



(51) МПК
C09D 183/04 (2006.01)
C09D 183/10 (2006.01)
C09D 143/04 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C08G 77/442 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012110167/05, 26.07.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 26.07.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.07.2010

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2013 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 10.05.2014 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 0063753 A2, 03.11.1982; . EP 0050249 A2, 28.04.1982. RU 2144045 C1, 10.01.2000. RU 2345111 C1, 27.01.2009.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 19.03.2012

(86) Заявка РСТ:
 US 2010/043209 (26.07.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2011/022172 (24.02.2011)

Адрес для переписки:
 109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
 "Союзпатент", О.И.Воль

(72) Автор(ы):

**БЭЗИЛ Джон Д. (US),
 ХЬЮНИА Роберт М. (US),
 МакГРЕЙДИ Лора Б. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО, ИНК. (US)

(54) ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ С ГИБРИДНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к защитным покрытиям, в частности к гибкому полимерному покрытию. Способ получения композиции для покрытия включает получение продукта реакции (а) гибридного сополимера, содержащего (i) первый мономер, включающий гидроксифункциональный органоакрилат, и (ii) второй мономер, включающий органоалкоксисилан; и (b) предоставление второго материала, включающего органоалкоксисилан. При этом гибридный сополимер и указанный второй материал берут в соотношении от 1 до 50 мас.% гибридного

сополимера в расчете на общую массу гибридного сополимера и второго материала. Первый мономер может представлять собой гидроксифункциональный акрилат и/или гидроксилалкилакрилат. Второй мономер может представлять собой триалкоксисилан. Второй материал может представлять собой триалкоксисилан. Технический результат - получение защитного покрытия с улучшенной гибкостью, а также с высоким сопротивлением царапанью, истиранию и стойкостью к химическому воздействию. 2 н. и 12 з.п.ф-лы, 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09D 183/04 (2006.01)
C09D 183/10 (2006.01)
C09D 143/04 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C08G 77/442 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012110167/05, 26.07.2010**

(24) Effective date for property rights:
26.07.2010

Priority:

(22) Date of filing: **26.07.2010**

(43) Application published: **27.09.2013** Bull. № 27

(45) Date of publication: **10.05.2014** Bull. № 13

(85) Commencement of national phase: **19.03.2012**

(86) PCT application:
US 2010/043209 (26.07.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/022172 (24.02.2011)

Mail address:

**109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent",
O.I.Vol'**

(72) Inventor(s):

**BEhZIL Dzhon D. (US),
Kh'JuNIA Robert M. (US),
MakGREJDI Lora B. (US)**

(73) Proprietor(s):

PPG INDUSTRIES OGAJO, INK. (US)

(54) **POLYSILOXANE COATINGS WITH HYBRID COPOLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to protective coatings, particularly a hybrid polymer coating. The method of producing a coating composition involves obtaining a reaction product of (a) a hybrid copolymer containing (i) a first monomer containing a hydroxy-functional organoacrylate and (ii) a second monomer containing an organoalkoxysilane; and (b) providing a second material containing an organoalkoxysilane. The hybrid copolymer and said second material are taken in ratio

of 1-50 wt % hybrid copolymer per total mass of the hybrid copolymer and second material. The first monomer can be a hydroxy-functional acrylate and/or hydroxyalkyl acrylate. The second monomer can be trialkoxysilane. The second material can be trialkoxysilane.

EFFECT: obtaining a protective coating with improved flexibility as well as high scratch, wear and chemical resistance.

14 cl, 6 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение в целом относится к защитным покрытиям и, в одном определенном воплощении, к гибкому полимерному покрытию на основе силоксанов, включающему гибридный сополимер.

5 Уровень техники

В авиационной промышленности окна воздушных судов обычно включают пластиковую подложку, такую как поликарбонат или ориентированная акрилатная подложка. Такие пластиковые подложки обеспечивают превосходные свойства безопасности и легче, чем обычные стеклянные подложки, что уменьшает общий вес воздушного судна. Известно нанесение защитного стойкого к истиранию покрытия на пластиковую подложку для защиты подложки от механического и/или химического повреждения во время эксплуатации воздушного судна. Например, некоторые коммерчески доступные защитные покрытия содержат коллоидный диоксид кремния. Однако такие коммерческие покрытия могут демонстрировать плохую стойкость к растворителям, таким как ацетон и серная кислота. Другие коммерчески доступные защитные покрытия имеют в основе относительно пластичные органические полимерные системы, такие как уретаны или меламины.

В попытке улучшить защиту нижележащей подложки разработаны более жесткие, более прочные покрытия на основе полисилоксанов. Такие более жесткие покрытия обеспечивают значительно улучшенную защиту по сравнению с предшествующими более пластичными покрытиями. Однако такие твердые покрытия по природе являются менее гибкими, чем предшествующие более пластичные покрытия.

Поэтому было бы выгодно получить защитное покрытие, которое обеспечивает не только превосходное сопротивление царапанью и истиранию и стойкость к химическому воздействию полисилоксанового покрытия, но также улучшенную гибкость для лучшего противодействия растяжению или деформации пластиковой подложки, которые могут происходить во время эксплуатации воздушного судна.

Раскрытие изобретения

Способ получения покрытия включает получение гибридного сополимера, содержащего (i) первый мономер, включающий гидроксифункциональный органоакрилат, и (ii) второй мономер, включающий органоалкоксисилан. Гибридный сополимер можно получить свободнорадикальной полимеризацией. Способ также включает предоставление второго материала (например, мономера), способного взаимодействовать с гибридным сополимером и полимеризоваться самому. Вторым материалом в присутствии гибридного сополимера вводят в реакцию, например, поликонденсации с образованием полисилоксана по изобретению. Это позволяет второму материалу взаимодействовать с гибридным сополимером, а также полимеризоваться самому, например, путем поликонденсации с обеспечением механизма образования прямой химической связи между двумя полимерными компонентами. Первый мономер может включать гидроксифункциональный акрилат и/или гидроксиалкилакрилат. Второй мономер может включать органофункциональный алкоксисилан, такой как алкоксид кремния, с группой, способной к полимеризации. Вторым материалом может включать алкоксисилан, такой как органоалкоксисилан, такой как алкилалкоксисилан, такой как моно-, ди-, три- и/или тетраалкоксисилан, или их любое сочетание, такое как алкилтриалкоксисилан.

Покрытие включает продукт взаимодействия (a) гибридного сополимера, содержащего (i) первый мономер, включающий гидроксифункциональный органоакрилат и (ii) органоалкоксисилан, и (b) второго мономера, включающего

органалкокисилан. Первый мономер может включать гидроксифункциональный акрилат и/или гидроксилалкилакрилат. Второй мономер может включать органофункциональный алкокисилан, такой как алкоксид кремния, с группой, способной к полимеризации. Второй материал может представлять собой алкокисилан, такой как органоалкокисилан, такой как алкилалкокисилан, такой как моно-, ди-, три- и/или тетраалкокисилан, или их любое сочетание, такое как алкилтриалкокисилан.

Осуществление изобретения

Все числа, выражающие размеры, физические характеристики, параметры обработки, количества ингредиентов, условия реакций и т.п., используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать как определяемые во всех случаях термином «примерно». Соответственно, если не указано иное, численные значения, приведенные в последующем описании и формуле изобретения, могут изменяться в зависимости от того, какие нужные свойства пытаются получить с помощью настоящего изобретения. В самой малой степени, и не в попытке ограничить заявку теорией эквивалентов для объема формулы изобретения, каждое численное значение должно, по меньшей мере, истолковываться в свете числа сообщенных значащих цифр и путем применения методов округления. Кроме того, все интервалы, раскрытые в данном описании, следует понимать как охватывающие начальные и конечные значения, и в них включены любой и все подинтервалы. Например, установленный интервал «1-10» должен рассматриваться как включающий любой и все подинтервалы между (и включая) минимальным значением 1 и максимальным значением 10, иными словами, все подинтервалы, начинающиеся с минимального значения 1 или больше и оканчивающиеся максимальным значением 10 или меньше, например, 1-3,3, 4,7-7,5, 5,5-10 и т.п. Кроме того, используемые в данном описании термины «сформированный на», «осажденный на» или «полученный на» обозначает сформированный, осажденный или полученный на нижележащей поверхности, но необязательно в непосредственном контакте с указанной поверхностью. Например, слой покрытия, «сформированный на» подложке, не исключает возможность наличия одного или нескольких покрытий или пленок на указанной подложке или другой композиции, размещенной между сформированным слоем покрытия и подложкой. Используемый в данном описании термин «пленка» относится к участку покрытия из нужной или выбранной композиции для покрытия. «Слой» может включать одну или несколько «пленок». «Покрытие» или «комплексное покрытие» может включать один или больше «слоев». Используемые в данном описании термины «полимер» или «полимерный» включают олигомеры, гомополимеры или полимеры, полученные из мономеров двух или больше типов, такие как сополимеры, терполимеры и т.д. Термин «сополимер» обозначает полимер, имеющий два или больше различных мономеров. Термины «видимая область» или «видимый свет» относятся к электромагнитному излучению с длиной волны в интервале 380 нм - 780 нм. Термины «инфракрасная область» или «инфракрасное излучение» относятся к электромагнитному излучению с длиной волны в интервале от выше 780 нм до 100000 нм. Термины «ультрафиолетовая область» или «ультрафиолетовое излучение» обозначают электромагнитную энергию с длиной волны в интервале от 100 нм до менее 380 нм. Соответственно, все документы, такие как, но без ограничения, выданные патенты и заявки на патент, на которые делаются ссылки в данном описании, следует рассматривать как «включенные в данное описание».

Для целей последующего обсуждения изобретение будет описываться с обращением к применению с остеклением транспортного средства, в частности остеклением воздушного судна в форме окна воздушного судна. Однако следует иметь в виду, что

изобретение не ограничивается применением к окнам воздушного судна, но на практике может быть использовано с остеклением в любой желательной области, например, но без ограничения, многослойные или немногослойные окна в жилых и промышленных зданиях, стеклопакеты и/или остекления для наземных, воздушных, космических, надводных и подводных транспортных средств. Следовательно, необходимо иметь в виду, что конкретно описанные примеры воплощений представлены просто для пояснения общей концепции изобретения и что изобретение не ограничивается такими конкретными примерами воплощений.

Покрытие по изобретению включает полимер с двумя функциональными группами для отверждения покрытия на основе полисилоксана, а также более гибкий органический полимер с функциональными группами, такими как, но без ограничения, функциональная акриловая или эпоксигруппа. Защитные покрытия как примеры защитных покрытий по изобретению можно получить так, как описано далее и в последующих примерах.

Гибридный сополимер получают с по меньшей мере двумя различными мономерными звеньями. В одном определенном неограничительном воплощении гибридный сополимер получают из продукта взаимодействия (i) первого мономера, включающего гидроксифункциональный органоакрилат, и (ii) второго мономера, включающего органофункциональный алкоксисилан, такой как алкоксид кремния, с группой, способной к полимеризации.

В одном неограничительном воплощении первый мономер включает гидроксиакрилат и/или гидроксиалкилакрилат. Алкильную часть гидроксиалкилакрилата в целом можно представить формулой C_nH_{2n+1} , где n находится в интервале 1-20, таком как 1-10, таком как 1-5. Конкретные примеры первого мономера включают, но не ограничиваются указанным, гидроксиметилакрилат, гидроксипропилакрилат и гидроксипропилакрилат.

Второй мономер представляет собой алкоксид, такой как органофункциональный алкоксисилан, такой как органофункциональный триалкоксисилан. Алкоксид может содержать алкильные или арильные группы. Можно использовать силаны общей формулы $R_xSi(OR')_{4-x}$, где R представляет собой органический радикал, R' представляет собой низкомолекулярный алкильный радикал и x находится в интервале 1-4.

Органический радикал R может представлять собой, для примера, винил, метоксиэтил, 3-глицидоксипропил или 3-метакрилоксипропил. В одном неограничительном воплощении второй мономер представляет собой триалкоксисилан общей формулы $RSi(OR')_3$, где R представляет собой короткоцепную - средней длины органическую группу, способную подвергаться полимеризации, такую как винильная, 3-глицидоксипропильная или 3-метакрилоксипропильная. В одном определенном воплощении второй мономер выбирают из метакрилоксипропилтриметоксисилана или винилтриметоксисилана.

Первый и второй мономеры соединяют с помощью соответствующего катализатора, такого как азобисизобутиронитрил (AIBN), с образованием гибридного сополимера. При широком осуществлении изобретения на практике первый и второй мономеры можно соединять в любом соотношении, таком как 1 мас.% - 99 мас.% первого мономера к 99 мас.% - 1 мас.% второго мономера от общей массы объединенных мономеров, например, 40 мас.% - 90 мас.% первого мономера, например, 50 мас.% - 80 мас.% первого мономера, например, 60 мас.% - 80 мас.% первого мономера, например, 70 мас.% - 80 мас.% первого мономера, например, 75 мас.% первого мономера. Гибридный сополимер может быть получен по реакции свободнорадикальной полимеризации.

Второй материал вводят в присутствии гибридного сополимера в реакцию, например, поликонденсации с образованием полимера полисилоксана. Это позволяет второму материалу взаимодействовать с гибридным сополимером, а также полимеризоваться самому, например, путем поликонденсации, обеспечивая механизм для образования 5 прямой химической связи между двумя полимерными компонентами. Второй материал может включать алкоксид, такой как органоалкоксисилан. Органоалкоксисилан может представлять собой алкилалкоксисилан или органофункциональный алкоксисилан, такой как органофункциональный триалкоксисилан, или их смесь. В одном неограниченном воплощении второй материал представляет собой триалкоксисилан 10 общей формулы $RSi(OR')_3$, где R представляет собой короткоцепную - средней длины органическую группу, такую как алкильная, винильная, фенильная, 3-глицидоксипропильная или 3-метакрилоксипропильная. В одном определенном воплощении второй материал представляет собой метилтриметоксисилан.

Гибридный сополимер и второй материал можно ввести во взаимодействие любым 15 известным способом, таким как обычная реакция конденсации. Примеры обычных способов описаны в патентах США №№5693422, 5401579, 6106605, 6180248 и 6469119. Гибридный сополимер и второй материал можно объединять в любом соотношении, таком как 1 мас.% - 99 мас.% гибридного сополимера к 99 мас.% - 1 мас.% второго материала от общей массы гибридного сополимера и второго материала, например, 5 20 мас.% - 50 мас.% гибридного сополимера, например, 10 мас.% - 40 мас.% гибридного сополимера, например, 10 мас.% - 30 мас.% гибридного сополимера, например, 15 мас.% - 20 мас.% гибридного сополимера, например, 17 мас.% гибридного сополимера.

Полученный гибридный сополимер по изобретению (т.е., полимер, образовавшийся при взаимодействии первого гибридного сополимера и второго материала) можно 25 включить в композицию для покрытия, которая обеспечивает улучшенные сопротивление царапанью и истиранию и стойкость к химическому воздействию, еще достаточные для сохранения нижележащей пластиковой подложки при деформации или растяжении без растрескивания или нарушения сцепления. Акриловые функциональные группы обеспечивают усиленную способность выдерживать 30 атмосферное воздействие и улучшенную адгезию как к акриловым, так и поликарбонатным подложкам по сравнению с известными защитными твердыми покрытиями. При практическом осуществлении изобретения образование гибридного сополимера путем сополимеризации гидроксифункционального акрилового мономера с триалкоксисиланом дает сополимер, который может претерпевать также гидролиз 35 алкоксигрупп, что приводит к реакции конденсации с полисилоксановой матрицей раствора для покрытия.

Хотя выше описаны различные аспекты изобретения, в объеме изобретения рассматриваются и другие варианты. Например, но без предположения ограничения, нет необходимости в ограничении гибридного сополимера сополимером из двух 40 мономеров, но он может включать три и больше мономеров. Например, полученный гибридный сополимер может представлять собой терполимер, включающий гидроксифункциональный органоакрилат, алкоксид кремния и мономер, не имеющий функциональной гидроксигруппы, такой как, но без ограничения, метилметакрилат или N-винилпирролидон, или любой такой мономер, который подвергается 45 свободнорадикальной полимеризации. Более того, гибридный сополимер не ограничивается алкилакрилатами, но может включать другие акрилатные функциональные материалы, такие как, но без ограничения, ароматические акрилаты или галогенированные акрилаты, такие как фторакрилат. Также, кроме образования

органических/неорганических гибридных сополимеров сополимеризацией мономера органического акрилата или метакрилата с алкоксидом кремния с функциональной акрилатной или метакрилатной группой, такие органические/неорганические гибридные сополимеры можно получить объединением любого органического мономера с алкоксидом кремния, который содержит полимеризуемую группу, которая может претерпевать реакцию полимеризации такого же рода. 1,3-Бис(3- метакрилоксипропил)тетракис(триметилсилокси)дисилоксан является подобным метакрилоксипропилтриметилсилоксисоединением. Например, функциональные винил-, алкенил- и стиролорганосиланы, такие как винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан, п-(трет-бутилдиметилсилокси)стирол и форполимер полидиметилсилоксан с концевой винильной группой, могут сополимеризоваться с органическими мономерами путем термически или УФ-инициированной свободнорадикальной полимеризации, так же как это могут органосиланы с акриловыми и метакриловыми функциональными группами. Также эпокси- или глицидилоксифункциональные алкоксиды кремния, бис[(метилдиметоксисилил)пропил]полипропиленоксид и форполимер полидиметилсилоксан с концевой эпокси группой могут быть сополимеризованы с органическими эпоксидами катионной УФ-полимеризацией или аминополиприсоединением. Далее, мономеры, способные претерпевать поликонденсацию, можно использовать для получения гибридных сополимеров полиимида, полиамида и уретана с соответствующими аминофункциональными соединениями кремния, такими как 1,3-бис(аминопропил)тетраметилдисилоксан. Мономеры, способные претерпевать заместительную полимеризацию, можно соединять с соединениями кремния, такими как бис(триметилсилил)бисфенол А, с образованием гибридных сополимеров заместительной полимеризацией. Как известно специалистам в данной области техники, различные методы очистки гибридного сополимера, например осаждением или фракционированием, можно использовать для получения гибридных материалов с узким распределением свойств и посредством этого влиять на свойства композиции для покрытия.

Композицию для покрытия, включающую полученный гибридный сополимер по изобретению, можно наносить на, по меньшей мере, часть подложки любым обычным способом, таким как, но без ограничения, нанесение центрифугированием, окунание, разбрызгивание или нанесение струйным обливом, для примера. В широкой практике изобретения подложка может включать любой нужный материал, имеющий любые нужные характеристики. Например, подложка может быть прозрачной или полупрозрачной для видимого света. «Прозрачный» означает пропускание видимого света свыше 0% до 100%. С другой стороны, основа может быть полупрозрачной. «Полупрозрачный» означает возможность электромагнитной энергии (например, видимого света) проходить, но с рассеиванием такой энергии, так что объекты на стороне, противоположной наблюдателю, видны нечетко. Примеры подходящих материалов для подложки включают, но не ограничиваются указанным, пластиковые подложки (такие как акриловые полимеры, такие как полиакрилаты; полиалкилметакрилаты, такие как полиметилметакрилаты, полиэтилметакрилаты, полипропилметакрилаты и т.п.; полиуретаны; поликарбонаты; полиалкилтерефталаты, такие как полиэтилентерефталаты (ПЭТФ), полипропилентерефталаты, полибутилентерефталаты и т.п.; полисилоксансодержащие полимеры или сополимеры любых мономеров для их получения или их любые смеси); керамические подложки; стеклянные подложки или комбинации любых подложек из перечисленных выше. В одном неограничительном воплощении подложку получают из полимерного материала,

такого как ориентированный акриловый пластик. Однако в других воплощениях подложка может представлять собой обычное натриево-кальциевое силикатное стекло, боросиликатное стекло, свинцовое стекло, стекло с низким содержанием железа, стекло, допированное литием, или литийалюмосиликатное стекло. Слои стекла могут представлять собой чистое стекло, т.е. неокрашенное или нецветное стекло, или могут представлять собой окрашенное или иначе обработанное цветное стекло. Стекло может быть отожженным, термообработанным или химически закаленным стеклом. Используемый в данном описании термин «термообработанное» означает закаленное или, по меньшей мере, частично закаленное. Стекло может быть любого типа, такого как обычное плоское стекло, и может представлять собой любую композицию с любыми оптическими свойствами, например, любой величиной пропускания видимого света, пропускания ультрафиолетового света, пропускания инфракрасного света и/или пропускания всей энергии солнечного излучения. Покрытие по изобретению можно использовать как единственное комплексное покрытие или можно комбинировать с другими покрытиями или слоями покрытия для получения повышенных функциональных возможностей. Покрытие также можно модифицировать путем добавления таких материалов, какие обычно добавляют в покрытия для придания дополнительных функциональных возможностей, таких как наночастицы оксидов для повышения твердости и стойкости к истиранию, поглотители УФ и стабилизаторы.

Приведенные далее примеры иллюстрируют различные неограничительные воплощения изобретения, однако следует иметь в виду, что изобретение не ограничивается конкретными примерами.

Получение гибридного сополимера

Пример 1

В стеклянном широкогорлом сосуде соединяют следующие ингредиенты: 70 г гликолевого эфира Dowanol PM, 22,5 г 2-гидроксипропилакрилата, 7,5 г γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и 0,06 г азобисизобутиронитрила (AIBN). Раствор обезгаживают в течение 5 минут в вакууме, продувают азотом через барботер в течение 5 минут и помещают в наполненную азотом печь при 82,2°C (180°F) на ночь. Смесь встряхивают несколько раз в течение первого часа.

Пример 2

К 140 г гликолевого эфира Dowanol PM в стеклянном широкогорлом сосуде, содержащем стержень для магнитной мешалки, добавляют 45 г 2-гидроксипропилакрилата, 15 г γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и 0,12 г азобисизобутиронитрила (AIBN). Сосуд ставят в ультразвуковую ванну на пять минут для способствования растворению AIBN, обезгаживают в вакуум-эксикаторе в течение 15 минут, и содержимое переносят в продуваемую азотом реакционную установку, состоящую из 250-мл 3-горлой круглодонной колбы, снабженной обратным холодильником, нагревательным кожухом и барботером для подачи азота, и греют в течение ночи в токе азота, поддерживая температуру приблизительно 80°C. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры.

Пример 3

К 140 г гликолевого эфира Dowanol PM в стеклянном широкогорлом сосуде, содержащем стержень для магнитной мешалки, добавляют 45 г гидроксипропилакрилата (смесь изомеров), 15 г γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и 0,12 г азобисизобутиронитрила (AIBN). Раствор перемешивают в течение 2-3 минут для растворения большей части AIBN, помещают в ультразвуковую ванну на пять минут, обезгаживают в вакуум-эксикаторе в течение 30 минут и переносят в продуваемую

азотом реакционную установку, состоящую из 250-мл 3-горлой круглодонной колбы, снабженной обратным холодильником, нагревательным кожухом и барботером для подачи азота. После энергичного пропускания азота через раствор в течение 10 минут начинают нагревание при перемешивании. После нагревания в течение 45 минут ток азота снижают до минимума, и температура достигает 50°C. Нагрев увеличивают настолько, чтобы температура реакционной смеси достигла 62°C за следующие 10 минут, 78°C за 20 минут, и в это время развивается экзотермическая реакция. Температура достигает максимума 107-108°C 15 минутами позже, после чего выделение тепла ослабевает, и реакционная смесь остывает до 70°C. Через восемь часов нагрев снова увеличивают так, чтобы температура реакционной смеси достигла 110°C в течение 1 часа, в это время нагрев прекращают, и реакционную смесь слегка охлаждают перед использованием для получения раствора для покрытия.

Пример 4

Азобисизобутиронитрил (AIBN) перекристаллизовывают три раза из метанола за одну неделю до использования. Способом, схожим с описанным выше в примере 3, три ингредиента объединяют непосредственно в 500-мл 3-горлой колбе, снабженной обратным холодильником, нагревательным кожухом и барботером для подачи азота, γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан добавляют к гидроксипропилакрилату, который затем в течение 3 минут добавляют к гликолевому эфиру Dowanol PM в круглодонной колбе. После перемешивания в течение пяти минут при комнатной температуре начинают нагревание. Через двадцать минут температура раствора достигает 50°C, и с помощью шприца через резиновую прокладку добавляют 0,10 г AIBN, растворенного в 10-15 мл Dowanol PM. Через сорок минут температура реакционной смеси достигает максимума 119°C (через 60 минут после начала реакции), после чего она падает до 83°C, и такую температуру поддерживают до тех пор, пока время реакции не достигнет 16 часов. После охлаждения до комнатной температуры продукт реакции сополимер используют для получения раствора для полисилоксанового покрытия. Материал, который не используют сразу же, переносят в темную стеклянную бутылку и хранят в холодильнике. После семи недель хранения в холодильнике вязкость раствора продукта при комнатной температуре составляет 61,1 сантипуаз (сП).

Пример 5

Перекристаллизованный азобисизобутиронитрил (AIBN) перед использованием снова перекристаллизовывают один раз из метанола. Способом, схожим с описанным выше в примере 3, три ингредиента объединяют непосредственно в 250-мл 3-горлой колбе. Сначала γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан добавляют к гидроксипропилакрилату, и затем смесь двух мономеров добавляют при перемешивании к 130 г растворителя гликолевого эфира Dowanol PM (130 г), который продукт азотом в 3-горлой колбе в течение 2 часов. Сразу же начинают нагревание, причем температура реакционного раствора достигает 56°C через 24 минуты, и в это время добавляют 0,10 г AIBN. Температура реакционного раствора достигает 117°C через 45 минут после начала реакции. При времени реакции 1,25 часа температура падает до 109°C, и в это время нагрев уменьшают и поддерживают температуру 86°C в течение ночи. После того, как общее время от начала реакции составит 16,5 часов, нагревание прекращают, и продукт реакции охлаждают до комнатной температуры в течение примерно часа. Затем продукт используют для получения раствора для полисилоксанового покрытия или переносят в темную стеклянную бутылку для хранения в холодильнике. После хранения в холодильнике приблизительно 1 неделю вязкость продукта при комнатной температуре составляет 130,6 сантипуаз (сП).

Пример 6

К 70,0 г растворителя гликолевого эфира Dowanol PM в стеклянном широкогорлом сосуде добавляют 22,5 г 2-гидроксипропилакрилата, 7,5 г γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и 0,06 г диметокси-2-фенилацетофенона (DMPA), и помещают в ультразвуковую ванну на время до тех пор, пока не растворится DMPA. Затем раствор обезгаживают в вакууме с последующим отверждением в течение 1 часа при комнатной температуре в атмосфере азота в УФ-установке ELC 4001. Умеренно вязкий раствор сополимера охлаждают до комнатной температуры перед использованием при получении раствора для покрытия.

10 Получение растворов для покрытия

Способ I. В одном способе, не являющемся ограничительным, сополимеры типа продуктов, полученных в примерах 1-6, включают в композиции для прочных износостойких покрытий следующим образом. В типичном получении 15 г раствора сополимера добавляют к 72 г метилтриметоксисилана. В отдельной емкости 15 г метанола соединяют с 44,1 г водного коллоидного золя диоксида кремния Snowtex O (коммерчески доступен от Nissan Chemical) и 3,6 г ледяной уксусной кислоты и 1 каплей концентрированной азотной кислоты. Смесь силана и сополимера медленно добавляют к водному раствору диоксида кремния при перемешивании. Перемешивание продолжают в течение ночи. Затем раствор разбавляют 125 г 1-пропанола, 0,3 г ВУК-306 (коммерчески доступен от ВУК Chemie) и 0,75 г 25% раствора гидроксида тетраметиламмония в метаноле (коммерчески доступен от Fisher Scientific).

Способ II. В другом способе, не являющемся ограничительным, сополимеры продукты примеров 1-6 соединяют с 72 г метилтриметоксисилана и 45 г коллоидного золя диоксида кремния NPC-ST в гликолевом эфире PM (коммерчески доступен от Nissan Chemical). В отдельной емкости 30 г деионизованной воды соединяют с 3,6 г ледяной уксусной кислоты и 1 каплей концентрированной азотной кислоты. Воднокислотную смесь постепенно добавляют к смеси силан/сополимер/диоксид кремния при перемешивании, которое продолжают в течение ночи. Затем раствор разбавляют 10 г 1-пропанола, 0,3 г ВУК-306 (коммерчески доступен от ВУК Chemie) и 0,75 г 25% раствора гидроксида тетраметиламмония в метаноле (коммерчески доступен от Fisher Scientific).

Покрытия наносят на акрилатные основы струйным обливом с последующей сушкой на окружающем воздухе в течение 20-30 минут и отверждением при нагревании при 80°C в течение 4 часов.

Методики испытаний

35 Свойства покрытий определяют, подвергая их указанным далее испытаниям по стандартным методикам.

Испытание на адгезию выполняют так, как описано в ASTM D3359, с изменениями, основанными на использовании другой ленты, которая показывает большую адгезию к покрытиям полисилоксанового типа.

40 Стойкость к истиранию определяют истиранием по Taber согласно ASTM D-1044 с использованием шлифовальных кругов CS-10F, 500 г каждый, 100 циклов, на образцах 4"×4".

45 Сопротивление образованию волосных трещин определяют так, как описано в MIL-P-25690B, но с 75% H₂SO₄ в качестве среды, инициирующей образование волосных трещин, вместо органических растворителей. В большинстве испытаний образцы также повреждают царапанием стальным волокном 0000 и разрезанием бритвенным лезвием перед испытанием. Иногда образцы предварительно кондиционируют 16-час погрузением в воду, 60°C, непрерывной конденсацией влаги при 140° F) или 100-час

воздействием QUV-B313 согласно ASTM G-53.

Гибкость покрытий определяют, фиксируя образцы с покрытием 1"×12"×¹/₄" к различным оправкам с радиусами кривизны, колеблющимися от 14" до 6", и вычисляя % удлинения, при котором покрытие трескается.

Воздействие конденсирующейся влаги осуществляют на образцах 2"×6", испытываемых в Q-Panel QCT Cleveland Condensation Tester при 140°F), 100% относительной влажности, согласно ASTM D-4584.

Ускоренное испытание при воздействии УФ выполняют на образцах 3"×4", испытываемых в QUV Accelerated Weathering Tester (Q-Panel Company, Cleveland, OH), согласно процедуре, описанной в ASTM G-53. В испытании QUV используют лампы UVB-313 и цикл 4 часа конденсации при 50°C в отсутствие света с последующими 8 часами воздействия УФ в сухой атмосфере при 65°C.

Результаты испытаний

Образец 1

Композиции для покрытий получают согласно способу I, описанному выше, с сополимером примера 1. На образец 1"×7"×0,33" и 4"×4"×0,35" ориентированной акрилатной подложки наносят покрытие из композиции для покрытия, сушат на воздухе в условиях окружающей среды в течение 20 минут и отверждают в печи в течение 4 час при 180°F. Покрытия выглядят прозрачными и гладкими. Отвержденное покрытие показывает хорошую адгезию, и измерение толщины отвержденного покрытия дает 3,75-4,75 микрон. После 100 циклов истирания по Taber определяют 8,2% помутнение. Не наблюдают волосных трещин после 1 часа при 3500 фунт/дюйм²). Через 16 час все еще не отмечают существенных волосных трещин, только две короткие трещины располагаются в глубокой царапине. Покрытие мало изменяется во время всех последующих 17 дней после испытания.

Основы с покрытием испытывают согласно испытанию QUV, описанному выше, и через 1600 часов поддающееся оценке изменение не отмечают.

Образец 2

Композиции для покрытий получают согласно способу II, описанному выше, с сополимером примера 3. При нанесении на ориентированную акрилатную подложку и отверждении, описанных выше, покрытия имеют толщину отвержденной пленки приблизительно 5 микрон с хорошей адгезией, демонстрируют помутнение 4,8% после 500 циклов истирания по Taber, и не показывают заметных волосных трещин через 60 минут.

Образец 3

Композиции для покрытий получают согласно способу II, описанному выше, с сополимером примера 5 и наносят на ориентированную акрилатную подложку. Покрытия имеют толщину 4-7 микрон и демонстрируют хорошую адгезию к основе, 3-5% помутнение после 500 циклов истирания по Taber, удлинение 1,5-2,5%) и более 1 часа при испытании при воздействии серной кислоты для образования волосных трещин.

Специалистам в данной области техники будет легко представить, что можно осуществить модификации изобретения без отхода от концепции, раскрытой в приведенном выше описании. Соответственно, определенные воплощения, описанные подробно в данном описании, являются только пояснительными и не ограничивают объем изобретения, который в полной мере должен быть определен в прилагаемой формуле изобретения и любых ее эквивалентах.

Формула изобретения

1. Способ получения композиции для покрытия, включающий стадии получения гибридного сополимера, содержащего

- (i) первый мономер, включающий гидроксифункциональный органоакрилат; и
- (ii) второй мономер, включающий органоалкоксисилан;

5 предоставления второго материала, включающего органоалкоксисилан; и взаимодействия второго материала в присутствии гибридного сополимера с образованием полимера полисилоксана, причем указанный гибридный сополимер и указанный второй материал объединены в соотношении от 1 до 50 мас.% гибридного сополимера в расчете на общую массу гибридного сополимера и второго материала.

10 2. Способ по п.1, в котором первый мономер выбирают из гидроксифункционального акрилата и/или гидроксиалкилакрилата.

3. Способ по п.1, в котором первый мономер выбирают из группы, состоящей из гидроксиметилакрилата, гидроксиэтилакрилата и гидроксипропилакрилата.

4. Способ по п.1, в котором второй мономер представляет собой триалкоксисилан.

15 5. Способ по п.4, в котором второй мономер представляет собой метакрилоксипропилтриметоксисилан.

6. Способ по п.1, в котором второй материал представляет собой триалкоксисилан.

7. Способ по п.6, в котором второй материал представляет собой метилтриметоксисилан.

20 8. Композиция для покрытия, включающая полисилоксановый полимер, включающий продукт реакции

- (a) гибридного сополимера, содержащего
- (i) первый мономер, включающий гидроксифункциональный органоакрилат; и
- (ii) второй мономер, включающий органоалкоксисилан; и

25 (b) второго материала, включающего органоалкоксисилан, причем указанный гибридный сополимер и указанный второй материал объединены в соотношении от 1 до 50 мас.% гибридного сополимера в расчете на общую массу гибридного сополимера и второго материала.

30 9. Композиция по п.8, в которой первый мономер выбран из гидроксифункционального акрилата и/или гидроксиалкилакрилата.

10. Композиция по п.8, в которой первый мономер выбран из группы, состоящей из гидроксиметилакрилата, гидроксиэтилакрилата и гидроксипропилакрилата.

11. Композиция по п.8, в которой второй мономер представляет собой триалкоксисилан.

35 12. Композиция по п.11, в которой второй мономер представляет собой метакрилоксипропилтриметоксисилан.

13. Композиция по п.8, в которой второй материал представляет собой триалкоксисилан.

40 14. Композиция по п.13, в которой второй материал представляет собой метилтриметоксисилан.