні плівки сушкою на повітрі при кімнатній (25 °C) або підвищеній температурі протягом періоду часу, достатнього для висушування плівки без скільки-небудь зшивання компонентів композиції.

Після нанесення композиції ґрунтовки на основу і необов'язкової сушки (але не затвердіння), на принаймні частину основи, покриту композицією ґрунтовки, наносять композицію другого покриття. У деяких варіантах здійснення композиція другого покриття є основним покриттям. Композиція другого покриття може бути звичайною композицією основного покриття, як описано, наприклад, в патентах US 7,709,093 (колонка 19, рядки 56-60 і колонка 20, рядки 22-43) та US 6,180,181 (колонка 16, рядки 18-33), відповідні частини яких включені в даний опис за допомогою посилання. Інші відповідні композиції можуть включати рецептури, що поставляються комерційно PPG Industries, Inc. під маркою HWB і DWB. Композиція другого покриття може включати зшиваючі матеріали, пігменти і додаткові інгредієнти, подібні описаним вище для композиції ґрунтовки або додатково описані в патенті US 7,776,959 (колонка 4, рядок 38 - колонка 5, рядок 59) відповідні частини якого включені в даний опис за допомогою посилання. У деяких варіантах здійснення основне покриття може бути прозорим або напівпрозорим та/або може включати фарбники, такі як пігменти, що створюють оптичні ефекти. Відповідно до використання в справжньому винаході фраза "прозорий або напівпрозорий" відноситься до шарів покриття та/або фарбників, використовуваних у винаході, таким як пігменти, що мають каламутність принаймні 5 %. У деяких варіантах здійснення винаходу каламутність прозорого або напівпрозорого покриття/пігменту складає 5-55 % або, в інших варіантах здійснення, 10-55 %. Каламутність є мірою прозорості матеріалу і визначається згідно ASTM D1003. У таких варіантах здійснення може бути бажаною деяка стійкість шару ґрунтовки до УФ.

Після нанесення другого шару, він може бути принаймні частково висушений шляхом випаровування води і розчинника (при його наявності) з поверхні плівки сушкою на повітрі при кімнатній температурі (25 °C) або підвищеній температурі протягом періоду часу, достатнього для висушування плівки, але без значного зшивання компонентів композиції.

У здійсненні способу за справжнім винаходом після нанесення композиції другого покриття на основу, покриту композицією ґрунтовки і необов'язково висушену (але не отверджену), принаймні на частину основи, покриту композицією другого покриття, може бути нанесена композиція третього покриття. У деяких варіантах здійснення композиція третього покриття є покривним лаком. Приклади відповідних композицій покривного лаку включають ті, які описані в патентах US 5,098,947 (колонка 3, рядок 9 - колонка 8, рядок 59), US 5,196,485 (колонка 2, рядок 13 - колонка 10, рядок 47), US 5,814,410 (колонка 4, рядок 51 - колонка 9, рядок 57) і US 5,663,240 (колонка 2, рядок 10 - колонка 5, рядок 7), всі відповідні частини яких включені в

даний опис за допомогою посилання. Композиція третього покриття може включати зшиваючі матеріали, частинки, стійкі до стирання, такі як описані в патенті US 7,053,149 (колонка 19, рядок 50 - колонка 24, рядок 29), відповідні частини якого включені в даний опис за допомогою посилання, а також додаткові інгредієнти, подібні тим, які описані вище для композиції ґрунтовки, але, як правило, що не є фарбниками, які роблять покриття непрозорим.

У тих варіантах здійснення, коли композиція третього покриття наноситься на основу на принаймні частину композиції другого покриття, основу, покриту ґрунтовкою і композиціями подальших покриттів, нагрівають для затвердіння композицій покриття. В ході операції затвердіння вода та/або розчинники випаровуються з поверхні покриття і проходить реакція зшивання. У деяких варіантах здійснення нагріваючи або затвердіння можуть бути проведені при температурі 71-177 °C протягом 20-40 хвилин. При необхідності для активації механізмів зшивання можуть бути використані нижчі або вищі температури. Товщина висушеної і зшитої системи покриття може варіюватися. У деяких варіантах здійснення товщина висушеної і зшитої системи покриття може складати 0,2-5 міл (5-125 мкм) або 0,4-10 міл (10-250 мкм).

У інших варіантах здійснення композиція другого покриття є моно-покриттям. Композиція моно-покриття може бути звичайною композицією покриття, подібною тим, які описувалися вище для основного покриття, але таким, для якого подальше прозоре покриття зазвичай не використовується. Після нанесення другого покриття основу, покриту композиціями ґрунтовки і другого покриття, нагрівають для затвердіння композицій покриття. Операція затвердіння може проходити так, як описано вище для випадку, коли друге покриття є основним покриттям. Товщина висушеної і зшитої системи покриттів може варіюватися. У деяких варіантах здійснення товщина висушеної і зшитої системи покриттів може складати 0,2-5 міл (5-125 мкм) або 0,4-10 міл (10-250 мкм).

Використання самоемульгуючого поліефірного мікрогеля, відповідно до способу за винаходом дозволяє створити систему покриттів, яка після затвердіння має одну або декілька потрібних властивостей, таких як гарний зовнішній вигляд (гладкість) та/або контроль кольору, хороша адгезія до основи та/або стійкість по відношенню до сколів.

Таким чином, даний винахід також відноситься до багатошарової системи покриттів, що включає шар ґрунтовки, друге покриття і, необов'язково, третє покриття, як описано в цьому документі.

Будь-яка основа може бути покрита відповідно до способу за винаходом. Відповідні основи можуть бути сформовані з неорганічних або металевих матеріалів, термореактивних матеріалів, термопластичних матеріалів та їх комбінацій. Металеві основи, покриті способами за винаходом, можуть включати чорні метали, такі як залізо, сталь та їх сплави, кольорові метали, такі як алюміній, цинк та їх сплави, та їх комбінації.

Перед нанесенням покриття на поверхню металевої основи відповідно до винаходу може бути необхідно видалити з поверхні металу сторонні речовини шляхом ретельного очищення і знежирення поверхні фізичними або хімічними засобами, такими як засоби відомого рівня техніки. На принаймні частину поверхні металевої основи може бути нанесене покриття попередньої обробки, наприклад BONAZINC для попередньої обробки з високим вмістом цинку (комерційно поставляється PPG Industries, Inc).

Перед нанесенням вищеописаної композиції ґрунтовки на поверхню електропровідної основи, такої як металева основа, зазвичай наносять електроосаджувані покриття. Відповідні композиції електроосаджуваних покриттів, включають звичайні аніонні або катіонні композиції електроосаджуваних покриттів. Способи електроосадження покриттів добре відомі фахівцям в даній області техніки. Відповідні композиції і способи обговорюються, наприклад, в патентах US 5,530,043 (відноситься до аніонного електроосадження) та US 5,760,107, 5,820,987 і 4,933,056 (відносяться до катіонного електроосадження), відповідні частини яких включені в даний опис за допомогою посилання.

Відповідні термореактивні матеріали включають складні поліефіри, епоксиди, фенольні смоли, поліуретани та їх суміші. Відповідні термопластичні матеріали включають поліолефіни, поліаміди, термопластичні поліуретани, термопластичні складні поліефіри, акрилові полімери, вінілові полімери, а також їх співполімери і суміші.

Основи, покриті відповідно до винаходу, можуть бути, наприклад, автомобільними деталями. Товщина основи при необхідності може варіюватися. Багато несучих елементів автомобільних кузовів виконано з металевих підкладок і вони можуть включати панелі кузова, двері, крила, капоти, або бампери. Автомобільні деталі, що зазвичай формуються з термопластичних і термореактивних матеріалів, включають бампери і декоративні панелі. Існує необхідність в системі покриттів, яка може наноситися як на металеві, так і неметалічні деталі.

У цьому винаході, якщо прямо не вказане інше, всі числа, які виражають які-небудь

значення, діапазони, кількості або відсотки, слід сприймати, начебто їм передуює слово "біля", навіть якщо це слово в явному вигляді і не вказане. Іменники в множині включають однину і навпаки. Наприклад, хоча винахід описується в термінах "одного" самоемульгуючого поліефірного мікрогеля, мікрогеля поліефірно-меламінового, поліефірно-акрилового мікрогеля і тому подібне, також можуть бути використані суміші цих та інших компонентів, включаючи суміші мікрочасток. Крім того, відповідно до використання в справжньому винаході термін "полімер" означає форполімери, олігомери, а також як гомополімери, так і співполімери; приставка "полі" відноситься до двох або більшого числа. Коли приведені які-небудь діапазони, будь-які кінцеві точки цих діапазонів та/або числа з піддіапазонів цих діапазонів можна комбінувати в будь-яких поєднаннях в рамках винаходу. "Включаючи", "такий як", "наприклад" і подібні вирази означають "в тому числі/такий як/наприклад, але без обмеження".

Приклади

Даний винахід буде описаний з посиланням на наступні приклади, які є лише ілюстрацією винаходу і не призначені для обмеження винаходу конкретними деталями прикладів. Якщо не вказане інше, всі частини є масовими частинами.

Приклад А

Складний поліефір готують з наступних інгредієнтів:

	Початковий матеріал	Кількість (г)
Завантаження 1	Ізомергінова кислота SF1	658
	Триметилпропан	333,4
	1,6-Гександіол	153
	Фталевий ангідрид	278,4
Завантаження 2	Трімелітовий ангідрид	182,6
Завантаження 3	Метилізобутилкетон	394

¹ Ізомергінова кислота SF поставляється Harburger Fettchemie і є сумішшю жирних кислот, що містить близько 60 % C₁₈ жирної кислоти із зв'язаними подвійними зв'язками.

У чотирігорлу 2-літрову колбу, забезпечену мішалкою, вводом газу, термометром і холодильником, додавали Завантаження 1. Реакційну суміш поступово нагрівали до 230 °C і витримували до досягнення кислотного числа нижче 5. Повільним струмом азоту видаляли воду, отриману при конденсації. По досягненню кислотного числа <5 реакційну суміш охолоджували до <150 °C. Потім додавали Завантаження 2 і реакційну суміш нагрівали до 190 °C і кислотного числа вимірювали кожні 30 хвилин. По досягненню кислотного числа 32 реакційну суміш охолоджували до 110 °C і потім розбавляли Завантаженням 3. Вміст твердої речовини в отриманій смолі складав 80 %.

Приклад В

Мікрогель поліефірно-меламіновий за винаходом отримували з наступних інгредієнтів:

	Початковий матеріал	Кількість (г)
Завантаження 1	Складний поліефір прикладу А	219,8
Завантаження 2	CYME 3272	83,6
Завантаження 3	Диметилетаноламін (DMEA)	5,6
	Деіонізована (DI) вода	106
Завантаження 4	DI вода	355
Завантаження 5	DMEA	1,82
	DI вода	122
Завантаження 6	DI вода	57

² CYME 327 є метилованим похідним меламіну з високим вмістом іміногруп, що поставляється Cytec Industries, Inc.

У 1 літрову реакційну ємність з сорочкою, оснащену мішалкою, вводом газу, термометром і

холодильником, додавали вміст Завантаження 1. Завантаження 2 додавали при перемішуванні для забезпечення гомогенності. Кількість DMEA в Завантаженні 3 розраховували на 80 % повній нейтралізації на основі кислотного числа початкового складного полієфіру. Потім додавали Завантаження 3 і перемішували суміш протягом 5 хвилин з подальшим додаванням Завантаження 4. Реакційну суміш нагрівали до 88 °С. По досягненню 88 °С відбирали зразок і вимірювали його в'язкість за допомогою ротаційного віскозиметра. Вимірювана в'язкість підвищувалася у міру протікання реакції.

По досягненню в'язкості 4000 мПа температуру знижували до 55 °С і метилізобутилкетон видаляли у вакуумі. Потім додавали Завантаження 5 і 6 для повної нейтралізації смоли і зниження вмісту твердої речовини до 25 %.

Приклад С

Дисперсію складного полієфіру отримували з наступних інгредієнтів:

	Початковий матеріал	Кількість (г)
Завантаження 1	EPON 8803	188
	Ізононанова кислота	158
	Йодид етилтрифенілфосфонію	0,35
Завантаження 2	MACOL 98 BPA:EO4	492
	1,4-Циклогександиметанол	360
Завантаження 3	Малеїновий ангідрид	49
	Трімеллітовий ангідрид	288
Завантаження 4	DOWANOL DPM5	165
Завантаження 5	Діметілетаноламін	52,2
	Деіонізована (DI) вода	470
Завантаження 6	DI вода	2329

³ EPON 880 є бісфенол А-епіхлоргідріновою смолою, що поставляється Hexion Specialty Chemicals.

⁴ CYMEL MACOL 98 BPA:EO є етоксильованим поліолом бісфенолу А, що поставляється BASF.

⁵ DOWANOL DPM є монометилловим ефіром дипропіленгліколя, що поставляється Dow Chemical, Co.

У чотирігорлу 5-літрову колбу, оснащену мішалкою, вводом газу, термометром і холодильником, додавали вміст Завантаження 1. Реакційну суміш нагрівали до 150 °С і витримували до залишкового кислотного числа <3. Потім в колбу додавали вміст Завантажень 2 і 3. Реакційну суміш нагрівали не вище 190 °С, щоб температура верхньої частини колони не перевищувала 100 °С. Повільним струмом азоту видаляли воду, отриману при конденсації. Після досягнення кислотного числа 33 реакційну суміш охолоджували до 135 °С. Досягши цієї температури додавали Завантаження 4 і охолодження продовжували до <100 °С. Коли реакційна суміш охолоджувалася до <100 °С, додавали Завантаження 5 і 6 і отримували водну дисперсію. Вміст твердої речовини в кінцевій дисперсії складав 32 %, а рН складав 6,5.

Приклад D

Полієфірно-акриловий мікрогель за винаходом отримували з наступних інгредієнтів:

	Початковий матеріал	Кількість (г)
Завантаження 1	Складний полієфір прикладу С	1500
	Діметілетаноламін (DMEA)	2,3
	Деіонізована (DI) вода	240
Завантаження 2	Гідроксипропілметакрілат	33,2
	Стірол	66,4
	Бутілацетат	66,4
Завантаження 3	Ізоаскорбінова кислота	0,511

	DI вода	5
Завантаження 4	Сульфат амонія заліза (II)	0,0034
	DI вода	5
Завантаження 5	Пероксид водню (35 %)	2,34
	DI вода	20
Завантаження 6	DMEA	4,58
	DI вода	5

- У чотирігорлу 5-літрову колбу, оснащену мішалкою, вводом газу, термометром і холодильником, додавали вміст Завантаження 1. Під час нагрівання реакційної суміші до 35 °C застосовували вакуум для видалення розчиненого кисню. По досягненню 35 °C вакуум усували струмом азоту і реакцію продовжували в атмосфері азоту. Додавали Завантаження 2 з подальшим перемішуванням протягом 5 хвилин, потім додавали Завантаження 3 і 4 з подальшим перемішуванням протягом 5 хвилин. Потім додавали все Завантаження 5 відразу і протягом 2 хвилин проходило виділення тепла. Температура реакційної суміші досягала 55 °C протягом 10 хвилин. Потім реакційну суміш нагрівали до 65 °C і витримували протягом 1 години для повного перетворення мономера. Потім реакційну суміш охолоджували до 35 °C і додавали Завантаження 6. Отримували майже прозору дисперсію із вмістом твердої речовини 35 % і pH 6,8.

Приклад 1

- Композиція ґрунтовки з поліефірно-меламіновим мікрогелем
Композицію ґрунтовки за винаходом отримували з наступних інгредієнтів. У разі водних матеріалів дисперсії пігментів, що поставляються комерційно PPG Industries, Inc. спочатку змішували у відповідній ємкості.

Матеріал	Кількість (г)
86T62-9166-TiO ₂ паста для підфарбування, що поставляється PPG Ind. Inc.	175,43
86B2792 - Паста для підфарбування на основі вуглецевої сажі, що поставляється PPG Ind. Inc.	43,85

- Ці інгредієнти перемішували 15 хвилин і наступні інгредієнти додавали вже при перемішуванні:

Матеріал	Кількість (г)
CYMEL 3256	21,25
Пропіленгліколь	5,00
Моногексиловий ефір етилгліколя	3,30
ISOPAR K MINERAL SPIRIT ⁷	3,80
Монобутиловий ефір діетиленгліколя	4,90

- ⁶ CYMEL 325 є метилованим похідним меламіну з високим вмістом іміногруп, що поставляється Cytec Industries, Inc.

⁷ ISOPAR K MINERAL SPIRIT, що поставляється ExxonMobil Chemical Company.

Цю суміш перемішували 15 хвилин і потім додавали наступні смоляні зв'язуючі:

Матеріал	Кількість (г)
Поліефірно-меламіновий мікрогель прикладу В	157,92
Поліуретанова дисперсія (отримана як описано в US 7,709,092, приклад 1)	51,68
Деіонізована вода	12,67
Діметілетаноламін (50 % розчин в деіонізованій воді)	1,33

- В'язкість зразка складала 21 секунду по чашці форда #4 з відношенням пігменту до зв'язуючого 1,09/1 і вмістом твердої речовини 43,42 %. pH зразка складав 8,57.

Приклад 2

Композиція ґрунтовки з поліефір-акрилатною смолою

Композицію ґрунтовки, подібну до композиції з прикладу 1, готували з наступних інгредієнтів. У разі водних матеріалів дисперсії пігментів спочатку змішують у відповідній ємкості.

Матеріал	Кількість (г)
86T62-9166-TiO ₂ паста для підфарбування, що поставляється PPG Ind. Inc.	175,43
86B2792 - Паста для підфарбування на основі вуглецевої сажі, що поставляється PPG Ind. Inc	43,85

- 5 Ці інгредієнти перемішували 15 хвилин і наступні інгредієнти додають вже при перемішуванні:

Матеріал	Кількість (г)
CYMEI 325	21,25
Пропіленгліколь	5,00
Моногексильовий ефір етилгліколя	3,30
ISOPAR K MINERAL SPIRIT	3,80
Монобутиловий ефір діетиленгліколя	4,90

Цю суміш перемішували 15 хвилин і потім додавали наступні смоляні зв'язуючі:

10

Матеріал	Кількість (г)
Поліефірно-акриловий мікрогель прикладу D	112,80
Поліуретанова дисперсія (отримана як описано в US 7,709,092, приклад 1)	51,68
Деіонізована вода	30,33
Діметілетаноламін (50 % розчин в деіонізованій воді)	2,00

В'язкість зразка складала 25 секунд по чашці Форда #4 з відношенням пігменту до зв'язуючого 1,09/1 і вмістом твердої речовини 45,98 %. pH зразка складав 8,56.

Приклад 3

15

Композиція ґрунтовки з поліефірно-акриловим мікрогелем як розмолотий пігментний носій
Композицію ґрунтовки за винаходом готували з наступних інгредієнтів. Спочатку готували пігментну пасту з наступних інгредієнтів:

Матеріал	Кількість (г)
Поліефірно-акриловий мікрогель прикладу D	67,20
Деіонізована вода	7,96
Діметілетаноламін (50 % розчин в деіонізованій воді)	0,47
DREWPLUS L 108 Піногасник ⁸	2,27
ВУК – 181 Абразивна добавка ⁹	4,15
RAVEN 410 Газова сажа ¹⁰	3,36
R972 Колоїдний кремнезем ¹¹	1,12
Сульфат барії, що поставляється Solvay	95,20
Діоксид титана ¹²	5,60
Силікат магнію Microtalc MP 10-5213	6,72
Деіонізована вода	4,92

20

⁸ поставляється Ashland Chemicals.

⁹ поставляється Byk-Chemie.

¹⁰ поставляється Columbian Chemicals.

¹¹ поставляється Degussa.

¹² поставляється DuPont Chemicals.

25

¹³ поставляється Baretts Minerals.

Ці інгредієнти спочатку диспергували у високошвидкісному змішувачі протягом однієї години. Потім цей премікс розмелювали 1,5 години з використанням млина Eiger Media. До цієї пасти при перемішуванні додавали наступні інгредієнти:

Матеріал	Кількість (г)
CYMEC 325	21,25
Пропіленгліколь	5,00
Моногексильовий ефір етилгліколя	3,30
Isopar K Уайт-спирит	3,80
Монобутиловий ефір діетиленгліколя	4,90

Цю суміш перемішували 15 хвилин і потім додавали наступні смоляні зв'язуючі:

Матеріал	Кількість (г)
Термореактивна дисперсія (отримана як описано в US 6,180,181)	87,35
Поліуретанова дисперсія (отримана як описано в US 7,709,092, приклад 1)	51,68
Деіонізована вода	30,27
Діметілетаноламін (50 % розчин в деіонізованій воді)	3,01

5 В'язкість зразка складала 27 секунд по чашці Форда #4 з відношенням пігменту до зв'язуючого 1,12/1 і вмістом твердої речовини 52,94 %. pH зразка складав 8,60.

Композиції ґрунтовки з цих прикладів тестували в системі "мокрый по мокрому по мокрому" (WOWOW) і порівнювали з контрольною системою на водній основі. Контрольною ґрунтовкою на водній основі була ґрунтовка JWPW8110, що поставляється PPG Kansai Automotive Finishes. 10 Тестовані основи були панелями з холоднокатаної листової сталі АСТ, 10,16 см на 30,48 см (4 дюйми на 12 дюймів), з електроосаждением катіонним покриттям, що поставляється комерційно PPG Industries, Inc під маркою ED6060. Композицію ґрунтовки з кожного прикладу, а також з контролю на водній основі наносили розпилюванням (1 шар наносили автоматизованим розпилюванням до 0,8 міл) на панелі при 60 % відносній вологості і 21 °C. Один комплект 15 панелей витримували при кімнатній температурі (25 °C) протягом 5 хвилин до нанесення основного покриття ("Висушування при кімнатній температурі" в таблиці 1). Другий набір панелей частково дегідрували висушуванням при 80 °C протягом 5 хвилин перед нанесенням основного покриття ("Висушування при нагріванні" в таблиці 1).

На всі панелі наносили (2 шари, автоматизованим розпилюванням до 0,55 міл) основне покриття світло-синій металік, відоме як JWBW8R3 (комерційно поставляється PPG Kansai Automotive Finishes). Швидкісну сушку панелей проводили протягом 5 хвилин при 80 °C і потім наносили (2 шари, автоматизованим розпилюванням до 1,9 міл) покривний лак Kino JCC1200 (комерційно поставляється PPG Kansai Automotive Finishes). Панелі нагрівали протягом 10 хвилин при 110 °C і потім протягом 20 хвилин при 140 °C.

25 Панель з контрольним покриттям на основі розчинника покривали ґрунтовкою FCP6519, PPG Kansai Automotive Finishes, що поставляється, і потім нагрівали протягом 30 хвилин при 140 °C для повного затвердіння покриття. Потім наносили основне покриття і покриття покривного лаку, як описано вище для контролю на водній основі і для композицій з прикладів.

30 Гладкість покривного лаку вимірювали за допомогою Вук Wavescan, в якому результати представлені у вигляді значення довгих хвиль і коротких хвиль, де менше значення означає гладші плівки. Зміряні властивості представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Приклад	Визначення вмісту твердої речовини в тиглі ¹⁴ , %	Визначення вмісту твердої речовини в матеріалі, що розпилюється ¹⁵ %	Спосіб висушування	Довга хвиля	Коротка хвиля
SB Контроль	60,0	65,7	повне затвердіння	4	26
WB Контроль	44,8	47,1	кімн. температура ¹⁶	6	34
			при нагріванні ¹⁷	5	30
Приклад 1	43,4	50,5	кімнат. температура	5	28
			при нагріванні	5	28
Приклад 2	46,0	51,1	кімнат. температура	5	29
			при нагріванні	5	27

Приклад 3	52,9	59,2	кімнат. температура	5	28
			при нагріванні	5	29

¹⁴ Вміст твердої речовини в тиглі вимірювали в рідкій рецептурі покриття. Заздалегідь зважену пробу нагрівали в тиглі з фольги при 110 °С протягом 60 хвилин і розраховували % нелеткого матеріалу.

¹⁵ Вміст твердої речовини в матеріалі, що розпилюється, вимірювали в зразку покритті, яке розпилюванням наносили на 4" x 4" квадрат фольги і висушували при кімнатній температурі (25 °С) протягом 5 хвилин. Покриття основи нагрівали до 140 °С протягом 30 хвилин і розраховували % нелеткого матеріалу.

¹⁶ Панелі, висушені при кімнатній температурі, зберігали при кімнатній температурі (25 °С) протягом 5 хвилин до нанесення основного покриття.

¹⁷ Панелі, висушені при нагріванні, нагрівали при 80 °С протягом 5 хвилин до нанесення основного покриття.

Як показано в таблиці 1, гладкість в кожному з прикладів 1-3 порівнянн з контролем на основі розчинника і краща, ніж у контролю на водній основі, висушеного як при кімнатній температурі, так і при нагріванні. У всіх прикладах 1-3 вміст твердої речовини вищий, ніж в контролі на водній основі, а в прикладі 3 він порівнянний з контролем на основі розчинника.

Хоча конкретні варіанти здійснення винаходу були для ілюстрації описані вище, фахівцям в даній області техніки очевидно, в даний винахід можуть бути внесені численні зміни, що не виходять за об'єм домагань, визначений у формулі винаходу, що додається.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб нанесення покриття на основу, що включає:

а) нанесення композиції ґрунтовки на принаймні частину основи, причому композиція ґрунтовки включає самоемульгований поліефірний мікрогель, який містить поліефірно-меламіновий мікрогель;

б) нанесення композиції другого покриття на принаймні частину основи, покритої композицією ґрунтовки (а) без скільки-небудь істотного попереднього затвердіння композиції ґрунтовки (а);

с) необов'язкове нанесення композиції третього покриття на принаймні частину основи, покриту композицією покриття (б) без скільки-небудь істотного попереднього затвердіння композицій (а) та/або (б);

д) значне затвердіння композицій покриття (а), (б) і, якщо використовується, (с).

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що одна або декілька з композицій покриттів (а), (б) і, якщо використовується, (с) є композиціями на водній основі.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що складний поліефір в поліефірно-меламіновому мікрогелі містить продукт реакції, що включає ізомергінову кислоту, триметилпропан, 1,6-гександіол, фталевий ангідрид та/або тримелітовий ангідрид.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що складний поліефір містить кислотні функціональні групи.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що меламін в поліефірно-меламіновому мікрогелі включає метиловане похідне меламіну з високим вмістом іміногруп.

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що композиція покриття (а) додатково включає термореактивну дисперсію.

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що термореактивна дисперсія, крім того, включає додатковий мікрогель, який відрізняється від самоемульгованого поліефірно-меламінового мікрогелю (а).

8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що додатковий мікрогель містить полімерні мікрочастинки, які включають продукт реакції, що містить:

i) принаймні один продукт реакції етилен-ненасичених мономерів, що має кислотні функціональні групи; і

ii) принаймні один гідрофобний полімер з середньою молекулярною масою принаймні 500.

9. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що композиція ґрунтовки включає розмолотий пігментний носій, який містить самоемульгований поліефірний мікрогель.

10. Багатошарова система покриттів, що включає:

а) композицію ґрунтовки, нанесену на принаймні частину основи, причому композиція ґрунтовки включає самоемульгований поліефірний мікрогель, який містить поліефірно-меламіновий мікрогель;

b) другу композицію покриття, нанесену на принаймні частину основи, покритої композицією ґрунтовки (а) без скільки-небудь істотного попереднього затвердіння композиції ґрунтовки (а);
 c) необов'язково третю композицію покриття, нанесену на принаймні частину основи, покритої композицією покриття (b) без скільки-небудь істотного попереднього затвердіння композицій (а) та/або (b);

5

де композиції покриттів (а), (b) і, якщо використовується, (с) одночасно значною мірою затверділі.

11. Багатошарова система покриттів за п. 10, яка **відрізняється** тим, що друге покриття є прозорим або напівпрозорим.

10

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601