

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035836**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.18

(21) Номер заявки
201792228

(22) Дата подачи заявки
2016.04.20

(51) Int. Cl. **C09D 4/06** (2006.01)
C08F 222/14 (2006.01)
C09D 135/02 (2006.01)

(54) **УЛУЧШЕННАЯ СИСТЕМА ПОКРЫТИЙ, ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ПОКРЫТИЯ КОМПОНЕНТОВ И ПОКРЫТЫЕ ЕЮ КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ
ВЕТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК**

(31) **10 2015 105 979.7**

(32) **2015.04.20**

(33) **DE**

(43) **2018.05.31**

(86) **PCT/DE2016/000169**

(87) **WO 2016/169545 2016.10.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**МАНКЕВИЧ ГЕБР. УНД КО. ГМБХ
УНД КО. КГ (DE)**

(72) Изобретатель:
Венер Йохен, Коста Андреа (DE)

(74) Представитель:
**Новоселова С.В., Липатова И.И.,
Дошечкина В.В., Хмара М.В.,
Пантелеев А.С., Ильмер Е.Г., Осипов
К.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2013050574
WO-A1-2013050623
EP-A1-2374836
EP-A1-1245590
EP-A1-0326723**

(57) Изобретение относится к материалу для получения покрытия, который содержит от 15 до 70 мас.% одного или более СН-кислотных соединений А, от 4 до 40 мас.% одного или более винилогических карбонильных соединений В, от 1,5 до 15 мас.% одного или более латентных щелочных катализаторов С, до 10 мас.% одного или более фотостабилизаторов, до 20 мас.% одного или более средств, увеличивающих открытое время, до 20 мас.% одного или более средств, увеличивающих период жизнеспособности, до 70 мас.% одного или более неорганических и/или органических пигментов и до 25 мас.% одного или более магирующих средств, во всех случаях в пересчете на общую массу материала покрытия. Изобретение также относится к применению этого материала покрытия для получения покровного лака, а также к способу нанесения покрытия и к компонентам для ветроэнергетических установок, например лопастям роторов.

035836
B1

035836
B1

Настоящее изобретение относится к улучшенным материалам покрытий на основе RMA-систем (от англ. Michael addition reaction), которые сшиваются с помощью классической реакции присоединения по Михаэлю. Изобретение также относится к полученным из этих материалов покрытиям, а также к компонентам с покрытием, в частности к компонентам для ветроэнергетических установок, например к корпусам машин или лопастям роторов.

Известны материалы покрытий, сшивающиеся в реакции присоединения по Михаэлю. Полученные из них покрытия обладают высокой атмосферостойкостью и химической стойкостью. Быстрое отверждение этих материалов покрытий достигается за счет использования высоких концентраций катализаторов, при этом также сильно сокращаются время переработки или период жизнеспособности материала покрытия.

Быстрое отверждение является прежде всего предпочтительным при покрытии или лакировании больших компонентов, например компонентов лопастей роторов для ветроэнергетических установок. Однако из-за большого размера поверхностей для нанесения покрытия на весь компонент требуется относительно большое время, так что используемые материалы покрытий должны иметь длительный период жизнеспособности и длительное открытое время. Под периодом жизнеспособности в контексте настоящего изобретения понимают промежуток времени между смешиванием всех компонентов материала покрытия и моментом времени, к которому реакция сшивания в материале покрытия происходит в таком объеме, что материал покрытия больше невозможно перерабатывать. Под открытым временем в контексте настоящего изобретения понимают промежуток времени, в течение которого пленку из материала покрытия, нанесенную на поверхность, еще можно корректировать без неблагоприятного влияния на характеристики текучести покрытия.

Во время нанесения материала покрытия поверхности с уже нанесенным покрытием дополнительно должны быть способными воспринимать избыточное напыление, возникающее при лакировании соседних поверхностей, без нарушений поверхности, например, за счет плохого растекания. Под избыточным напылением в контексте настоящего изобретения понимают потери материала покрытия, обусловленные нанесением посредством распыления. Потеря материала может быть обусловлена неблагоприятной ориентацией пистолета-распылителя относительно обрабатываемого изделия во время распыления на соседние поверхности или она может возникать в случае очень ажурных изделий, например решеток. Избыточное напыление также может возникать за счет капелек материала покрытия, стекающих сбоку с поверхностей изделия. При этом восприятие избыточного напыления - это способность нанесенного материала покрытия воспринимать материал избыточного напыления с сохранением желаемой гладкой поверхности пленки или слоя.

После нанесения пленки материала покрытия или слоя материала покрытия желательным является как можно более быстрое высыхание или отверждение с получением покрытия. Форсированное высыхание при повышенной температуре в случае компонентов большого размера обычно является невозможным, так как для этого необходимы печи соответствующего большого размера. Поэтому при покрытии или лакировании очень больших компонентов особенно желательным является быстрое высыхание при комнатной температуре.

Из публикации EP 2374836 A1 известны системы связующих, сшивающихся в реакции присоединения Михаэля, далее обозначаемые как RMA-системы, которые имеют благоприятное соотношение периода жизнеспособности и времени высыхания. Описанные системы связующих демонстрируют при длительных периодах жизнеспособности короткие времена высыхания, в том числе при комнатной температуре. Публикация EP 2374836 A1 включена в данное описание посредством прямой ссылки. Недостатком известных RMA-систем является то, что полученные из них материалы покрытий и покрытия, в частности гибкие покрытия с матовым блеском, не проявляют необходимых и характерных свойств.

Поэтому задачей настоящего изобретения является получение улучшенных материалов покрытий, покрытий и систем покрытий на основе RMA-систем, которые, в частности, пригодны для нанесения покрытий на компоненты большого размера, такие как лопасти роторов.

Эта задача решена за счет материалов покрытий для получения покрытия согласно основному пункту формулы изобретения. Другие варианты осуществления настоящего изобретения раскрыты в дополнительных и зависимых пунктах формулы изобретения и в описании настоящего изобретения.

Материалы покрытий по настоящему изобретению содержат RMA-систему, которая содержит одно или более СН-кислотных соединений А, одно или более винилогических карбонильных соединений В и один или более катализаторов С. Кроме того, они содержат по меньшей мере один или более фотостабилизаторов, одно или более средств, увеличивающих период жизнеспособности, одно или более средств, увеличивающих открытое время, один или более неорганических и/или органических пигментов и одно или более матирующих средств.

Далее в контексте настоящего изобретения под термином "фотостабилизатор" следует понимать добавки и вспомогательные вещества, которые защищают покрытия против воздействия УФ-излучения, в частности, препятствуют обусловленному УФ-излучением разложению полимеров или, по меньшей мере заметно замедляют его. Под термином "средства, увеличивающие период жизнеспособности" в контексте настоящего изобретения следует понимать добавки и вспомогательные вещества, которые в

качестве составной части готового к переработке смешанного материала покрытия замедляют отверждение материала покрытия до его нанесения. Они испаряются во время нанесения, так что отверждение нанесенного материала покрытия не нарушается, в частности не замедляется. Под термином "средства, увеличивающие открытое время" в контексте настоящего изобретения следует понимать добавки и вспомогательные вещества, которые остаются в материале покрытия после его нанесения и замедляют его отверждение с образованием покрытия. Под термином "матирующие средства" в контексте настоящего изобретения следует понимать добавки и вспомогательные вещества, которые снижают блеск покрытия или вызывают матовый блеск. Матирующие средства создают в покрытии необходимые для этого поверхностные структуры без неблагоприятного влияния на другие признаки и свойства.

Материалы покрытий по настоящему изобретению содержат по меньшей мере

от 10 до 70 мас.%, предпочтительно от 15 до 60 мас.%, особо предпочтительно от 20 до 55 мас.% СН-кислотных соединений А,

от 4 до 40 мас.%, предпочтительно от 8 до 35 мас.%, особо предпочтительно от 10 до 30 мас.% винилогических карбонильных соединений В,

от 0,1 до 15 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 10 мас.%, особо предпочтительно от 0,3 до 5 мас.% латентных щелочных катализаторов С,

от 0,00001 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%, особо предпочтительно от 1 до 3 мас.% фотостабилизаторов,

от 0,00001 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 10 мас.%, особо предпочтительно от 0,1 до 5 мас.% средств, увеличивающих открытое время,

от 0,0001 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 15 мас.%, особо предпочтительно от 0,1 до 10 мас.% средств, увеличивающих период жизнеспособности,

от 0,00001 до 70 мас.%, предпочтительно от 10 до 65 мас.%, особо предпочтительно от 15 до 40 мас.% неорганических и/или органических пигментов, и

от 0,00001 до 25 мас.%, предпочтительно от 1 до 25 мас.%, особо предпочтительно от 5 до 20 мас.%, еще более предпочтительно от 8 до 15 мас.% матирующих средств,

причем количественные данные во всех случаях указаны в пересчете на общую массу материала покрытия.

Согласно настоящему изобретению соединения А и В используют в количественном соотношении А:В, лежащем в диапазоне от 0,5:1 до 2:1, предпочтительно от 0,75:1 до 1,6:1, особо предпочтительно от 0,9:1 до 1,3:1, еще более предпочтительно от 0,95:1 до 1,1:1, причем количества веществ приведены в пересчете на кислотные протоны соединений А и винилогические карбонильные группы соединений В.

Согласно настоящему изобретению катализаторы С и соединения А используют в количественном соотношении С:А, лежащем в диапазоне от 0,8:1 до 2,5:1, предпочтительно от 1,1:1 до 1,9:1, особо предпочтительно от 1,3:1 до 1,7:1, причем количества веществ приведены в пересчете на катионы X^+ катализатора С и кислотные протоны соединений А.

Подходящие СН-кислотные соединения А представляют собой соединения, выбранные из группы, содержащей сложные эфиры малоновой кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получены из реакции, по меньшей мере, малоновой кислоты, диметилового эфира малоновой кислоты и/или диэтилового эфира малоновой кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем, а также сложные эфиры ацетоуксусной кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получены из реакции, по меньшей мере, ацетоуксусной кислоты, метилового эфира ацетоуксусной кислоты и/или этилового эфира ацетоуксусной кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем.

Подходящими винилогическими карбонильными соединениями В являются, например, акрилаты и/или малеаты, в частности ненасыщенные акрилоилфункциональные соединения. По настоящему изобретению особо предпочтительны бутандиолдиакрилат, гександиолдиакрилат, триметилпропантриакрилат, пентаэритритолтетраакрилат, дитриметилпропантетраакрилат и дипентаэритритолгексаакрилат, а также дипропиленгликольдиакрилат и трипропиленгликольдиакрилат.

Подходящими латентными щелочными соединениями для катализаторов С являются, например, метилкарбонат тетрабутиламмония, этилкарбонат тетрабутиламмония, гидрокарбонат тетрабутиламмония, метилкарбонат тетрапропиламмония, этилкарбонат тетрапропиламмония, гидрокарбонат тетрапропиламмония и их смеси.

Подходящими фотостабилизаторами являются поглотители свободных радикалов, такие как стерически затрудненные алифатические амины, например, на основе замещенного 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, поглотители УФ-излучения, такие как 2-гидроксифенилбензотриазолы, 2-гидроксибензофеноны, 2-гидроксифенилтриазины или оксаланилиды, а также гасители возбужденных состояний, например органические соединения никеля, и средства, разлагающие пероксиды, такие как простой тиоэфир или фосфиты. Предпочтительно использовать поглотители свободных радикалов, например стерически затрудненные алифатические амины на основе замещенного 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, и/или поглотители УФ-излучения, например 2-гидроксифенилбензотриазолы, 2-

гидроксибензофеноны, 2-гидроксифенилтриазины или оксаланилиды. Особо предпочтительно использовать замещенные 2,2,6,6-тетраметилпиперидины, 2-гидроксифенилтриазины, 2-гидроксибензофеноны и их смеси.

Подходящими средствами, увеличивающими период жизнеспособности, являются короткоцепочечные спирты, которые имеют коэффициент испарения менее 35, предпочтительно менее 20. Особенно подходящими являются спирты, содержащие до 6 атомов углерода, предпочтительно до 4 атомов углерода, особо предпочтительно до 3 атомов углерода. Так согласно настоящему изобретению можно использовать, например, метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол и их смеси.

Подходящими средствами, увеличивающими открытое время, являются основные NH-функциональные соединения, имеющие значение pK_a , лежащее в диапазоне от 4 до 14. Особо предпочтительными являются сукцинимид, 1,2,4-триазол, 1,2,3-бензотриазол, 5,5-дифенилгидантоин, гидантоин, (RS)-3-этил-3-метилпирролидин-2,5-дион и их смеси. Особо предпочтительными являются сукцинимид, 1,2,4-триазол, 1,2,3-бензотриазол и их смеси.

Подходящими неорганическими пигментами являются, например, диоксид титана, оксиды железа, оксиды хрома, титанаты хрома, ванадат висмута, синий кобальт и различные виды сажи. Предпочтительно используемыми неорганическими пигментами являются диоксид титана, оксиды железа и сажа. Подходящими органическими пигментами являются, например, желтый пигмент 151 (Pigment Yellow 151), желтый пигмент 213 (Pigment Yellow 213), желтый пигмент 83 (Pigment Yellow 83), оранжевый пигмент 67 (Pigment Orange 67), оранжевый пигмент 62 (Pigment Orange 62), оранжевый пигмент 36 (Pigment Orange 36), красный пигмент 170 (Pigment Red 170), фиолетовый пигмент 19 (Pigment Violet 19), фиолетовый пигмент 23 (Pigment Violet 23), синий пигмент 15:3 (Pigment Blue 15:3), синий пигмент 15:6 (Pigment Blue 15:6) и зеленый пигмент 7 (Pigment Green 7). Предпочтительно используемыми пигментами являются желтый пигмент 151 (Pigment Yellow 151), оранжевый пигмент 67 (Pigment Orange 67), красный пигмент 170 (Pigment Red 170), фиолетовый пигмент 19 (Pigment Violet 19), синий пигмент 15:3 (Pigment Blue 15:3), зеленый пигмент 7 (Pigment Green 7).

Подходящими матирующими средствами являются, например, микронизированные аморфные кремниевые кислоты, такие как силикагели, или осажденные кремниевые кислоты, микронизированные или осажденные воски, такие как полиэтиленовые воски, полипропиленовые воски, полиамидные воски или PTFE-воски (политетрафторэтилен; от англ. polytetrafluoroethylene), а также микронизированные полимеры, такие как мочевино-альдегидные смолы. Предпочтительно используемыми матирующими средствами являются микронизированные и осажденные полиэтиленовые воски, полипропиленовые воски, полиамидные воски, PTFE-воски и микронизированные мочевино-альдегидные смолы.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения в материалы покрытий могут быть добавлены другие добавки и вспомогательные вещества, такие как диспергирующие добавки, функциональные наполнители и/или добавки, повышающие текучесть (улучшающие розлив), для улучшения необходимых свойств материала покрытия и/или покрытия.

Материалы покрытий по настоящему изобретению могут дополнительно содержать до 25 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 8 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 5 мас.%, диспергирующих добавок, причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия. Подходящими диспергирующими добавками являются, например, высокомолекулярные блок-сополимеры с пигментаффинными группами, высококоразветвленные сложные полиэфиры или сополимеры акрилатов и сложных полиэфиров с пигментаффинными группами. Предпочтительно используемыми диспергирующими добавками являются высокомолекулярные блок-сополимеры с пигментаффинными группами.

Материалы покрытий по настоящему изобретению могут дополнительно содержать до 60 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 50 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 40 мас.% функциональных наполнителей, причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия. Подходящими наполнителями являются, например, карбонаты, такие как мел, известняковая мука, кальцит, осажденный карбонат кальция, доломит, карбонат бария, сульфаты, такие как барит, бланфикс (сульфат бария), сульфат кальция, силикаты, такие как тальк, пиррофиллит, хлорит, роговая обманка, слюда, каолин, волластонит, сланцевая мука, осажденный силикат кальция, осажденный силикат алюминия, осажденный силикат кальция-алюминия, осажденный силикат натрия-алюминия, полевои шпат, муллит, кремниевые кислоты, такие как кварц, кварцевое стекло, кристобалит, кизельгур, кремнезем, осажденная кремниевая кислота, молотая пемза, перлит, метасиликат кальция, волокна из расплавов стекла или базальтов, стеклянная мука, стеклянные шарики и шлаки. Предпочтительно используемыми наполнителями являются сульфат бария, карбонат кальция и/или тальк.

Материалы покрытий по настоящему изобретению могут дополнительно содержать до 10 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 5 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 2 мас.%, добавок, повышающих текучесть, причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия. Подходящими добавками, повышающими текучесть, являются, например, средне- или высоковязкие полиакрилаты со средней молекулярной массой, силиконы, модифицированные силиконы, фторсодержащие поверхностно-активные вещества и труднолетучие растворители с коэффициентами

испарения, лежащими в диапазоне от 150 до 200. Предпочтительно используемыми добавками, повышающими текучесть, являются силиконы, модифицированные силиконы и фторсодержащие поверхностно-активные вещества.

В следующих вариантах осуществления настоящего изобретения материалы покрытий дополнительно содержат до 50 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 40 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 30 мас.% апротонных растворителей, причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия. Под термином "апротонные растворители" в контексте настоящего изобретения следует понимать растворители, которые не содержат в молекуле протона, способного ионизироваться. Подходящими апротонными растворителями являются, например, алифатические углеводороды, циклоалифатические углеводороды, ароматические углеводороды, кетоны, сложные эфиры, простые эфиры, эфирэфиры (т.е. эфиры алкоксикислот), в частности этилацетат, бутилацетат, ацетон, н-бутанон, метилизобутилкетон, метоксипропилацетат, а также диметилсульфоксид. Предпочтительно используемыми растворителями являются этилацетат, бутилацетат, ацетон, н-бутанон, метилизобутилкетон, метоксипропилацетат и их смеси.

Соединениями, используемыми в качестве катализаторов С по настоящему изобретению, являются латентные основания, так как карбонатная соль согласно формуле II находится в равновесии с продуктами своей диссоциации - диоксидом углерода и соответствующим гидроксидным или алкоксидным основанием. До тех пор пока диоксид углерода не может улетучиваться из системы, равновесие смещено в сторону карбонатной соли. Только после удаления диоксида углерода и соответственно при наличии достаточного количества основания начинается сшивание посредством реакции присоединения по Михаэлю. При хранении материалов покрытий в закрытых резервуарах, из которых не может улетучиваться диоксид углерода, композицию материала покрытия согласно изобретению в принципе можно готовить как однокомпонентную систему. Однако можно повысить стабильность при хранении, если отдельные компоненты материала покрытия по настоящему изобретению представить в форме многокомпонентных систем. Так, например, катализаторный компонент, который содержит катализаторы С, можно незадолго до переработки смешать со связующими компонентами, которые содержат СН-кислотные соединения А и винилогические карбонильные соединения В.

Согласно настоящему изобретению СН-кислотные соединения А и винилогические карбонильные соединения В могут содержаться в одном связующем компоненте совместно с используемыми фотостабилизаторами, средствами, увеличивающими открытое время, и средствами, увеличивающими период жизнеспособности. Кроме того, этот связующий компонент может дополнительно содержать пигменты, наполнители, другие дополнительные добавки и растворители. Катализаторы С и, необязательно, другие растворители и средства, увеличивающие период жизнеспособности, могут содержаться в катализаторном компоненте. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения СН-кислотные соединения А могут содержаться в первом связующем компоненте, винилогические карбонильные соединения В - во втором связующем компоненте, а катализаторы С - в катализаторном компоненте. В такой трехкомпонентной системе СН-кислотные соединения А предпочтительно содержатся в первом связующем компоненте совместно со средствами, увеличивающими открытое время, и фотостабилизаторами. При необходимости этот первый связующий компонент может дополнительно содержать пигменты и наполнители, а также дополнительные добавки. Во втором связующем компоненте предпочтительно содержатся винилогические карбонильные соединения В. Кроме того, второй связующий компонент может также содержать пигменты, наполнители и дополнительные добавки. В катализаторном компоненте содержатся катализаторы С. Кроме того, катализаторный компонент может содержать растворители и средства, увеличивающие период жизнеспособности.

Известно, что добавление других компонентов, которые обычно используют для получения покрытия, снижает стабильность при хранении RMA-системы. Материалы покрытий по настоящему изобретению со своим особым выбором фотостабилизаторов, средств, увеличивающих открытое время, средств, увеличивающих период жизнеспособности, пигментов, матирующих средств, диспергирующих добавок, добавок, повышающих текучесть, функциональных наполнителей и апротонных растворителей по сравнению с известными материалами покрытий на основе RMA-систем обладают неожиданно высокой стабильностью при хранении.

Кроме того, на свойства покрытий, полученных из материалов покрытий на основе RMA-систем, в отличие от покрытий, полученных из материалов покрытий на основе стандартных связующих, например эпоксидных смол или полиуретанов, оказывает сильное негативное влияние присутствие других компонентов материала покрытия. Неожиданно было показано, что материалы покрытий по настоящему изобретению обеспечивают покрытия, обладающие свойствами, необходимыми для применения в случае компонентов ветроэнергетических установок, например лопастей роторов, в частности атмосферостойкостью, низкотемпературной эластичностью, износостойкостью и устойчивостью против эрозии, вызванной дождем и песком.

В особо предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения материалы покрытий по настоящему изобретению содержат по меньшей мере

от 10 до 70 мас.%, предпочтительно от 16 до 60 мас.%, особо предпочтительно от 20 до 55 мас.%

СН-кислотных соединений А, например сложных эфиров малоновой кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получают из реакции, по меньшей мере, малоновой кислоты, диметилового эфира малоновой кислоты и/или диэтилового эфира малоновой кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем, а также сложных эфиров ацетоуксусной кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получают из реакции, по меньшей мере, ацетоуксусной кислоты, метилового эфира ацетоуксусной кислоты и/или этилового эфира ацетоуксусной кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем,

от 4 до 40 мас.%, предпочтительно от 8 до 35 мас.%, особо предпочтительно от 10 до 30 мас.% винилогических карбонильных соединений В, например бутандиолдиакрилата, гександиолдиакрилата, триметилпропантриакрилата, пентаэритритолтетраакрилата, дитриметилпропантетраакрилата и/или дипентаэритритолгексаакрилата,

от 0,1 до 15 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 10 мас.%, особо предпочтительно от 0,3 до 5 мас.% катализаторов С, например метилкарбоната тетрабутиламмония, этилкарбоната тетрабутиламмония, гидрокарбоната тетрабутиламмония, метилкарбоната тетрапропиламмония, этилкарбоната тетрапропиламмония, гидрокарбоната тетрапропиламмония и их смесей,

от 0,00001 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%, особо предпочтительно от 1 до 3 мас.% фотостабилизаторов, например замещенных 2,2,6,6-тетраметилпиперидинов, 2-гидроксифенилтриазинов, 2-гидроксифенонов и их смесей,

от 0,00001 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 10 мас.%, особо предпочтительно от 0,1 до 5 мас.% средств, увеличивающих открытое время, например сукцинимиды, 1,2,4-триазолы, 1,2,3-бензотриазолы и их смесей,

от 0,00001 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 15 мас.%, особо предпочтительно от 0,1 до 10 мас.% средств, увеличивающих период жизнеспособности, например метанола, этанола, n-пропанола, изопропанола, n-бутанола, изобутанола и их смесей,

от 0,0001 до 70 мас.%, предпочтительно от 10 до 65 мас.%, особо предпочтительно от 15 до 40 мас.% неорганических и/или органических пигментов, например диоксида титана, оксидов железа, сажи, желтого пигмента 151 (Pigment Yellow 151), оранжевого пигмента 67 (Pigment Orange 67), красного пигмента 170 (Pigment Red 170), фиолетового пигмента 19 (Pigment Violet 19), синего пигмента 15:3 (Pigment Blue 15:3), зеленого пигмента 7 (Pigment Green 7) и их смесей; и

от 0 до 25 мас.%, предпочтительно от 1 до 25 мас.%, особо предпочтительно от 5 до 20 мас.%, еще более предпочтительно от 8 до 15 мас.% матирующих средств, например микронизированных или осажденных полиэтиленовых восков, полипропиленовых восков, полиамидных восков, PTFE-восков, а также микронизированных мочевино-альдегидных смол, и их смесей,

от 0 до 25 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 8 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 5 мас.% диспергирующих добавок, например высокомолекулярных блок-сополимеров с пигментаффиновыми группами,

от 0 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 5 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 2 мас.% добавок, повышающих текучесть, таких как силиконы, модифицированные силиконы и фторсодержащие поверхностно-активные вещества,

от 0 до 60 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 40 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 30 мас.% функциональных наполнителей, например сульфата бария, карбоната кальция и/или талька, и

от 0 до 50 мас.%, предпочтительно от 0,00001 до 40 мас.%, особо предпочтительно от 0,00001 до 30 мас.% апротонных растворителей, например этилацетата, бутилацетата, ацетона, n-бутанола, метилизобутилкетона, метоксипропилацетата и их смесей,

причем количественные данные во всех случаях относятся к общей массе материала покрытия.

Материалы покрытий по настоящему изобретению можно использовать для изготовления гибкого покрытия, например, их применяют для нанесения покрытия на лопасти роторов ветроэнергетических установок. Материалы покрытий и покрытия по настоящему изобретению по сравнению с известными RMA-материалами покрытий и RMA-покрытиями неожиданно обладают заметно более высокой стабильностью при хранении. Они также проявляют улучшенные характеристики высыхания. Кроме того, покрытия, полученные из материалов покрытий по настоящему изобретению, проявляют улучшенную светостойкость, в частности меньшее пожелтение и более высокую степень сохранения блеска.

Материалы покрытий по настоящему изобретению имеют значения периода жизнеспособности, превышающие 1 ч, предпочтительно превышающие 2 ч, особо предпочтительно лежащие в интервале от 2 до 4 ч. Обычно жизнеспособность определяют по времени вытекания из вискозиметрической воронки. Конец периода жизнеспособности определяют как момент времени, в который время вытекания имеет значение, равное удвоенному исходному времени вытекания. Способ испытания описан ниже в примерах осуществления настоящего изобретения. Кроме того, материалы покрытий по настоящему изобретению имеют значения открытого времени, превышающие 15 мин, предпочтительно превышающие 20 мин, особо предпочтительно превышающие 25 мин. Кроме длительных периодов жизнеспособности и открытых времен, материалы покрытий по настоящему изобретению неожиданно имеют необычно широкое

климатическое окно, в котором их можно перерабатывать без повреждения. Например, их можно перерабатывать при температурах, достигающих 45°C, и при относительной влажности воздуха до 99%. Кроме того, они имеют очень длительное восприятие избыточного напыления, например в течение периода времени, превышающего 15 мин. В отличие от обычно используемых материалов покрытий на основе полиуретана материалы покрытий по настоящему изобретению проявляют существенно более короткие времена высыхания.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения материалы покрытий по настоящему изобретению используют для получения покровного лака для основ, состоящих из полимерных материалов, упрочненных волокнами. Компоненты из полимерных материалов, упрочненных волокнами, должны быть достаточно атмосферостойкими при использовании вне помещений, то есть устойчивыми против УФ-излучения и влаги. Поэтому компоненты, используемые вне помещений, например лопасти роторов ветроэнергетических установок, как правило, защищают посредством нанесения соответствующего покровного лака. Кроме того, покровные лаки для лопастей роторов должны быть достаточно гибкими и достаточно прочными при температурах окружающей среды, лежащих в диапазоне от -40 до +60°C, чтобы исключить или, по меньшей мере, снижать эрозионные эффекты, вызванные частицами, такими как пыль, частицы льда или капли дождя. Покрытия по настоящему изобретению, кроме высокой атмосферостойкости, обладают необходимой низкотемпературной эластичностью, износостойкостью и устойчивостью против эрозии, вызванной дождем и песком.

В соответствии с их свойствами материалы покрытий по настоящему изобретению прежде всего пригодны для применения при нанесении покрытия на компоненты большого размера. В частности, они пригодны для нанесения покрытия на компоненты с большой поверхностью, изготовленные из полимерных материалов, упрочненных волокнами, которые используют, например, для изготовления лопастей роторов ветроэнергетических установок.

Настоящее изобретение также относится к способам нанесения покрытий на компоненты. Способы по настоящему изобретению при этом включают стадии (а) нанесения материала покрытия по настоящему изобретению на поверхность основы и (b) отверждения нанесенного материала покрытия в течение периода, лежащего в диапазоне от 0,5 до 12 ч, предпочтительно от 1 до 6 ч, особо предпочтительно от 1 до 4 ч, при температуре, лежащей в диапазоне от 5 до 45°C, предпочтительно от 15 до 40°C, особо предпочтительно от 20 до 35°C.

Материалы покрытий по настоящему изобретению имеют содержание твердых веществ, лежащее выше среднего уровня, и соответственно низкое содержание легколетучих органических соединений, например растворителей. Содержание твердых веществ определяют как массовую долю материала покрытия, которая после выпаривания при 105°C в течение 30 мин сохраняется в форме остатка. Твердые вещества, по существу, состоят из связующих нелетучих добавок, пигментов и наполнителей. Содержание твердых веществ в материалах покрытий по настоящему изобретению лежат в диапазоне от 65 до 95 мас.%, предпочтительно от 70 до 90 мас.%, особо предпочтительно от 75 до 85 мас.% в пересчете на общую массу материала покрытия.

Материалы покрытий с высоким содержанием твердых веществ обычно плохо перерабатываются с использованием стандартных способов распыления. В отличие от этого материалы покрытий по настоящему изобретению можно наносить с помощью гидравлического распыления под высоким давлением (безвоздушного; Airless), безвоздушного распыления с воздушной поддержкой (воздушная смесь; Airmix), а также с помощью пневматического распыления или распыления сжатым воздухом. При использовании этих способов распыления неожиданно удается получить поверхности высокого качества. Особенно подходящими по настоящему изобретению являются безвоздушное распыление и безвоздушное распыление с воздушной поддержкой, а также нанесение с помощью валика.

Компоненты из полимерных материалов, упрочненных волокнами, как правило, обладают очень шершавыми поверхностями, которые необходимо выравнивать перед нанесением покрытий, например, посредством шпатлевания и полирования поверхности. Эти способы предварительной обработки являются известными и обычными для специалиста в данной области техники. Покрытия по настоящему изобретению, как правило, наносят на поверхности, подвергнутые такой предварительной обработке. При этом их можно наносить с такой большой толщиной слоя, что отвержденное покрытие не проявляет неблагоприятных влияний на качество поверхности и при недостаточной предварительной обработке поверхностей основы. При этом покрытия по настоящему изобретению могут иметь толщину сухого слоя, лежащую в диапазоне от 80 до 150 мкм.

В следующем варианте осуществления способа по настоящему изобретению все компоненты используемого материала покрытия смешивают перед нанесением. При этом смешивание можно осуществить вручную или механизированным способом. В следующем варианте осуществления способа по настоящему изобретению можно получить систему покрытий по меньшей мере с одним дополнительным покрытием; при этом на первое покрытие наносят другие материалы покрытий и отверждают их. Это второе покрытие при этом можно нанести лишь частично, чтобы получить цветной рисунок, например светящиеся предупредительные полосы, или особые усиления, например, для защиты краев.

Поскольку материалы покрытий по настоящему изобретению могут отверждаться при комнатной

температуре, они прежде всего пригодны для нанесения покрытий на большие компоненты, такие как лопасти роторов ветроэнергетических установок. В ветроэнергетических установках, эксплуатируемых в настоящее время, используют лопасти роторов длиной до 65 м в береговой зоне и до 85 м в море.

Описание примеров осуществления изобретения

Получение материалов покрытий осуществляют согласно стандартам, принятым в лакокрасочной промышленности, которые являются известными и обычными для специалистов в данной области техники. Раствор катализатора, использованный в иллюстративной композиции 1, получен посредством добавления к раствору 17,1 г гидроксида тетрабутиламмония в 14 г воды 42,8 г диэтилкарбоната и 26,1 г и-пропанола.

Иллюстративная композиция 1. Покровный лак

Вещество	Количество [масс. %]
Связующий компонент 1	
Малонат-функциональный сложный полиэфир с концентрацией кислотных протонов, равной 5,66 моль/кг, в пересчете на сложный полиэфир без растворителя, 85%-ный раствор в бутилацетате	27
Диоксид титана	25
Высокомолекулярный блоксополимер с пигментаффиными группами	1
Бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинил)себакат	1
Сукцинимид	0,8
Бутилацетат	11
Полидиметилсилоксан, модифицированный сложным полиэфиром	0,2
Микроенизированная мочевино-альдегидная смола	11
Связующий компонент 2	
Дитриметилпропантетраакрилат	11
Гександиолдиакрилат	4
Катализаторный компонент	
Раствор катализатора	3
Этанол	3
Метилэтилкетон	2

Для оценки стабильности при хранении материалов покрытий по настоящему изобретению определяли период жизнеспособности и время высыхания иллюстративной композиции 1. При этом пробы, взятые после хранения в течение 1 дня при 23°C, после хранения в течение 28 дней при 40°C и после 1 года хранения при температуре, лежавшей в диапазоне от 20 до 23°C, подвергали испытанию или использовали для получения покрытия.

Определение периода жизнеспособности.

Период жизнеспособности определили с помощью вискозиметрической воронки. В этом способе жидкость наливают в резервуар определенного объема, который в дне имеет сопло определенного размера. Материал покрытия вытекает через сопло, при этом измеряют время вытекания от начала вытекания до разрыва струи жидкости. Подготовку и измерения проводят при температуре, равной 23°C. Вначале смешивают все компоненты материала покрытия и сразу же измеряют время вытекания смеси (начальное время вытекания). Измерение повторяют через определенные промежутки времени. Конец периода жизнеспособности наступает, когда время вытекания становится в два раза больше начального времени вытекания.

Определение времени высыхания.

Для определения времени высыхания используют регистратор высыхания - прибор для измерения времени высыхания производства компании ВУК Gardener. При этом исследуемый материал покрытия с помощью устройства для нанесения пленки равномерно наносят на стеклянные пластины. Затем стеклянные пластины укладывают в линейный регистратор. После этого на покрытие помещают иглы и с определенной постоянной скоростью перемещают их по сохнувшей пленке. При этом возникает характерная картина высыхания покрытия, в которой отдельные промежутки времени показывают различные стадии отверждения: период розлива или открытое время, период основного следа, разрыв пленки и период поверхностного следа. Отверждение материала покрытия при этом начинается после завершения открытого времени, то есть в момент времени, в который на нанесенной пленке начинает оставаться видимым след, процарапанный иглой. Оно заканчивается вместе с периодом поверхностного следа, то есть в момент времени, после которого игла больше не оставляет видимого следа на нанесенной пленке.

Для оценки стабильности при хранении материала покрытия также исследовали качество покрытий, изготовленных из материалов покрытий иллюстративной композиции 1, которые хранили в различных условиях. При этом определяли относительное удлинение при разрыве и атмосферостойкость. Для изготовления покрытия использовали пробы, взятые после хранения в течение 1 дня при 23°C, после хранения в течение 28 дней при 40°C и после 1 года хранения при температуре, лежавшей в диапазоне от 20 до 23°C. Для получения образцов для испытания иллюстративную композицию 1 с помощью чашечного пистолета нанесли на предварительно обработанные стальные пластины и отвердили при комнатной

температуре.

Определение относительного удлинения при разрыве.

Относительное удлинение при разрыве определяют посредством испытания при изгибе на стержне. Для этого исследуемые образцы изгибают вокруг стержня. Чем меньше радиус стержня, вокруг которого можно изогнуть пластину без повреждения или разрыва покрытия, тем больше относительное удлинение покрытия при разрыве. В качестве результата измерения указывают диаметр стержня.

Определение атмосферостойкости.

Для определения атмосферостойкости покрытий в данном случае использовали изменение цветового тона (ΔE) и изменение степени блеска (остаточную степень блеска). Для этого вначале определяли цветовой тон и блеск образцов для испытаний. Затем образцы для испытаний подвергали воздействию искусственных атмосферных условий, которые имитировали посредством циклического применения облучения, влажности и повышенной температуры. Для этого испытательный цикл, состоявший из фазы просушивания и фазы конденсации, повторяли в течение 500 ч. Во время фазы просушивания испытательного цикла образцы для испытаний в течение 4 ч облучали с использованием QUV-B (313) лампы при температуре черной панели, равной 60°C, во время следующей 4-часовой фазы конденсации в водяном паре водяной пар конденсировали на образцах для испытаний при температуре черной панели, равной 50°C. После атмосферного старения снова определяли цветовой тон и блеск образцов для испытаний. Изменения цветового тона покрытий определяли с использованием системы CIELab и выражали как значения ΔE . Изменения блеска выражали как значения остаточного блеска. Для этого определяли блеск поверхности покрытия как рефлектометрическое значение. Рефлектометрическое значение образца определяют как отношение потоков света, отраженных в зеркальном направлении от поверхности образца и поверхности стекла с показателем преломления, равным 1,567. Результаты измерения получали с помощью стандартного рефлектометра под углом, равным 60°. В качестве остаточного блеска указывают разность рефлектометрических значений образцов для испытаний до атмосферного старения и после атмосферного старения, нормированную по рефлектометрическому значению до атмосферного старения.

Стабильность при хранении иллюстративной рецептуры 1

Хранение	1 день, 23°C	28 дней, 40°C	1 год, от 20°C до 23°C
Период жизнеспособности	3 часа	3 часа	3 часа
Открытое время	16 минут	17 минут	15 минут
Конец периода поверхностного следа	45 минут	43 минуты	47 минут
Относительное удлинение при разрыве	20 мм	20 мм	20 мм
Изменение цветового тона (ΔE)	0,28	0,26	0,30
Значение остаточного блеска	96%	96%	97%

Как видно из таблицы, материалы покрытий по настоящему изобретению обладают высокой стабильностью при хранении. После длительного хранения при повышенной температуре не обнаружено ухудшения перерабатываемости материалов покрытий. Также не обнаружено неблагоприятных влияний на свойства покрытий, изготовленных из этих материалов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Материал покрытия для получения покрытия, содержащий по меньшей мере от 15 до 70 мас.% одного или более СН-кислотных соединений А, представляющих собой сложные эфиры малоновой кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получены реакцией, по меньшей мере, малоновой кислоты, диметилового эфира малоновой кислоты и/или диэтилового эфира малоновой кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем, а также сложных эфиров ацетоуксусной кислоты с олигомерными и полимерными заместителями на основе сложных полиэфиров, которые получены реакцией, по меньшей мере, ацетоуксусной кислоты, метилового эфира ацетоуксусной кислоты и/или этилового эфира ацетоуксусной кислоты с гексагидрофталевой кислотой и/или ее ангидридом и неопентилгликолем;

от 4 до 40 мас.% одного или более винилогических карбонильных соединений В, представляющих собой акрилаты и/или малеаты;

от 0,1 до 15 мас.% одного или более латентных щелочных катализаторов С, выбранных из группы, содержащей метилкарбонат тетрабутиламмония, этилкарбонат тетрабутиламмония, гидрокарбонат тетрабутиламмония, метилкарбонат тетрапропиламмония, этилкарбонат тетрапропиламмония, гидрокарбонат тетрапропиламмония и их смеси.

от 0,00001 до 10 мас.% одного или более фотостабилизаторов;

от 0,00001 до 20 мас.% одного или более средств, увеличивающих открытое время, выбранных из группы, содержащей основные NH-функциональные соединения, имеющие значение pK_a , лежащее в диапазоне от 4 до 14;

от 0,00001 до 20 мас.% одного или более средств, увеличивающих период жизнеспособности, выбраны из группы, содержащей спирты, которые содержат до 6 атомов углерода и имеют коэффициент испарения менее 35;

от 0,00001 до 70 мас.% одного или более неорганических и/или органических пигментов и

от 0,00001 до 25 мас.% одного или более матирующих средств,

где мас.% во всех случаях указаны в пересчете на общую массу материала покрытия.

2. Материал покрытия по п.1, отличающийся тем, что один или более фотостабилизаторов выбраны из группы, содержащей поглотители свободных радикалов, поглотители УФ-излучения, гасители возбужденных состояний и средства, разлагающие пероксиды.

3. Материал покрытия по п.1 или 2, отличающийся тем, что один или более пигментов выбраны из группы, содержащей диоксид титана, оксиды железа, оксиды хрома, титанаты хрома, ванадат висмута, синий кобальт, различные виды сажи, желтый пигмент 151 (Pigment Yellow 151), желтый пигмент 213 (Pigment Yellow 213), желтый пигмент 83 (Pigment Yellow 83), оранжевый пигмент 67 (Pigment Orange 67), оранжевый пигмент 62 (Pigment Orange 62), оранжевый пигмент 36 (Pigment Orange 36), красный пигмент 170 (Pigment Red 170), фиолетовый пигмент 19 (Pigment Violet 19), фиолетовый пигмент 23 (Pigment Violet 23), синий пигмент 15:3 (Pigment Blue 15:3), синий пигмент 15:6 (Pigment Blue 15:6) и зеленый пигмент 7 (Pigment Green 7).

4. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что одно или более матирующих средств выбраны из группы, содержащей силикагели, осажденные кремниевые кислоты, микронизированные воски, осажденные воски и микронизированные полимеры.

5. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что материал покрытия дополнительно содержит до 25 мас.% одной или более диспергирующих добавок.

6. Материал покрытия по п.5, отличающийся тем, что одна или более диспергирующих добавок выбраны из группы, содержащей высокомолекулярные блок-сополимеры с пигментафинными группами, высокоразветвленные сложные полиэферы и сополимеры акрилатов и сложных полиэфиров с пигментафинными группами.

7. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что материал покрытия дополнительно содержит до 60 мас.% одного или более функциональных наполнителей.

8. Материал покрытия по п.7, отличающийся тем, что один или более функциональных наполнителей выбраны из группы, содержащей карбонаты, сульфаты, силикаты и кремниевые кислоты.

9. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что материал покрытия дополнительно содержит до 50 мас.% одного или более апротонных растворителей.

10. Материал покрытия по п.9, отличающийся тем, что один или более апротонных растворителей выбраны из группы, содержащей алифатические углеводороды, циклоалифатические углеводороды, ароматические углеводороды, кетоны, сложные эфиры, простые эфиры и эфиры алкоксикислот, в частности, из группы, содержащей этилацетат, бутилацетат, ацетон, н-бутанон, метилизобутилкетон, метоксипропилацетат и диметилсульфоксид.

11. Материал покрытия по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что материал покрытия дополнительно содержит до 10 мас.% одной или более добавок, повышающих текучесть.

12. Материал покрытия по п.11, отличающийся тем, что одна или более добавок, повышающих текучесть, выбраны из группы, содержащей полиакрилаты, силиконы, модифицированные силиконы, фторсодержащие поверхностно-активные вещества и труднолетучие растворители с коэффициентами испарения в диапазоне от 150 до 200.

13. Применение материала покрытия по любому из пп.1-12 для изготовления по меньшей мере одного покрытия.

14. Применение по п.13, отличающееся тем, что материал покрытия используют для получения покрытий лаков.

15. Способ нанесения покрытия на компонент, включающий стадии (а) нанесения материала покрытия по любому из пп.1-12 на основу и (b) отверждения нанесенного слоя при температуре в диапазоне от 5 до 45°C в течение периода времени в диапазоне от 0,5 до 12 ч.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что материал покрытия наносят способом гидравлического распыления, пневматического распыления, распыления сжатым воздухом или с помощью валиков.

17. Способ по п.15 или 16, отличающийся тем, что все компоненты материала покрытия смешивают перед стадией (а).

18. Компонент, представляющий собой лопасть ротора ветроэнергетической установки, покрытый по меньшей мере одним покрытием, изготовленным из материала покрытия по любому из пп.1-12.

