



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58487 (13) C2

(51) 7 C08G77/04, C08L63/00

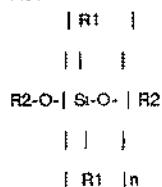
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЕПОКСИДНА ПОЛІСИЛОКСАНОВА КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ПОКРИТТІВ (ВАРІАНТИ), СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ (ВАРІАНТИ)

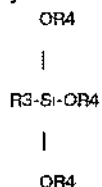
1

2

(21) 97052275  
 (22) 18 09 1995  
 (24) 15 08 2003  
 (86) PCT/US95/11827, 18 09 1995  
 (31) 08/342 414  
 (32) 18 11 1994  
 (33) US  
 (46) 15 08 2003, Бюл. № 8, 2003 р.  
 (72) Моурер Норман Р, US, Фосканте Раймонд Е, US, Рокас Х Луис, US  
 (73) Амерон Інк, US  
 (56) US 4678835, 07 07 1987  
 (57) 1 Композиция эпоксиполисилоксанового полимерного покрытия, включающая в себя воду, полисилоксан, имеющий формулу



где каждый R1 выбирают из группы, состоящей из гидроксильной и алкил-, арил- и алкоксильных групп, имеющих до 6 атомов углерода, каждый R2 выбирают из группы, состоящей из водорода и алкил- и арильных групп, имеющих до 6 атомов углерода, где n выбирается так, чтобы молекулярный вес полисилоксана находился в диапазоне от 400 до 2000, и органооксисилан, имеющий формулу



где R3 выбирают из группы, состоящей из арил-, алкил- и циклоалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, и где R4 независимо выбирают из группы, состоящей из алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, бифункциональный аminosилановый отвердительный компонент, который конденсируется через свои сила-

новые группы с полисилоксаном, неароматический эпоксидный полимер, имеющий более чем одну 1,2 эпоксигруппы на молекулу с весом эпоксидного эквивалента в диапазоне от 100 до 2000, который претерпевает удлинение цепи при реакции с аминогруппами полисилоксана, образуя полностью отвердевшую не взаимопроникающую полимерную сетку эпоксиполисилоксанового полимера, и пигмент или компонент наполнителя

2 Композиция покрытия по п 1, отличающаяся тем, что неароматический эпоксидный полимер выбирают из группы, состоящей из гидрированного циклогександиметанола и диглицидильных эфиров гидрированного эпоксидного полимера Bisphenol A

3 Композиция покрытия по п 1, отличающаяся тем, что функциональный амин имеет общую формулу  $Y-Si-(O-X)_3$ ,

где Y является  $H(NHR)_a$ , где a равно 1, R является бифункциональным органическим радикалом, независимо выбираемым из группы, состоящей из арил-, алкил-, диалкиларил-, алкоксиалкил- и циклоалкильных радикалов, где X ограничивается алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильными группами, содержащими менее 6 атомов углерода

4 Композиция покрытия по п 1, отличающаяся тем, что она дополнительно включает в себя, по крайней мере, один металлический катализатор, облегчающий отверждение при температуре окружающей среды, выбираемый из группы, состоящей из цинка, марганца, кобальта, железа, свинца и олова, каждый в форме октонатов, неоксиданатов и нафтанатов

5 Композиция покрытия по п 1, отличающаяся тем, что она включает в себя, по крайней мере, еще один дополнительный ингредиент, выбираемый из группы, состоящей из реологических модификаторов, пластификаторов, пеногасителей, тиксотропных агентов, агентов, смачивающих пигменты, битуминаторов и асфальтовых наполнителей, прортивоосадочных агентов, разбавителей, веществ улучшающих устойчивость к ультрафиолету, дегазирующих агентов и веществ, улучшающих дисперсию

(13) C2

(11) 58487

(19) UA

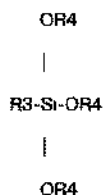
6 Композиция покрытия по п 1, отличающаяся тем, что пигмент или наполнитель содержит частицы материала определенного размера, выбираемого из группы, состоящей из органических и неорганических цветных пигментов, по крайней мере, 90% по весу частиц пигмента имеют величину больше чем 325 mesh U S

7 Композиция покрытия по п 6, отличающаяся тем, что она содержит до 50% по весу наполнителя от общего веса композиции

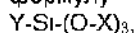
8 Композиция покрытия по п 6, отличающаяся тем, что весовое отношение полисилоксана к органооксисилану равно приблизительно шесть к одному, весовое отношение полисилоксана к отвердителю равно приблизительно два к одному, а весовое отношение отвердителя к органооксисилану равно приблизительно три к одному

9 Композиция эпоксиполисилоксанового полимерного покрытия, включающая в себя полисилоксан, выбираемый из группы, состоящей из метокси-, этокси- и силанол-функциональных полисилоксанов, имеющих молекулярный вес в диапазоне от 400 до 2000,

органооксисилан, имеющий формулу



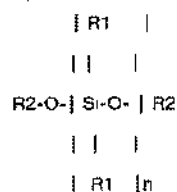
где R3 выбирают из группы, состоящей из арил-, алкил- и циклоалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, и где R4 независимо выбирают из группы, состоящей из алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, бифункциональный компонент аминосиланового отвердителя, который конденсируется через свои силановые группы с полисилоксаном и имеет общую формулу



где Y является H(HNR)<sub>a</sub>, где a равно 1, R является бифункциональным органическим радикалом, независимо выбираемым из группы, состоящей из арил-, алкил-, диалкиларил-, алкоксиалкил- и циклоалкильных радикалов, где X ограничивается алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильными группами, содержащими менее 6 атомов углерода, неароматический эпоксидный полимер, который претерпевает удлинение цепи при реакции с аминогруппами полисилоксана, образуя полностью отвердевший эпоксиполисилоксановый полимер, органотинный катализатор, и достаточное количество воды для того, чтобы облегчить гидролиз и поликонденсацию с образованием полностью отвердевшего при температуре окружающей среды покрытия

10 Композиция покрытия по п 9, отличающаяся тем, что неароматический эпоксидный полимер содержит более чем одну 1,2-эпоксигруппу на молекулу с весом эпоксидного эквивалента в диапазоне от 100 до 2000

11 Композиция покрытия по п 9, отличающаяся тем, что полисилоксан имеет формулу



где каждый R1 выбирают из группы, состоящей из гидроксильной и алкил-, арил- и алкоксильных групп, имеющих до 6 атомов углерода, каждый R2 выбирают из группы, состоящей из водорода и алкил- и арильных групп, имеющих до 6 атомов углерода, где n выбирается так, чтобы молекулярный вес полисилоксана находился в диапазоне от 400 до 2000, и где полисилоксан берется в диапазоне от 15 до 45% по весу от общего веса композиции

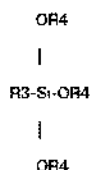
12 Композиция покрытия по п 9, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит до 10% по весу добавок от общего веса композиции, выбираемых из группы, состоящей из цветных модификаторов, реологических модификаторов, пластификаторов, пеногасителей, тиксотрофных агентов, агентов, смачивающих пигменты, битуминаторов и асфальтовых наполнителей, противосадовых агентов, разбавителей, стабилизаторов устойчивости к ультрафиолету, дегазирующих агентов и веществ, улучшающих дисперсию

13 Композиция покрытия по п 9, отличающаяся тем, что она содержит пигмент или наполнительный материал с частицами тонкого помола, выбираемый из группы, состоящей из органических и неорганических цветных пигментов, где наполнительный материал содержит частицы, имеющих величину больше чем 325 mesh U S, по крайней мере, 90% по весу от общего веса пигмента

14 Композиция покрытия по п 9, отличающаяся тем, что она также содержит неароматический эпоксидный полимер в диапазоне от 15 до 45% по весу, полисилоксана в диапазоне от 15 до 45% по весу, органооксисилана в диапазоне от 1 до 10% по весу, отвердителя в диапазоне от 10 до 20% по весу и наполнителя до 50% от общего веса композиции

15 Композиция покрытия по п 14, отличающаяся тем, что она содержит приблизительно 25% по весу неароматического эпоксидного полимера, 30% по весу полисилоксана, 5% по весу органооксисилана, 15% по весу отвердителя, 20% по весу наполнителя, а остальное по весу растворитель и добавки

16 Способ приготовления полностью отверждаемой при термообработке композиции эпоксиполисилоксанового полимерного покрытия, состоящий из следующих стадий формирования полимерного компонента, содержащего неароматический эпоксидный полимер, полисилоксан, выбираемый из группы, состоящей из метокси-, этокси- и силанол-функциональных полисилоксанов, имеющих молекулярный вес в диапазоне от 400 до 2000, органооксисилан, имеющий формулу



где R3 выбирают из группы, состоящей из арил-, алкил- и циклоалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, и где R4 независимо выбирают из группы, состоящей из алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, воды, и отверждающего полимерный компонент при температуре окружающей среды вещества, добавляемого к полимерному компоненту, аминосилан с двумя активными водородными, который конденсируется через свои силановые группы с полисилоксаном, при этом неароматический эпоксидный полимер претерпевает удлинение цепи при реакции с аминогруппами в полисилоксане, образуя полностью отвержденный эпоксиполисилоксановый полимер, и органотинный катализатор

17 Способ по п 16, **отличающийся** тем, что неароматический эпоксидный полимер содержится в диапазоне от 15 до 45% по весу от общего веса композиции

18 Способ по п 17, **отличающийся** тем, что полисилоксан является метоксифункциональным и содержится в диапазоне от 15 до 45% по весу от общего веса композиции

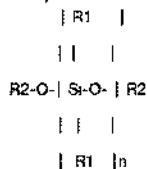
19 Способ по п 18, **отличающийся** тем, что аминосилан содержится в диапазоне от 10 до 20% по весу от общего веса композиции

20 Способ по п 19, **отличающийся** тем, что композиция покрытия содержит до 50% по весу тонкопомолотого наполнителя, имеющего частиц с размером больше чем 325 mesh U S , по крайней мере, 90% по весу от общего веса пигмента

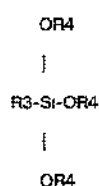
21 Способ по п 16, **отличающийся** тем, что композиция покрытия содержит неароматического эпоксидного полимера приблизительно 25% по весу, полисилоксана 30% по весу, органооксисилана 1% по весу, отвердителя 15% по весу, и 3% по весу органотинного катализатора

22 Способ приготовления полностью отверждаемой при термообработке композиции эпоксимодифицированного полисилоксанового покрытия, состоящий из следующих стадий

формирование полимерного компонента, содержащего полисилоксан, имеющий формулу



где каждый R1 выбирают из группы, состоящей из гидроксильной и алкил-, арил- и алкоксильных групп, имеющих до 6 атомов углерода, каждый R2 выбирают из группы, состоящей из водорода и алкил- и арильных групп, имеющих до 6 атомов углерода, где n выбирается так, чтобы молекулярный вес полисилоксана находился в диапазоне от 400 до 2000, органооксисилан, имеющий формулу



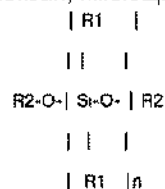
где R3 выбирают из группы, состоящей из арил-, алкил- и циклоалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, и где R4 независимо выбирают из группы, состоящей из алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, неароматический эпоксидный полимер, имеющий более чем одну 1,2-эпоксигруппу на молекулу с весом эпоксидного эквивалента в диапазоне от 100 до 2000, воду, и отверждающего при температуре окружающей среды полимерного компонента

органотинный катализатор, и аминосилан с двумя активными водородными, который конденсируются через свои силановые группы с полисилоксаном, посредством чего неароматический эпоксидный полимер удлиняет цепь при реакции с аминогруппами в полисилоксане, образуя полностью отвержденный эпоксиполисилоксановый полимер

23 Способ по п 22, **отличающийся** тем, что неароматический эпоксидный полимер выбирается из группы, состоящей из гидрированного циклогексан-диметанола и диглицидиловых эфиров гидрированного эпоксидного полимера Bisphenol A

24 Способ по п 22, **отличающийся** тем, что во время стадии, формирующей полимерный компонент, добавляют один или более ингредиентов, которые выбираются из группы, состоящей из пигментов, наполнителей, цветных модификаторов, реологических модификаторов, пластификаторов, пеногасителей, тиксотропных агентов, агентов, смачивающих пигменты, битуминаторов и асфальтовых наполнителей, противоссадных агентов, разбавителей, стабилизаторов устойчивости к ультрафиолету, дегазирующих агентов и веществ, улучшающих дисперсию

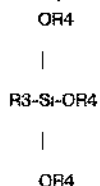
25 Композиция эпоксиполисилоксанового полимерного покрытия с невзаимопроникающей полимерной сеткой, включающая в себя воду, полисилоксан, имеющий формулу



где каждый R1 выбирают из группы, состоящей из гидроксильной и алкил-, арил- и алкоксильных групп, имеющих до 6 атомов углерода, каждый R2 выбирают из группы, состоящей из водорода и алкил- и арильных групп, имеющих до 6 атомов углерода, где n выбирается так, чтобы молекулярный вес полисилоксана находился в диапазоне от 400 до 2000, бифункциональный компонент аминосиланового отвердителя, который конденсируется через свои силановые группы с полисилоксаном и имеет общую формулу

$Y-Si-(O-X)_3$ ,

где Y является  $H(HNR)_a$ , где a равно 1, R является бифункциональным органическим радикалом, независимо выбираемым из группы, состоящей из арил-, алкил-, диалкиларил-, алкоксиалкил- и циклоалкильных радикалов, где X ограничивается алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильными группами, содержащими менее 6 атомов углерода, органооксисилан, имеющий формулу



Это изобретение имеет отношение к материалам покрытий и настилов, основанных на эпокси-полимерах, с улучшенными характеристиками по эластичности, устойчивости к атмосферным воздействиям, пределу сжатия и химической устойчивости

Эпокси-материалы покрытий и настилов хорошо известны и имеют коммерческую привлекательность, как защитные и декоративные покрытия для стали, алюминия, изделий горячего цинкования, дерева и бетона, морских конструкций, строительной техники, авиации и продуктов окончательной отделки. Основные материалы, используемые для приготовления этих покрытий, обычно включают следующие компоненты а) эпокси-полимер, б) отвердитель и в) пигмент или наполнитель. Известные эпокси-материалы покрытий и настилов часто содержат несколько компонентов в дополнение к эпокси-полимеру, отвердителю и пигменту/наполнителю. Они содержат такие добавки, как неактивные и реактивные разбавители (включая моно- и диэпоксиды), пластификаторы, битумизаторы и асфальтовые наполнители, адгезионные промотеры, суспендирующие агенты и тиксотрофы, поверхностноактивные добавки, ингибиторы коррозии, стабилизаторы, повышающие устойчивость к ультрафиолетовому свету, катализаторы и реологические модификаторы. Как полимерный, так и отвердительный компоненты могут также содержать летучие органические растворители, чьей первичной функцией является понижение вязкости для получения консистенции, подходящей для распыскивания конвенционно-воздушным, безвоздушным и электростатическим распылителями.

Эпоксидные защитные покрытия обладают многими свойствами, которые делают их незаменимыми для покрытий. Они легко доступны и легки в применении различными методами, включая распыление, прокатывание и окраску. Они хорошо прикрепляются к стали, бетону и другим субстратам, имеют низкие скорости пропускания испаряемой влаги и действуют как барьеры для воды, хлорид- и сульфат-ионов, обеспечивают отличную защиту от коррозии при содержании в различных

где R3 выбирают из группы, состоящей из арил-, алкил- и циклоалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, и где R4 независимо выбирают из группы, состоящей из алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, неароматический эпоксидный полимер, содержащий более чем одну 1,2-эпоксигруппу на молекулу с весом эпоксидного эквивалента в диапазоне от 100 до 2000, который претерпевает удлинение цепи при реакции с аминогруппами в полисилоксане, с образованием полностью отвержденной невазимопроницающей полимерной сетки эпоксиполисилоксанового полимера

атмосферных условиях и имеют хорошую устойчивость ко многим химикатам и растворителям

Эпокси-материалы применяют также как замазки или штукатурку для изделий из бетона. В одном из коммерчески используемых материалов, основанных на эпокси-наслоениях, используется жидкий эпоксиполимер бис-фенол А и модифицированный алифатический полиамин с гранулированным наполнителем (силикатный песок), как третьим компонентом. Он может быть распылен, имеет отличные коэффициенты растяжения и изгиба, хорошую ударостойкость и слабую истираемость и устойчив к широкому кругу химикатов и растворителей.

Эпокси-материалы покрытий и настилов обычно не обладают хорошей устойчивостью к погодным условиям и солнечному свету. Несмотря на то, что покрытия поддерживают химическую и коррозионную стойкость, выдержка на ультрафиолетовом свете приводит к явлению деградации поверхности (помутнение), которое изменяет, как блеск, так и цвет исходного покрытия. Где желательно или необходимо сохранить цвет и блеск, эпокси-покрытия обычно защищаются сверху более устойчивыми к погодным воздействиям покрытиями такими, как акриды-, винил- или алифатическими полиуретановыми покрытиями. В конечном итоге образуется двух- или иногда трехслойная система, которая обладает устойчивостью к коррозии и атмосферным воздействиям, но является трудоемкой и дорогой при применении.

Таким образом, в то время как покрытия и настилы, имеющие эпоксидную основу, стали широко доступны, тем не менее, осталась необходимость в эпокси-материалах с улучшенными цвето- и блескостойкостью, лучшей химической и коррозионной стойкостью, и улучшенной устойчивостью к механическим воздействиям. Новые эпокси-материалы покрытий и настилов необходимо приводить в соответствие с новыми правительственными нормами по защите окружающей среды и здоровья. Эпоксидные покрытия и настилы с улучшенной стойкостью цвета и блеска необходимы всякий раз, когда они могут быть оставлены на солнце. Существует потребность в эпокси-покрытиях, которые не выцветают и не требуют

дополнительных покрытий для защиты от природных воздействий. Материалы покрытий и настилов с улучшенными химической, коррозионной, ударной и абразивной устойчивостью необходимы, как для первичных, так и для вторичных химически-содержащих структур, для защиты стали и бетона в химических и силовых генераторах, поездах, для канализационного оборудования, бумаго- и целлюлозоперерабатывающей промышленности. Улучшенные эпоксидные материалы настилов необходимы в промышленном окружении, таком как корабельные и приемные доки, где имеют место тяжелые удары при погрузках, для поверхностей, которые чистятся паром и агрессивными химикатами, которые используются при приготовлении пищи, упаковке мяса и изготовлении напитков, а также там, где нельзя избежать разлива щелочи, кислоты и высокоагрессивных химикатов.

До настоящего времени эпоксидные покрытия с улучшенной устойчивостью к атмосферным воздействиям получали при модификации с акриловыми полимерами или при непосредственном покрытии стойкими к окружающим воздействиям полимерами, такими как сорбитолглицидиловые эфиры, гидрированные продукты реакции бисфенола А и эпихлоргидрина, а совсем недавно, эпоксидно-функционально-коатерифицированные меламиновые полимеры от Monsanto с полиамидом, циклоалифатическим амином или карбоксил-функциональным акрилом или полиэфирными полимерами. Другой используемый подход - эпоксидирование полиэфирных полимеров в комбинации с определенными карбоксил-функциональными связующими. В то время, как такие покрытия показывают улучшенную устойчивость к атмосферным воздействиям, их химическая и коррозионная стойкость ниже, чем для покрытий из эпоксиполимеров, описанных выше.

Материалы настилов, имеющие эпоксидную основу с улучшенной химической стойкостью, были получены из эпоксидно-новалаковых полимеров и модифицированных циклоалифатических и ароматических аминовых отвердителей. Эпоксидно-новалаковые материалы настилов обычно не могут распыляться на 100% твердых тел из-за их высокой вязкости. Отвердители на ароматических аминах, таких как метилendiанилин и диэтилтолуендиамин, являются или канцерогенными, или условно канцерогенными. Эти материалы обычно имеют отличную химическую стойкость, тем не менее, их устойчивость к атмосферным воздействиям очень плохая. Выцветание может происходить даже в помещениях.

Поэтому, объектом данного изобретения является получение модифицированных покрытий, имеющих эпоксидную основу с улучшенной химической и коррозионной стойкостью и стойкостью к воздействию атмосферных условий. Другим объектом этого изобретения является получение нерастворимых модифицированных эпоксидных материалов настилов с улучшенной устойчивостью к атмосферным воздействиям, растворителям, кислотам и основаниям, показывающих высокий предел прочности на растяжение и сжатие, отличную устойчивость к удару и истиранию.

Сущность изобретения

Композиция защитного покрытия готовится комбинацией следующих ингредиентов

а) полимерный компонент, основанный на смеси (1) неароматического эпоксидно-полимера, имеющего, по крайней мере, две 1, 2-эпокси группы с (2) полисилоксаном и (3) органооксисиланом,

б) бифункциональный компонент аминового отвердителя, который можно заменить полностью или частично аминосиланом,

в) катализатор (необязательно),

г) пигмент и/или компонент наполнителя,

д) вода

Композиция защитного настила готовится комбинацией следующих ингредиентов

а) полимерный компонент, основанный на смеси (1) ароматического эпоксидно-полимера, имеющего, по крайней мере, две 1, 2-эпокси группы с (2) полисилоксаном и (3) органооксисиланом (необязательно),

б) аминовый отвердитель, который можно заменить полностью или частично аминосиланом,

в) катализатор (необязательно),

г) пигмент и/или компонент наполнителя,

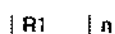
д) вода

Композиция покрытия включает неароматический эпоксидно-полимерный ингредиент в диапазоне 15-45% по весу, полисилоксана 15-45% по весу, органо-оксисилана 1-10% по весу, аминового отвердителя 10-20% по весу и катализатора до 4% по весу.

Композиция настила включает эпоксидно-полимерный ингредиент в диапазоне 5-20% по весу, 1-10% по весу полисилоксана, до 2% по весу органооксисилана, 2-5% по весу аминового отвердителя и до 4% катализатора.

Эпоксидные полимеры, полезные при образовании покрытий в этом изобретении, - это неароматические гидрированные полимеры, которые содержат более чем одну 1, 2-эпокси группы на молекулу и, более предпочтительно, две 1, 2-эпокси группы на молекулу. Вес на эпоксид таких полимеров лежит внутри диапазона от 100 до 2000. Предпочтительно, эпоксидные полимеры, содержащие глицидилэфирные и сложноэфирные группы, являются скорее жидкими, чем твердыми веществами и имеют вес на эпоксид в диапазоне от 100 до 500. Эпоксидные полимеры, полезные при образовании настила этого изобретения, включают ароматические эпоксидные полимеры.

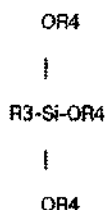
Полисилоксаны, полезные в покрытиях и настилах данного изобретения, имеют формулу



где каждая R1 выбирается из группы, состоящей из гидроксигруппы и алкил-, арил- и алкоксигрупп, имеющих до 6 атомов углерода. Каждая R2 выбирается из группы, состоящей из водорода и алкил- и арильных групп, имеющих до 6 атомов углерода, и где n выбирают так, чтобы молекуляр-

ный вес предпочтительных полисилоксанов мог быть в диапазоне от 500 до 2000

Органооксисиланы, полезные в покрытиях и настилах данного изобретения, имеют формулу

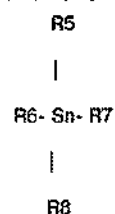


где R3 выбирают из группы, состоящей из арил-, алкил- и циклоалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода, и где R4 независимо выбирают из группы, состоящей из алкил-, гидроксиалкил-, алкококсиалкил- и гидроксиалкоксиалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода. Эпоксиполимер, полисилоксан и органооксисилан объединяют для образования полимерного компонента

Отвердитель включает амин, выбираемый из общих классов алифатических аминов, аддуктов алифатических аминов, полиамидаминов, циклоалифатических аминов и аддуктов циклоалифатических аминов, ароматических аминов, оснований Манниш и кетиминов, которые могут быть замещены полностью или частично на аminosилан, имеющий общую формулу  $\text{Y-Si}(\text{O-X})_3$

где Y является  $\text{H}(\text{HNR})_a$ , где a - целое число от 2 до 6, каждый R-бифункциональный органический радикал, независимо выбираемый из группы, состоящей из арил-, алкил-, диалкиларил-, алкоксиалкил- и циклоалкильных радикалов, и R может меняться внутри каждой молекулы Y. Каждый X может быть одинаковым или изменяться, и ограничивается алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильными группами, содержащими менее 6 атомов углерода. В отвердителе преимущественно присутствует, по крайней мере, 0.7 эквивалентов амина или 0.2 моля аminosилана на эпоксиэквивалент. Отвердители, полезные при образовании покрытий в этом изобретении, являются бифункциональными и могут включать, частично или полностью, аminosилан, где "a" в формуле, описанной выше, равна одному. Отвердители, полезные при образовании настилов в этом изобретении, являются полифункциональными и могут включать, частично или полностью, аminosилан, где "a" в формуле, описанной выше, изменяется от 2 до 6.

Предпочтительным катализатором является органический катализатор, имеющий общую формулу



где R5 и R6 выбирают из группы, состоящей из алкил-, арил- и алкокси-групп, имеющих до 11 атомов углерода, и R7 и R8 выбираются из тех же

самых групп, что R5 и R6, или из группы, включающей такие атомы, как галогены, сера или кислород

Согласно данному изобретению, композиция покрытия включает мелкие частицы пигмента или материала наполнителя, более чем 90% по весу которых имеет размер 325 mesh U.S. Sieve. Композиция настила, согласно данному изобретению, включает грубые или смесь грубых и мелких частиц пигмента или материала наполнителя, средний размер материала которых (предпочтительно 85% по весу) будет лежать между 10 и 200 mesh U.S. Sieve

Вода также должна присутствовать в количестве достаточном для осуществления гидролитической поликонденсации полисилоксана и силана. Композиция покрытия и настилов данного изобретения может дополнительно содержать определенные катализаторы для улучшения отверждения, растворители для улучшения атомизации при распыливании и реологические модификаторы для улучшения деформационных характеристик

Отверждение состава покрытий и настилов включает одновременную реакцию эпоксиполимера с полиамином, при которой образуется твердый линейный эпоксиполимер, гидролиз полисилоксана и/или органооксисилана с образованием силанолы, и поликонденсацию силанолы с образованием эпоксимодифицированного полисилоксанового полимера. Композиты, образованные при комбинировании ранее перечисленных ингредиентов, могут быть отверждены *in situ* на внешней стороне субстрата

Данное изобретение позволяет получить эпоксимодифицированные полисилоксановые покрытия и настилы с улучшенными свойствами. Композиции покрытий данного изобретения имеют повышенную устойчивость к ультрафиолетовому излучению и природному солнечному свету, а также повышенную химическую и коррозионную устойчивость по сравнению с обычными эпоксиполимерными покрытиями

Покрытия, изготовленные при использовании данного изобретения, имеют устойчивость к выцветанию, приближающуюся к той, которую показывают алифатические полиуретаны и могут, в зависимости от применения, избавлять пользователя от необходимости отделочного покрытия. Химическая устойчивость так же улучшается по сравнению с предшественниками. Улучшенная устойчивость к атмосферным воздействиям, как полагают, достигается за счет образования линейной эпоксиполимерной структуры, скорее чем из-за образования поперечных сшивок эпоксиструктуры, что будет обсуждено более детально ниже

Композиции настилов данного изобретения сильно улучшают химическую устойчивость и прочность на сжатие, показывают более высокую прочность на разрыв и ударопрочность в сравнении с прежними эпоксиматериалами настилов и шпаклевок

Композиция эпоксиполисилоксанового покрытия готовится комбинацией следующих ингредиентов в присутствии воды

a) полимерный компонент, содержащий не-

ароматический эпоксиполимер, полисилоксан и органооксисилан,

б) отвердитель,  
в) органотинный катализатор (необязательно),

г) пигмент и/или компонент наполнителя.

Композиция эпоксидного настила готовится комбинацией следующих ингредиентов в присутствии воды

а) полимерный компонент содержащий ароматический эпоксиполимер, полисилоксан и органооксисилан (необязательно),

б) отвердитель,  
в) органотинный катализатор (необязательно),

г) пигмент и/или компонент наполнителя.

Композиция покрытия и настила может так же содержать другие компоненты, такие как реологические модификаторы, пластификаторы, тиксотропные агенты, пеногасители и растворители и т.д., для получения желаемых пользователю свойств

Полимерный компонент содержит смесь эпоксидного полимера, полисилоксана и органооксисилана. Полезными эпоксиполимерами, при образовании покрытий данного изобретения, являются неароматические гидрированные эпоксиполимеры, которые содержат более одной и предпочтительно две 1,2-эпоксигруппы на молекулу. Преимущественно, эпоксидные полимеры являются скорее жидкими, чем твердыми веществами. Они имеют вес эпоксидного эквивалента от 100 до 500 и реактивность около 2

Предпочтительные эпоксидные полимеры являются неароматическими гидрированными циклогександиметаноповыми и глицидиловыми эфирами гидрированного эпоксидного полимера типа Bisphenol A Epon DPL-862, Eponex 1510, Neohex 107 и Eponex 1513 (эпоксиполимер гидрированного Bisphenol A-эпихлорогидрина) от Shell Chemical in Houston, Texas, Santolink LSE-120 от Monsanto, находящейся в Springfield, Massachusetts, Epodil 757 (циклогексан-диметанол-диглицидиловый эфир) из Pacific Anchor in Allentown, Pennsylvania, Araldite XUGY358 и PY327 от Ciba Geigy, расположенного в Hawthorne, New York, Epirez 505 из Rhone-Poulenc, расположенного в Louisville, Kentucky, Aroclint 393 и 607 из Reichold, расположенного в Pensacola, Florida, ERL4221 из Union Carbide, расположенного в Tarrytown, New York. Другие подходящие неароматические эпоксиполимеры - это DER732 и DER736. Такие неароматические эпоксиполимеры желательны из-за их ограниченной реактивности (около двух), которая способствует образованию линейного эпоксиполимера и препятствует образованию поперечных сшивок. Полагают, что результирующий линейный эпоксиполимер, образуемый при добавлении отвердителя, ответственен за усиление погодостойкости этого состава. Использование таких неароматических эпоксидных полимеров для образования погодостойких защитных покрытий никогда ранее не рассматривалось из-за ограниченной реактивности эпоксидного полимера и, следовательно, неспособности полимера отвердевать, образуя защитное покрытие

Предпочтительный состав покрытия включает от 15 до 45% по весу эпоксидного полимера. Если состав покрытия включает менее чем 15% по весу эпоксидного полимера, химическая устойчивость эпоксидного покрытия будет сомнительной. Если состав покрытия включает более чем 45% по весу эпоксидного полимера, то погодостойкость покрытия будет сомнительной. Наиболее предпочтительный состав должен содержать приблизительно 25% по весу неароматического эпоксидного полимера

Предпочтительные эпоксидные полимеры для материалов настилов и шпаклевок получают при смешивании Shell Epon 828 (эпоксиполимер Bisphenol A-эпихлорогидрина) с бифункциональными эпоксидными реактивными разбавителями, такими как неопентилгликоль-диглицидиловый эфир, ресорбитол-диглицидиловый эфир и циклогександиметанол-диглицидиловый эфир, эпоксиполимеры типа бисфенола F (Shell Epon DPL 862) и эпоксифенолновалаковые полимеры, такие как Epalloy 8250 из CVC, расположенного в Cherry Hill, New Jersey, Araldite EPN 1139 из Ciba Geigy, и DEN432 и DEN438 из Dow Chemical. Эти эпоксидные полимеры имеют хорошую химическую устойчивость. Особенно предпочтительным эпоксиполимером для настилов и шпаклевок является Epalloy 8250

Предпочтительный состав настилов включает от 5 до 20% по весу эпоксидного полимера. Если состав настила включает менее чем 5% по весу эпоксидного полимера, устойчивость к щелочным химикатам будет сомнительной. Кроме того, стоимость производства состава имеющего компенсирующее количество полисилоксана и органооксисилана будет высока. Если состав настила включает эпоксидного полимера более чем 20% по весу его устойчивость к органическим кислотам и растворителям будет меньше желаемой. Особенно предпочтительный состав настила включает эпоксидного полимера приблизительно 15% по весу

В отношении полисилоксана, используемого при доводке полимерного компонента, предпочтительно включают полисилоксаны имеющие следующую формулу (но не ограничиваются ей)

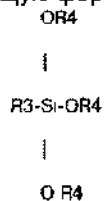


где каждый R1 выбирают из группы состоящей из гидроксильной и алкил-, арил- и алкоксильных групп имеющих до 6 атомов углерода. Каждый R2 выбирают из группы состоящей из водорода и алкил- и арильных групп имеющих до 6 атомов углерода. Предпочтительно, если R1 и R2 состоят из групп, имеющих менее чем 6 атомов углерода для облегчения быстрого гидролиза полисилоксана. Эта реакция проходит при испарении спиртоподобных продуктов гидролиза R1 и R2 группы, имеющие более чем 6 атомов углерода, ухудшают

качество гидролиза полисилоксана из-за относительно низкой летучести каждого аналога спирта Метокси-, этокси- и силанол-функциональные полисилоксаны имеющие  $n$ , выбираемую так чтобы их молекулярные веса были от 400 до 2000 являются предпочтительным для формирования материалов покрытий и настилов данного изобретения Метокси-, этокси- и силанол-функциональные полисилоксаны имеющие молекулярные веса менее чем 400 производят композиции покрытий и настилов которые хрупки и обладают плохой ударостойкостью Метокси-, этокси- и силанол-функциональные полисилоксаны имеющие молекулярные веса больше чем 2000 производят композиции покрытий и настилов, которые имеют вязкость выше желаемого диапазона (от 3000 до 15000 сантипуаз (сР) при 20°C), и такую высокую тягучесть, что необходимо применять в избытке растворитель

Особенно предпочтительными метоксифункциональными полисилоксанами являются DC-3074 и DC-3037 из Dow Corning, GE SR191 и SY-550 из Wacker расположенного в Adrian, Michigan Силанол-функциональные полисилоксаны включают, но не ограничиваются, следующими интермедиантами Dow Corning's DC840, Z6018, Q1-2530 и 6-2230 Предпочтительный состав покрытий включает полисилоксана в диапазоне 15-45% по весу Предпочтительный состав настилов включает полисилоксана 1-10% по весу Если состав покрытий и настилов находится за этими пределами то покрытия и настилы будут иметь пониженную погодную и химическую устойчивость Особенно предпочтительный состав для покрытий имеет полисилоксана приблизительно 30% по весу Предпочтительный состав для настилов имеет полисилоксана приблизительно 3% по весу

В отношении к органооксисилану, используемому для улучшения полимерного компонента, предпочтительные органооксисиланы имеют общую формулу



где R3 выбирают из группы, состоящей из алкил- и циклоалкильных групп содержащих до 6 атомов углерода и арильных групп содержащих до 10 атомов углерода R4 независимо выбирают из группы, состоящей из алкил-, гидроксиалкил-, алкококси алкил- и гидроксиалкоксиалкильных групп, содержащих до 6 атомов углерода Предпочтительно, чтобы R4 состоял из групп, имеющих до 6 атомов углерода для облегчения быстрого гидролиза органооксисилана Эта реакция осуществляется при испарении спиртоподобных продуктов гидролиза Если R4 имеют больше, чем 6 атомов углерода, то наблюдается склонность к ухудшению качества гидролиза органооксисилана из-за относительно низкой летучести каждого аналога спирта

Особенно предпочтительными органооксиси-

ланами являются триалкоксисиланы такие как Union Carbide's A163 (метилтриметоксисилан), A-162 и A-137, и Dow Corning's Z6070 и Z6124 Предпочтительный состав покрытий имеет органооксисилана в диапазоне от 1 до 10% по весу Предпочтительный состав настилов содержит органооксисилана до 2% на вес Если состав покрытий и настилов находится за пределами вышеназванных диапазонов, то покрытия и настилы будут обладать пониженной ударостойкостью и химической устойчивостью Особенно предпочтительный состав покрытий содержит органооксисилана около 5% по весу Особенно предпочтительный состав настилов содержит органооксисилана приблизительно 0,7% на вес

Соответственно, предпочтительный состав покрытий, согласно данному изобретению, может содержать по весовому соотношению полисилоксана к органооксисилану приблизительно 6 к 1 Предпочтительный состав настилов, согласно данному изобретению, может содержать по весовому соотношению полисилоксана к органооксисилану приблизительно 4 к 1

Отвердитель включает амин, выбираемый из общих классов алифатических аминов, аддуктов алифатических аминов, полиамидамиаминов, циклоалифатических аминов и аддуктов циклоалифатических аминов, ароматических аминов, оснований Mannich и кетиминов, которые могут быть замещены полностью или частично на аминосилан, имеющий общую формулу  $Y-Si-(O-X)_3$

где Y является  $H(HNR)_a$ , где  $a$  - целое число от 2 до 6, каждый R-бифункциональный органический радикал, независимо выбираемый из группы, состоящей из арил-, алкил-, диалкиларил-, алкоксиалкил- и циклоалкильных радикалов, а R может меняться внутри каждой молекулы Y Каждый X может быть одинаковым или изменяться и ограничивается алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильными группами, содержащими менее 6 атомов углерода В отвердителе преимущественно присутствуют, по крайней мере, 0.7 эквивалентов амина или 0.2 моля аминосилана на эпоксиэквивалент

Предпочтительные аминосиланы включают, но не ограничиваются аминоэтил-аминопропил-триэтоксисилан,  $n$ -фениламинопропил-триметоксисилан, триметоксисилилпропил-диэтилен-триамин, 3-(3-аминофенокси)пропил-триметоксисилан, аминоэтил-аминометил-фенил-триметоксисилан, 2-аминоэтил-триаминопропил, трис 2 этилгексоксисилан,  $n$ -аминогексиламинопропил-триметоксисилан и три-аминопропил трисметокси этоксисилан

Промышленные и торговые названия некоторых аминосиланов используемых в данном изобретении перечислены в табл 1

Таблица 1

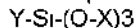
## Аминосиланы

Производитель	Название продукта
Dow Corning	Z6020, XI-6100, XI-6150
Union Carbide	A1100, A1101, A1102, A1108,



	A1110, A1120, A1126, A1130, A1387, Y9632
Wacker	ED117
Huls	A0696, A0698, A0699, A0700, A0710, A0720, A0733, A0742, A0750, A-800
PCR	12328-1

Отвердитель для предпочтительного состава покрытий включает бифункциональный амин, т.е. амин имеющий два активных водорода, замещаемые частично или полностью аминосилом, имеющим общую формулу



где Y является H(HNR) $\alpha$ , где  $\alpha$  - равна одному, R-бифункциональный органический радикал, независимо выбираемый из группы, состоящей из арил-, алкил-, диалкиларил-, алкоксиалкил- и циклоалкильных радикалов, где X ограничивается алкил-, гидроксиалкил-, алкоксиалкил- и гидроксиалкоксиалкильными группами содержащими менее 6 атомов углерода. В отвердителе могут присутствовать, по крайней мере, 0,7 эквивалентов амина или 0,2 моля аминосилана на эпоксиэквивалент.

Предпочтительными аминосилонами являются бифункциональные силаны включающие аминопропилтриметоксисилан и аминопропилтриэтоксисилан. Особенно предпочтительным аминосилоном для покрытий данного изобретения является Union Carbide A1100. Желательно использовать бифункциональный аминосилан, т.к. аминосилан имеет реактивность два, т.е. имеет только два водорода амина, которые взаимодействуют с неароматическим эпокси, так же имеющим реактивность два, при этом образуется линейный без поперечных сшивок эпоксиполимер улучшающий устойчивость к атмосферным воздействиям.

Эти амины и аминосиланы предпочтительны, потому что они делают покрытия устойчивыми к самым неблагоприятным атмосферным воздействиям, как в отношении цвета, так и блеска. Предпочтительный состав покрытия содержит амина и/или аминосилана в пределах от 10 до 20% по весу. Если состав покрытия содержит амина или аминосилана в количестве выходящем за эту область, устойчивость покрытия к атмосферным воздействиям и химикатам уменьшается. Особенно предпочтительный состав покрытия содержит амина/или оксиамина приблизительно 15% по весу.

Предпочтительный отвердитель для настила и шпаклевки включает полиамины, замещенные частично или полностью на аминосилан, который включает алифатические амины метиленисдианилин, диэтилтолуолдиамин, метиленисдиэтиланилин, метиленисдиизопропиланилин, Versamine 170 и 671 CE от Henkel расположенного в Ambler Pennsylvania, Ciba Geigy's XUH350, XUH310 и XUH315, Pacific Anchor's Ancamine 2264, 2280, 2168, NC541 от Cardolite расположенного в Newark, New Jersey, Euredur 3265 и 3268 от Schering Berlin расположенного в Dublin, Ohio, Huls A0698 и 12328-1 от PCR расположенного в Gainesville, Florida. Эти по-

лиамины и аминосиланы предпочтительны, потому что они делают настилы более химически устойчивыми. Для химической устойчивости настила особенно предпочтителен аминосилан Dow Corning's Z6020 (аминоэтиламинопропилтриметоксисилан). Предпочтительный состав настила содержит полиамина или аминосилана в области от 2 до 5% по весу. Если состав настила содержит полиамина и аминосилана в количестве выходящем за эту область, то настил будет менее стойким к атмосферным воздействиям и химикатам. Особенно предпочтительный состав настила содержит амина и/или аминосилана приблизительно 4% по весу.

Соответственно, предпочтительный состав покрытия из опыта данного изобретения может содержать весовое отношение полисилоксана к амину и/или аминосилану приблизительно 2 к 1. Предпочтительный состав настила может содержать весовое отношение амина и полисилоксана к полиамину и/или аминосилану приблизительно 3 к 4. Кроме того, предпочтительное покрытие может содержать весовое отношение амина и/или аминосилана к органооксисилану приблизительно 3 к 1. Предпочтительный состав настила может содержать весовое отношение полиамина и/или аминосилана к органооксисилану приблизительно 6 к 1.

В модифицированных составах эпоксидных покрытий и настилов данного изобретения пропорция отвердителя к полимеру может изменяться в широком диапазоне, кроме того отвердитель выбирается или из общего класса аминов, или аминосилонов по общей формуле указанной выше, или из любой их комбинации. В основном, эпоксиполимер отверждается с достаточным количеством отвердителя, чтобы обеспечить, по крайней мере, от 0,7 до 1,2 веса аминных эквивалентов на 1 вес эпоксидного эквивалента или по крайней мере 0,2 моля аминосилана на вес эпоксидного эквивалента. Если количество добавленного отвердителя составляет меньше чем 0,7 веса аминного эквивалента на вес эпоксидного эквивалента, то устойчивость покрытий и настилов к химикатам и атмосферным воздействиям ухудшается и время отверждения увеличивается. Если количество добавленного отвердителя составляет больше чем 1,2 веса аминного эквивалента на вес эпоксидного эквивалента, то внешняя поверхность покрытий и настилов будет мутнеть и замасливаться.

По отношению к пигменту или наполнителю данное изобретение имеет два принципиальных решения, выбор которых зависит от того используется ли композиция как покрытие, или как настил.

В первом случае, модифицированные эпоксиды данного изобретения рассчитаны для применения с конвенционно-воздушным, безвоздушным и электростатическим распылительным оборудованием, щетками и валиками и предназначены для использования как защитные покрытия для стали, гальваники, алюминия, бетона и других субстратов при толщине сухой пленки в диапазоне от 25 мкм до 2 мм. В соответствии с этим пигмент или наполнитель является материалом с части-

цами малого размера, предпочтительно с размером частиц выше чем 325 mesh U S Sieve у 90% частиц по весу, и выбирается из органических и неорганических цветных пигментов, которые могут включать диоксид титана, углерод, ламповую сажу, оксид цинка, природные и синтетический красный, желтый, коричневый и черный оксиды железа, толуедин и бензидин желтый, фталоцианин голубой и зеленый, карбозол-фиолетовый и распространённые пигменты, включающие кремнезём, сульфат бария, силикат магния, силикат кальция, слюду, слюдянные окислы железа, карбонат кальция, цинковую пудру, алюминий и силикат алюминия, гипс, полевой шпат и т.д.

Предпочтительный состав покрытий включает мелких частиц наполнителя 50% по весу. Если нужна прозрачная поверхность, то состав может быть приготовлен без пигмента или наполнителя. Составы прозрачных покрытий могут использоваться как декоративные окончательные покрытия, или как герметизирующее покрытие в составах настилов. Если состав покрытия содержит частиц наполнителя малого размера меньше 10% от веса, себестоимость материала обычно высока и получаемое покрытие плохо прилипает, т.е. может не покрывать поверхность сразу. Если состав покрытия содержит частиц наполнителя большого размера больше 50% от веса, состав покрытия становится очень вязким для применения. Особенно предпочтительным составом покрытия является состав имеющий частиц наполнителя малого размера 20% по весу.

Пигменты и наполнители обычно добавляются к эпоксиполимерной части полимерного компонента и диспергируются в миксере Cowles до величины помола равной 3 Hegman, или шаровой мельницей, или перемалывают с песком до той же самой величины помола, до добавления полисилоксана и органооксисилана. Выбор пигмента или наполнителя с размером частиц около 3 Hegman позволяет применять смесь полимерного и отвердительного компонентов на конвенционновоздушном, безвоздушном и электростатическом распыляющем оборудовании и позволяет получать гладкие однородные поверхности после применения.

В другом случае модифицированные эпоксиды рассчитываются для применения как настилы или шпаклевки. Пигмент или наполнитель для них содержит смесь частиц грубого и тонкого помола. По крайней мере, от 85% до 95% пигмента или наполнителя имеют величину помола с размером частиц 10-200 mesh 11/8 (грубый помол) и от 5 до 15% имеют величину помола больше чем 325 mesh U S (тонкий помол). Смесь частиц с разными размерами используют для улучшения эффективности паковки и оптимизации количества дешевого наполнителя, используемого для получения нужного состава композита. Частицы мелкого помола могут включаться в пространственные пустоты между крупными частицами наполнителя. Объединение частиц наполнителя грубого и мелкого помола улучшает прочность настила на сжатие.

Предпочтительными наполнителями грубого помола является оксид алюминия, гранат, пемза и

силикатный песок. Предпочтительными наполнителями тонкого помола являются те же вещества, которые описаны в первом случае. Предпочтительный состав настила содержит наполнитель в диапазоне от 50 до 90% по весу. Если состав настила содержит наполнителя меньше 50% по весу, то стоимость материала будет слишком высока и прочность на сжатие настила ухудшается. Если состав настила содержит наполнителя больше 90% по весу, то материал будет слишком вязким при применении. Наилучший состав настила содержит наполнителя приблизительно 70% по весу.

Частицы пигмента или наполнителя грубого помола могут смешиваться с полимерным компонентом образуя двух-компонентную систему или упаковываться отдельно. Модифицированные эпокси-материалы настилов, рассматриваемые в данном изобретении, обычно наслаиваются до толщины от 0.06 до 0.5 дюйма (1.5-13мм) с использованием соответствующих инструментов.

Вода является важным ингредиентом и должна присутствовать в количествах достаточных для того, чтобы происходил как гидролиз органооксисилана и/или полисилоксана, так и последующая конденсация силанопола. Источником воды является главным образом атмосферная влага и адсорбированная пигментами или наполнителями вода. Дополнительно добавленная вода может ускорить процесс затвердевания, зависящий от условий окружающей среды. Предпочтительный состав настилов и покрытий содержит стехиометрические количества воды облегчая гидролиз. Составы покрытий и настилов, приготовленные без добавления воды могут не содержать количества влаги необходимого для гидролиза и конденсации и могут следовательно образовывать покрытия и настилы, не имеющие достаточную степень устойчивости к ультрафиолету, коррозии и химикатам. Составы покрытий и настилов содержащие более 2% по весу воды склонны к гидролизу и полимеризации, образуя нежелательные гели до применения. Предпочтительные составы покрытий и настилов содержат воды приблизительно 1% по весу.

При желании воду можно добавить либо в эпоксидный полимер, либо в полиаминовый отвердитель. Другие источники воды - это следовые количества воды в эпоксидном полимере, полиаминовом отвердителе, растворителе и других ингредиентах, а также вода из кетиминов или смесей спирт-растворитель - вода, как описано в U S Pat. №4,250,074. Вне зависимости от источника, общее количество воды, содержащееся в предпочтительных составах покрытий и настилов должно быть в стехиометрическом количестве необходимым для облегчения гидролиза. Содержание воды, превышающее стехиометрическое количество нежелательно, т.к. избыток воды уменьшает блеск покрытий и настилов.

Катализатор добавляют к полимерному компоненту, как отдельный компонент, ускоряющий высыхание и отверждение модифицированных эпоксиматериалов покрытий и настилов в данном изобретении до 4% по весу. Катализаторы представляют собой секативы металлов, хорошо известные в индустрии красок: цинк, марганец, ко-

бальт, железо, свинец и олово, каждый в форме октоанатов, неоктоанатов и нафтаанатов. Подходящими катализаторами являются органические катализаторы, имеющие общую формулу

R5

|

R6- Sn- R7

|

R8

где R5 и R6 выбирают из группы, состоящей из алкил-, арил- и алкоксигрупп, имеющих до 11 атомов углерода, и R7 и R8 выбираются из тех же самых групп, что R5 и R6, или из группы, включающей атомы, такие как галогены, сера или кислород. Дибутилдипаурат олова, дибутилдипаурат олова, органотитанаты, ацетат натрия и алифатические вторичные и третичные полиамины включающие пропиламин, этиламиноэтанол, триэтиламин, триэтиламин и метилдиэтиламин могут использоваться одни или в комбинации для ускорения гидролитической поликонденсации полисилоксана и силана. Предпочтительным катализатором является дибутилдипаурат олова.

Модифицированные эпокси-покрытия данного изобретения обычно имеют низкую вязкость и могут распыляться без добавления растворителей. Тем не менее, для улучшения атомизации и использования с электростатическим распыляющим оборудованием могут быть добавлены органические растворители и для улучшения вида поверхности при применении кисти, катка или стандартного воздушного и безвоздушного оборудования. Применяемые растворители включают простые и сложные эфиры, спирты, кетоны, гликоли и т.д. Максимальное количество растворителя, добавляемое к составам покрытий и настилов ограничивается правительственным регулированием CAA (Clean Air Act), приблизительно 420г растворителя на литр состава.

Эпоксиполисилоксановые составы покрытий и настилов данного изобретения могут также содержать реологические модификаторы, пластификаторы, пеногасители, тиксотрофные агенты, агенты смачивающие пигменты, битуминаторы и асфальтовые наполнители, противоосадочные агенты, разбавители, стабилизаторы устойчивости к ультрафиолету, дегазирующие агенты и вещества, улучшающие дисперсию. Предпочтительные составы покрытий и настилов могут включать таких модификаторов и агентов до 10% по весу.

Эпоксиполисилоксановый состав покрытий данного изобретения поставляется как двухкомпонентная система во влагозащищенных контейнерах. Один пакет содержит эпоксидный полимер, полисилоксан, органооксисилан и пигмент или наполнитель, добавки и растворитель если необходимо. Второй пакет содержит полиамин и/или аminosилан и катализаторы.

Эпоксиполисилоксановый состав настила и шпаклевки данного изобретения поставляется как трехкомпонентная система во влагозащищенных контейнерах. Один пакет содержит эпоксидный

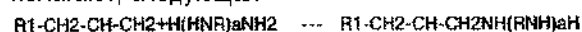
полимер, полисилоксан, органооксисилан, цветные пигменты и добавки. Второй пакет содержит полиамин и/или аminosилановые отвердители и катализаторы (если необходимо). Оставшийся пакет содержит частицы грубого помола или смесь частиц грубого и тонкого помола пигмента или наполнителя.

Эпоксиполисилоксановый состав настилов и покрытий данного изобретения может применяться при температуре окружающей среды от -6 до +50°C. При температурах ниже -18°C отверждение замедляется. Тем не менее, составы настилов и покрытий данного изобретения могут прогреваться для отверждения вплоть до 150-200°C.

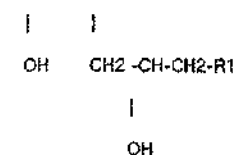
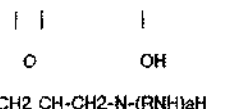
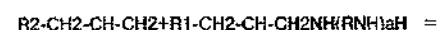
Полагают, что отверждение модифицированных материалов настилов и покрытий данного изобретения включает одновременно реакцию эпоксиполимера с амином и/или аminosилановым отвердителем, с образованием твердого эпоксиполимера и гидролитической поликонденсации полисилоксана и органооксисилана с выделением спирта и полисилоксанового полимера. Когда используют аminosилан для улучшения отвердительного компонента, аминная часть аminosилана претерпевает гидролитическую поликонденсацию. После отверждения, модифицированные составы настилов и покрытий данного изобретения существуют как линейные эпоксимодифицированные полисилоксаны, которые имеют существенные преимущества над другими эпокси-системами.

В предпочтительном составе покрытий, ароматический эпоксиполимер реагирует с бифункциональным аminosиланом, образуя линейный эпоксиполимер, который объединяется с полисилоксаном, образуя эпоксимодифицированную полисилоксановую поверхность через образование *in situ* линейного циклоалифатического/алифатического полимера с боковыми цепями алкоксисилановых групп.

Отдельная реакция эпоксидного полимера и полиамина с образованием твердого эпоксида, как полагают, следующая:



Вторичные аминороды могут реагировать как



Реакции гидролитической поликонденсации органооксисиланов и полисилоксанов данного изобретения, как полагают, проходят ступенчато. Первая реакция - гидролиз органооксисилана, т.е.

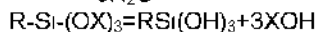
триалкоксисилан или метоксифункциональный полисилоксан, в присутствии воды и катализатора, образует соответствующие силанолы с освобождением спирта, как показано в реакции 1

Реакция 1

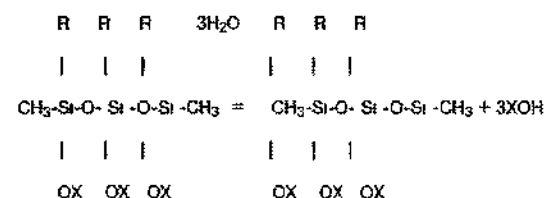
Гидролиз орстанооксисилана, т е

Триалкоксисилана

$3H_2O$



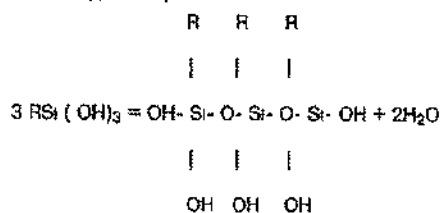
и/или Гидролиз алкокси-функционального полисилоксана



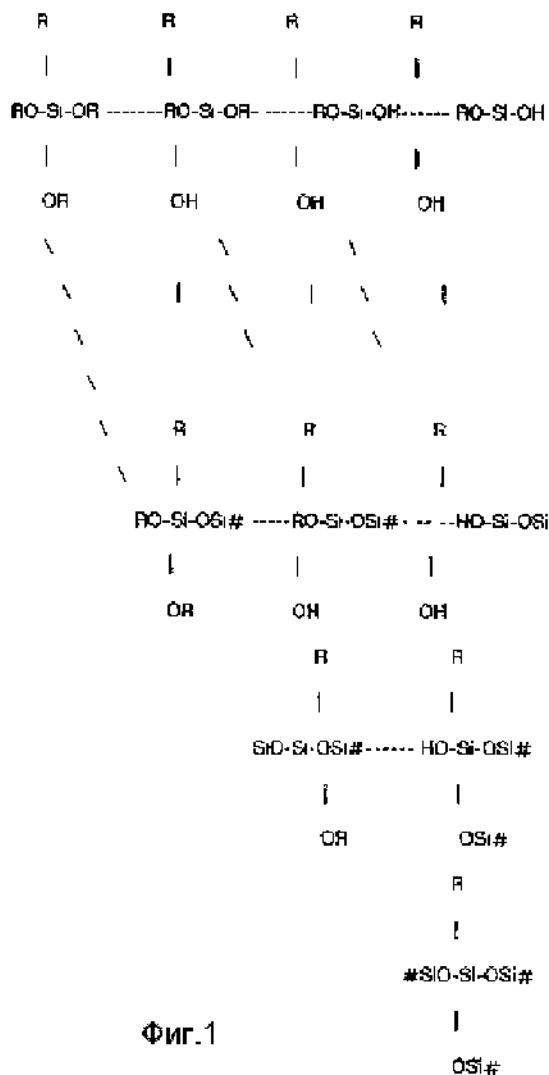
Вторая реакция включает конденсацию силанолов, образуемых при гидролизе орстанооксисилана и полисилоксана, т е триалкоксисилана и алкокси-функционального полисилоксана, образуя полисилоксан и воду

Реакция 2

Конденсация силанола



Скорости обеих реакций сильно зависят от pH, но при оптимальных условиях, гидролиз и конденсация начинают происходить в течении нескольких минут. Те же самые факторы, которые ускоряют гидролиз алкоксисиланов и конденсацию силанолов, также ускоряют конденсацию силанола и алкоксисилана и метоксифункциональных полисилоксановых предшественников. Полный путь гидролиза и конденсации орстанооксисилана и полисилоксана сложен. Представленный фиг 1 является моделью гидролиза и конденсации триалкоксисилана воспроизводится из Huls Corporation Silicon Compounds Register and Review



Фиг.1

Силанолы, полученные при гидролизе алкоксисилана могут также конденсировать с гидроксильными группами доступными на внешней стороне кремний содержащих пигментов или наполнителей, таких как матовое стекло, кварц и кремнезем. Те же самые силанолы могут также конденсировать с гидроксильными группами образованными при реакции эпоксидного полимера и полиамина.

Окончательно, на химические и физические свойства эпоксиполисилоксановых материалов покрытий и настилов в представленном изобретении влияет подходящий выбор эпоксиполимера, орстанооксисилана, полисилоксана, полиаминоили аминосиланового отвердителя и пигмента или компонентов наполнителя, также как относительные скорости реакций эпоксиполимера с отвердителем и гидролитической поликонденсации орстанооксисилана и полисилоксана.

Композиция покрытия, приготовленная при объединении бифункционального аминосилана с неароматическим эпоксиполимером показывает улучшенную устойчивость к щелочи, является устойчивой к влиянию атмосферных воздействий, позволяет проводить многократное покрытие, обеспечивает абразивную устойчивость, лучшую чем у полиуретана (что является совершенной

неожиданностью, поскольку полимеры силоксана и эпоксиполимеры имеют плохую абразивную устойчивость)

Композиции настилов и покрытий данного изобретения способны достигать полного затвердевания при температуре окружающей среды от -6 до +50°C. Тем не менее, при некоторых применениях, композиции настилов и покрытий данного изобретения могут достигать полного затвердевания во время процесса обжига при температурах до 50-200°C.

Композиции настилов и покрытий данного изобретения показывают неожиданное и удивительное улучшение устойчивости к химической коррозии и условиям окружающей среды, также как высокие пределы прочности на разрыв и сжатие и отличные ударные и абразивные устойчивости.

Эти и другие особенности данного изобретения станут более очевидными при рассмотрении следующих примеров составов композиций. Обращайтесь к табл 2 при рассмотрении составов 1-9, где описаны используемые ингредиенты. В каждом примере состава ингредиенты используют объединяя их в пропорции рассчитанные на вес в граммах.

Таблица 2

Ингредиент	Описание
Epon 828	Shell, эпоксиполимер, М в =190
Epon DPL862	Shell, эпоксиполимер, М в =165
Eponex 1513	Shell, эпоксиполимер, М в =230
Epallay 8250	CVC, эпоксиполимер, М в =170
Eplodil 757	Pacific Anchor, циклогександи метанол -диглицидиловый эфир
Aroflint 607	Reichold эпоксидный полимер
A-163	Carbide метил-триметокси-силан
DC-3074	Dow Corning метокси-функциональный полисилоксан
A-1100	Carbide аминпропил-триметоксисилан
Y-9632	Carbide потенцированный аminosилан
Z6020	Dow Corning аминэтил-аминпропил-триметоксисилан
ED-117	Wacker потенцированный аminosилан
Euredur 3265	Schering Berlin полиамин, М в =400
Ancamine 1942	Pacific Anchor полиамин, М в =70
DSH-99%	Dupont диаминоциклогексан
Araldite R972	Ciba Geigy метилбен-бис-дианилин, М в =48
Nuosperse 657	агент смачивающий пигмент
Tioxide RTC 60	диоксид титана
F-75	силикатный песок 40 mesh
Crystal Silica #70	силикатный песок 70 mesh
Silcosil 325	фторид кремния
Dislon 8500	King Industries тиксотроф
BYK 080	BYK-Chemie пеногаситель

#### ПРИМЕРЫ СОСТАВОВ С 1 ПО 4

Составы с 1 по 4 описывают приготовление полимерных компонентов и комбинацию пигмента или наполнителя данного изобретения и используются для изготовления покрытий. В каждом составе типы и пропорции используемых ингредиентов для приготовления полимерной и пигментной смеси, несколько изменяются. Части каждой полимерной и пигментной смеси приготовленной в каждом составе затем комбинируются с различными отвердителями компонентами и растворителями в различных пропорциях, как показано в табл 3. Каждая конечная композиция покрытия тестировалась на время отверждения, устойчивость к атмосферным воздействиям, коррозионную и химическую устойчивость, как показано в табл 3.

#### СОСТАВ 1

Полимерная и пигментная смесь была приготовлена при комбинации 385 грамм Eponex 1513(эпоксидный полимер), 5 грамм Nuosperse 657 (агент смачивающий пигмент), 5 грамм BYK080 (пеногаситель), 10 грамм Dislon 8500 (тиксотропный агент) и 338 грамм Tioxide RTC 60 (диоксид титана). Ингредиенты добавлялись в емкость с объемом в одну кварту и диспергировались до величины помола 5 Hegman при использовании дробителя Cowles. Это требует 20мин, после чего добавили 25 грамм A-163 (триметоксисилан) и 432 грамма DC-3074 (полисилоксан) и эту смесь затем перемешивали до однородности. Полимерная смесь имела вязкость по Brookfield приблизительно 10000 сР при 70°F (20°C) и вес расчетного эквивалента 315 грамм на эквивалент.

#### СОСТАВ 2

Полимерная и пигментная смесь была приготовлена при комбинации 390 грамм Eplodil 757 (эпоксидный полимер), 5 грамм Nuosperse 657 (агент смачивающий пигмент), 5 грамм BYK080 (пеногаситель), 10 грамм Dislon 8500 (тиксотропный агент) и 338 грамм Tioxide RTC 60 (диоксид титана). Ингредиенты добавлялись в емкость с объемом в одну кварту и диспергировались до величины помола 5 Hegman при использовании дробителя Cowles. Это требует 20мин, после чего добавили 10 грамм A-163 (триметоксисилан) и 432 грамма DC-3074 (полисилоксан) и эту смесь затем перемешивали до однородности. Полимерная смесь имела вязкость по Brookfield приблизительно 3800 сР при 70°F (20°C) и вес расчетного эквивалента 265 грамм на эквивалент.

#### СОСТАВ 3

Используются те же ингредиенты и процедуры для приготовления полимерной и пигментной смеси, которые использовались в составе 1, кроме того, что использовали 356 грамм Aroflint 607 (эпоксидный полимер) вместо 385 грамм Eponex 1513(эпоксидный полимер). Полимерная смесь имела вязкость по Brookfield приблизительно 6800 сР при 70°F (20°C) и вес расчетного эквивалента 338 грамм на эквивалент.

#### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ 4

Полимерная и пигментная смесь была приготовлена при комбинации 711 грамм Epon 828(эпоксидный полимер), 5 грамм Nuosperse 657

(агент смачивающий пигмент), 5 грамм ВУК080 (пеногаситель), 10 грамм Dislon 6500 (тиксотропный агент) и 338 грамм Tioxide RTC 60 (диоксид титана) Ингредиенты добавлялись в емкость с объемом в одну кварту и диспергировались до величины помола менее 5 Hegman при использовании дробителя Cowles Смесь разбавляли 100 граммами ксилена, уменьшающего вязкость, и затем смешивали до однородности Полимерная смесь имела вязкость по Brookfield приблизительно 12000 сР при 70°F (20°C) и вес расчетного эквивалента 313 грамм на эквивалент

Триста грамм полимерной смеси состава 1 смешивали с 48 граммами Union Carbide A-1100 (аминопропилтриметоксисилан) и 20 грамм бутилацетата (органический растворитель) Смесь затем напылялась на обработанные пескоструйкой стальные тестовые панели, при использовании воздушно-распылительного пупиверизаторного ружья DeVilbiss Эпоксиполисилоксановое покрытие подсыхало менее чем за час и полностью высыхало за восемь часов Композиционное покрытие показывает изначально 60° блеска из 90

Полимерные смеси составов 1, 2 и 3 и сравнительный состав 4 смешивались с отвердителями и растворителями, показанными в табл 3, и испытывались на тестовых панелях в одинаковых условиях

Композиция эпоксиполисилоксанового покрытия, приготовленная в соответствии с табл 3 тестировалась на время отверждения, устойчивость к атмосферным воздействиям, коррозионную и химическую устойчивость, в соответствии со следующим ASTM и промышленными методами тестирования

1 ASTM GM53, некоторое время называемая

QUV ускоренное воздействие окружающей среды, является ускоренным тестом, предназначенным для имитирования повреждения покрытий под влиянием солнечных лучей и воды, такой как дождь и роса Тестовые панели подвергали воздействию ультрафиолетового света и циклам конденсации влаги Дegradaция измеряется по потере блеска или ржавлению и пузырению покрытия

2 ASTM B117 измеряет коррозионную устойчивость покрытых панелей, выдерживаемых в солевых брызгах (туман) под предписанными условиями Панели периодически проверяются и оцениваются на пузырение и ржавление соответственно ASTM D1654 В методе оценивающего теста используют шкалу от 1 до 10, где 10 показывает на отсутствие изменений

3 Химическая устойчивость, Union Carbide Method C117, измеряет устойчивость покрытий к 10 различным реагентам Один миллилитр каждого реагента помещается на тестируемое покрытие и накрывается часовым стеклом После 24 часов реагенты удаляются и любые изменения оцениваются по шкале от 1 до 10, где 10 показывает на отсутствие изменений, 8 показывает некоторые изменения, 6 показывает большие изменения, 4 показывает частичное разрушение и 2 показывает полное разрушение

Сохранение блеска в методе QUV ускоренном воздействии окружающей среды, тестирующем солевым туманом и тестах химических пятен ясно показывает, что композиции эпоксиполисилоксановых покрытий данного изобретения имеют лучшую химическую, коррозионную устойчивость и устойчивость к воздействию окружающей среды по сравнению с обычными композициями эпоксидных покрытий

ТАБЛИЦА 3

Композиция покрытий	вес (в граммах)						
пример 1	300	300	300	300	-	-	-
пример 2	-	-	-	-	300	-	-
пример 3	-	-	-	-	-	300	-
сравнительный пример 4	-	-	-	-	-	-	300
бутилацетат	20	20	20	20	15	20	25
A1100	48.3	-	-	-	57.9	-	-
ED-117	-	54.9	-	-	-	-	-
Y-9632	-	-	48	-	-	45	-
DCH-99%	-	-	15	-	-	-	-
Versamid 125	-	-	-	-	-	-	86,3
Результаты тестов							
Толщина высохшей пленки (мм)	6	6	6	6	6	6	6
Высыхание поверхности (часы)	1	1	1.2	1.5	1.5	1	1.5
Полное высыхание (часы)	8	6	10	16	16	12	20
Начало ржавл. по QUV тесту							
60° блеска	90	91	90	86	75	22	65
1 день	-	91	91	65	-	-	3
7 день	52	90	66	48	58	13	1
21 день	-	75	36	-	-	-	-
Солевая коррозия (1000 часов)							
Пузырение	10	10	-	-	-	-	10
Ржавление	10	10	-	-	-	-	8
Химическая устойчивость							
NaOH (50%)	10	10	-	-	-	-	10
HCl (конц.)	10	10	-	-	-	-	8

Композиция покрытий	вес (в граммах)					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц )	10	10	-	-	-	4
фенол	8	8	-	-	-	4
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (конц )	10	10	-	-	-	6
NH <sub>4</sub> OH	10	10	-	-	-	10
этанол	10	10	-	-	-	10
уксусная кислота	8	8	-	-	-	4
кумен	10	10	-	-	-	10
ацетон	10	10	-	-	-	10

## ПРИМЕРЫ СОСТАВОВ С 5 ПО 9

Составы с 5 по 9 описывают приготовление эпоксиполисилоксановых композитов данного изобретения, которые используются для изготовления настилов и шпаклевки. Композиции настилов готовятся в граммах, используя ингредиенты и их пропорции, показанные в Табл. 4. Каждая композиция настила приготавливалась при добавлении ингредиентов в емкость с объемом в одну кварту и смешивалась на смесителе Jiffy до однородности. Каждая композиция настила (толщиной в 1/8 дюйма) наносилась шпателем на обработанную пескоструйкой стальную панель размерами 4x12x1/8 дюйма для теста химических пятен и теста на удар. Пределы прочности на растяжение, изгиб и сжатие образцов оценивались соответствующими тестами ASTM. Тестирование проводили после семидневного отвердевания при 70°F (20°C)

и 50% относительной влажности. Химическая устойчивость проверялась при использовании метода Union Carbide Method C117. Прочность при прямом ударе, прочность на сжатие, растяжение и изгиб измерялись при помощи следующих методов ASTM тестирования.

1. ASTM G14 определяет энергию необходимую для разрыва систем шпаклевки и настила и измеряет способность выдерживать механические повреждения.

2. ASTM C-307 Tensile Strength, ASTM C-579 Compressive Strength, ASTM C-580 Flexural Strength использовались для измерения степени твердости, способности выдерживать нагрузку и максимальное давление на момент разрыва или разрушения, для химически устойчивых строительных растворов, твердых и жидких шпаклевок.

Таблица 4

Композиция настилов	Вес (граммы)					
Состав	5	6	6A	7	8	9
Eppalloy 8250	81	-	-	-	-	-
Epon 828		81	81	-	100	100
EponDPL862				81	-	-
DC3074	15	15	15	15	-	-
A-163	4	4	4	4	-	-
Z6020	27	23	23	-	-	-
Euredur 3265						
Ancamine 1942	-	-	-	24	25.8	-
Araldite R972	-	-	-	-	-	21.3
BYK 080	2	2	2	2	2	2
F-75 Sand	336	336	336	336	336	336
Crystal Silica #70	84	84	84	84	84	84
Silcosil 323	30	30	30	30	30	30
результаты механических тестов						
Прямой удар						
200 в lbs	прошел	-	-	прошел	не прошел	не прошел
предел прочн						
на сжатие (psi)	18.54	-	-	-	11.2	7
Растяжение (psi)	3.4				2.9	2.3
Изгиб (psi)	5.5	-	-	-	5.3	3.4
Химическая устойчивость						
NaOH (50%)	10	10	10	10	10	10
HCl (конц )	10	10	6	10	6	8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц )	10	10	6	10	8	8
фенол	10	8	4	8	4	8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (конц )	10	10	4	10	8	10
NH <sub>4</sub> OH	10	10	10	10	8	10
этанол	10	10	10	10	10	10
уксусная кислота	10	8	4	10	6	10
кумен	10	10	10	10	10	10

Состав 6А такой же как состав 6, за исключением того, что эпоксидный полимер был высушен на 4А молекулярном сите в течении 24 часов, а пигментная/наполнительная смесь нагревалась в течении 48 часов при 110°C и далее охлаждалась в десикаторе при 20°C и влажности 0%. Сухой эпоксиполимер, полисилоксан, органооксисилан, аминосилан, пеногаситель и сухой пигмент/наполнитель смешивались в течении 2 минут на смесителе Jiffy и наносились шпателем на стальную панель. Эта панель затем помещалась в десикатор при 20°C и относительной влажности 0% и оставлялась для отверждения. После 36 часов состав 6А сравнивали с составом 6, который был совершенно сухим. После 7 дней при 20°C и относительной влажности 0%, химическая стойкость образца 6А была хуже чем химическая стойкость образца 6. Это указывает на важность воды в эпоксиполисилоксанах данного изобретения.

Испытываемые на предел прочности на сжатие образцы составов 5 и 6 и сравнительных составов 8 и 9 погружались на 7 дней в 50% раствор гидроксида натрия, 98% серную кислоту и этилметилкетон. Образцы удалялись из тестирующей жидкости, промывались водой и высушивались 48 часов до измерения предела прочности на сжатие.

Составы 5 и 6 сохраняли более чем 92% их исходного предела прочности на сжатие после всех трех тестирующих жидкостей. Сравнительный состав 8 сохранял более чем 90% от исходного предела прочности на сжатие в 50% гидроксиде натрия, тем не менее, образцы полностью деградировали после выдержки в 98% серной кислоте или этилметилкетоне. Сравнительный состав 9 имел процентное соотношение к исходному пределу прочности на сжатие 90% и 80 % в 50% растворе гидроксида натрия и этилметилкетоне, соответственно, и полностью деградировал после 98% серной кислоты.

Анализ свойств составов с 5 по 9 ясно показывает, что композиции шпаклевок и настилов данного изобретения имеют улучшенную химическую стойкость, увеличенный предел прочности на сжатие и более высокое сопротивление удару по сравнению с обычными эпоксиполимерными материалами.

Хотя данное изобретение описывает в деталях определенные предпочтительные варианты, возможны и другие варианты составов. Следовательно, количество добавочных пунктов не должно ограничиваться предпочтительными пунктами описанными здесь.