



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007121664/04, 02.11.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.11.2005(30) Конвенционный приоритет:
10.11.2004 US 60/626,612

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2008

(45) Опубликовано: 20.05.2010 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 9611238 A, 18.04.1996. RU 2092505 C1,
10.10.1997. US 5140069 A, 18.08.1992. US
2004034124 A1, 19.02.2004.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 13.06.2007(86) Заявка РСТ:
US 2005/039966 (02.11.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/052730 (18.05.2006)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

БЕРГХЕСЕ Кандатхил И. (US),
ФРАНКА Маркос (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

(54) ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ, УПРОЧНЕННЫЕ АМФИФИЛЬНЫМИ БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ, И ПОРОШКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, ВЫПОЛНЕННЫЕ НА ИХ ОСНОВЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к твердой смоляной композиции для применения в порошковых композициях для покрытия и для получения термореактивной смолы для ударопрочного порошкового покрытия. Композиция содержит: (а) эпоксидную смолу и (б) амфифильный блок-сополимер, содержащий по меньшей мере один блочный сегмент, совместимый с эпоксидной смолой, и по меньшей мере один блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой; причем несовместимый блочный сегмент содержит по

меньшей мере одну полиэфирную структуру, при условии, что полиэфирная структура в указанном несовместимом блочном сегменте содержит по меньшей мере одно или более звеньев алкиленоксидного мономера, имеющего по меньшей мере четыре атома углерода; где совместимый блочный сегмент содержит по меньшей мере одну полиэфирную структуру; причем конечная композиция смолы находится в твердой форме. Также предложены способ получения отверждаемой при обычных условиях композиции для покрытия с высоким содержанием твердого

вещества, способ получения покрытой основы
и покрытое изделие. Изобретение позволяет

улучшить ударную вязкость эпоксидных смол.
4 н. и 22 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 ил.

RU 2 3 8 9 7 4 3 C 2

RU 2 3 8 9 7 4 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)*C08L 71/02* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007121664/04, 02.11.2005**(24) Effective date for property rights:
02.11.2005(30) Priority:
10.11.2004 US 60/626,612(43) Application published: **20.12.2008**(45) Date of publication: **20.05.2010 Bull. 14**(85) Commencement of national phase: **13.06.2007**(86) PCT application:
US 2005/039966 (02.11.2005)(87) PCT publication:
WO 2006/052730 (18.05.2006)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**VERGKhESE Kandatkhil I. (US),
FRANKA Markos (US)**

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)

(54) EPOXIDE RESINS HARDENED BY AMPHIPHILIC BLOC-COPOLYMERS, AND POWDER COATINGS MADE FROM SAID EPOXIDE RESINS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a solid resin composition for use in powder coating compositions and for making thermosetting resin for impact-resistance powder coating. The composition contains the following: (a) epoxide resin and (b) amphiphilic block-copolymer containing at least one block segment compatible with epoxide resin, and at least one block segment incompatible with epoxide resin; where the incompatible block segment contains at least one polyether structure, provided that the polyether structure in the said incompatible block

segment contains at least one or more alkylene oxide monomer links, having at least four carbon atoms; where the compatible block segment contains at least one polyether structure; where the final resin composition is in solid form. Proposed also is a method of preparing a coating composition curable at normal conditions with high content of solid substance, a method of making a coated base and a coated article.

EFFECT: invention improves impact viscosity of epoxide resins.

26 cl, 1 ex, 1 tbl, 2 dwg

Настоящее изобретение относится к композициям порошковых покрытий эпоксидной смолы, модифицированной амфифильными полиэфирными блок-сополимерами для повышения сопротивления разрыву или ударной вязкости отвержденной композиции порошкового покрытия.

Эпоксидные смолы обычно отверждаются отвердителями или отверждающими агентами, и при отверждении смолы известны своей термической и химической стойкостью. Отвержденные эпоксидные смолы также показывают хорошие механические свойства, но они имеют недостаточную ударную вязкость и тенденцию быть очень хрупкими при отверждении. Недостаточная ударная вязкость смол особенно заметна, когда плотность сшивания или (T_g) смол увеличивается.

Недавно было выполнено несколько исследований относительно повышения сопротивления разрыву или ударной вязкости эпоксидных смол при введении в эпоксидную смолу различных блок-сополимеров. Многие из предыдущих работ сфокусировано на использовании амфифильных двухблочных сополимеров, имеющих эпоксисовместимый блок и эпоксинесовместимый блок, где эпоксисовместимым блоком является поли(этиленоксид) (ПЭО) и эпоксинесовместимым блоком является насыщенный полимерный углеводород. Хотя они являются эффективными в создании матричных эпоксидов с набором привлекательных свойств, известные блок-сополимерные материалы являются слишком дорогостоящими, чтобы быть используемыми в некоторых применениях.

Например, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39 (23), 2996-3010 описывает использование двухблочного сополимера поли(этиленоксид)-блок-поли(этилен-чередование-пропилен) ((PEO-PEP)(ПЭО-ПЭП)) для создания мицеллярных структур в отвержденных эпоксидных системах, и что блок-сополимеры, самоагрегированные ячейки и сферические мицеллы, могут значительно повысить сопротивление разрыву модельных бисфенол А-эпоксидов, отвержденных тетрафункциональным ароматическим аминным отверждающим агентом. И Journal of American Chemical Society, 1997, 119 (11), 2749-2750 описывает эпоксидные системы с самоагрегированными микроструктурами, полученные с использованием амфифильных двухблочных сополимеров ПЭО-ПЭП и поли(этиленоксид)-блок-поли(этилэтилен) ((PEO-PEE) (ПЭО-ПЭЭ)). Указанные блок-сополимерсодержащие системы показывают характеристики самоагрегации.

Другие блок-сополимеры, содержащие эпоксиреакционную функциональность в одном блоке, были использованы в качестве модификаторов эпоксидных смол с получением наноструктурированных эпоксидных реактопластов. Например, Macromolecules, 2000, 33 (26), 9522-9534 описывает использование двухблочных сополимеров поли(эпоксиизопрен)-блок-полибутадие (BIxn) и поли(метилакрилат-со-глицидилметакрилат)-блок-полиизопрен (MG-I), которые являются амфифильными по природе, и их структура образуется таким образом, что один из блоков может взаимодействовать в эпоксидной матрице, когда отверждается смола. Также Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54, 815 описывает эпоксидные системы, имеющие дисперсии субмикронного уровня трехблочных сополимеров поли(капролактон)-блок-поли(диметилсилоксан)-блок-поли(капролактон).

Хотя некоторые из ранее известных двухблочных и трехблочных сополимеров, указанных выше, используются для улучшения ударной вязкости эпоксидных смол, получение таких ранее известных блок-сополимеров является усложненным. Ранее известные блок-сополимеры требуют множественных стадий синтеза и поэтому являются менее экономически перспективными с коммерческой точки зрения.

Известны еще другие самоагрегированные амфифильные блок-сополимеры для модификации термореактивных эпоксидных смол с образованием наноструктурированных эпоксидных реактопластов. Например, *Macromolecules*, 2000, 33, 5235-5244 и *Macromolecules*, 2002, 35, 3133-3144 описывают введение двухблочного сополимера поли(этиленоксид)-блок-поли(пропиленоксид) ((PEO-PPO)(PЭО-ППО)) и трехблочного сополимера поли(этиленоксид)-блок-поли(пропиленоксид)-блок-поли(этиленоксид) (PЭО-ППО-PЭО) в эпоксид, отвержденный метилendiанилином, где средний размер дисперсной фазы в смесях, содержащих двухблочные сополимеры, составляет порядка 10-30 нм. И также известно, что полиэфирный блок-сополимер, такой как трехблочный сополимер PЭО-ППО-PЭО, используется с эпоксидной смолой, как рассмотрено в публикации Японской заявки на патент № H9-324110.

Публикация Японской заявки № 56-28253 рассматривает возможное использование блок-сополимера этиленоксида и пропиленоксида для системы порошкового покрытия эпоксид/ангидрид, но не рассматривает использование амфифильного полиэфирного блок-сополимера и каких-либо преимуществ этого.

Композиция эпоксидной смолы, такая как твердая эпоксидная смола ((ТЭС)(SER)), поставляемая для промышленности оплаваемых эпоксидных порошковых покрытий ((СЭС)(FBE)), является превосходной в обеспечении коррозионной защиты изделий, таких как металлическая труба. Однако ключевыми недостатками, присущими эпоксидной системе, являются недостаток эластичности и износостойкости. Поэтому существует еще необходимость улучшения ударной вязкости эпоксидных смол, используемых в порошковых покрытиях, при сохранении всех других критических характеристик, таких как модуль упругости и T_g получаемого порошкового покрытия.

Поэтому желательно создать альтернативный амфифильный блок-сополимер (предпочтительно, блок-сополимер, который имеет эластичный полимер в качестве одного из компонентов), который самоагрегирует в матричной эпоксидной смоле на нанометрическом размерном уровне, и который является пригодным для улучшения ударной вязкости эпоксидных смол без какого-либо из недостатков ранее известных блок-сополимеров.

Также желательно создать термореактивную композицию эпоксидной смолы для использования в качестве композиции порошкового покрытия, которая обеспечивает высокоэластичное покрытие при сохранении его других перспективных свойств.

Также задачей настоящего изобретения является создание модифицированной твердой эпоксидной смолы (ТЭС) для использования в порошковых покрытиях.

Один аспект настоящего изобретения относится к отверждающейся композиции твердой эпоксидной смолы для использования в композициях порошкового покрытия, содержащей:

(а) эпоксидную смолу; и

(б) амфифильный блок-сополимер, содержащий по меньшей мере один блочный сегмент, совместимый с эпоксидной смолой, и по меньшей мере один блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой; где несовместимый блочный сегмент содержит по меньшей мере одну полиэфирную структуру, при условии, что полиэфирная структура указанного несовместимого блочного сегмента содержит по меньшей мере одно или более звеньев алкиленоксидного мономера, имеющего по меньшей мере 4 углеродных атома; так что, когда композиция эпоксидной смолы отверждается, ударная вязкость получаемой отвержденной композиции эпоксидной смолы повышается; причем конечная композиция смолы находится в твердой форме.

Один вариант настоящего изобретения относится к эпоксидной смоле, модифицированной амфифильным полиэфирным блок-сополимером, содержащим по меньшей мере один блочный сегмент, совместимый с эпоксидной смолой, и по меньшей мере один блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой; где как

совместимый блочный сегмент, так и несовместимый блочный сегмент содержит по меньшей мере одну полиэфирную структуру.

Другой аспект настоящего изобретения относится к отверждающейся композиции порошкового покрытия, содержащей вышеуказанную эпоксидную смолу и амфифильный полиэфирный блок-сополимер, включающей следующий компонент: (с) по меньшей мере один отверждающий агент, где конечная композиция покрытия находится в твердой форме. Отверждающий агент способен сшивать эпоксидную смолу в заданный промежуток времени и при заданном температурном режиме с образованием твердой композиции покрытия.

В качестве одной иллюстрации настоящего изобретения амфифильный блок-сополимер вводится в эпоксидную смолу. При введении небольшого количества (например, от 1 до 10 мас.%) амфифильного блок-сополимера в эпоксидную смолу создается структура второй фазы на наноуровне (15-25 нм) благодаря самоагрегированию, что придает очень большие улучшения ударной вязкости и вязкости порошковым эпоксидным смолам без ухудшающего воздействия на другие свойства, такие как температура стеклования, модуль упругости и вязкость. Кроме того, материал порошкового покрытия эпоксидной смолы сохраняет свой внешний вид, что является важным в некоторых применениях. Указанные характеристики используются в порошковых покрытиях, к которым в настоящее время предъявляются требования в плане их эластичности при низкой температуре и долговечности.

Некоторые из предпочтительных характеристик использования амфифильного полиэфирного блок-сополимера настоящего изобретения для повышения ударной вязкости смол включают, например: (1) характеристики самоагрегирования амфифильного блок-сополимера, (2) способность блок-сополимера к агрегированию на нанометрическом уровне длины, (3) способность блок-сополимера создавать очень однородную дисперсию во всей матрице мономера смолы и (4) способность использовать низкие уровни содержания блок-сополимерного модификатора ударной вязкости для достижения результатов повышения ударной вязкости.

Некоторые из преимуществ использования амфифильного полиэфирного блок-сополимера настоящего изобретения включают, например: (1) способность блок-сополимера улучшать ударную вязкость матричной смолы без ухудшающего воздействия на другие ключевые свойства, такие как температура стеклования, модуль упругости и вязкость матричной смолы, (2) способность смолы сохранять некоторые эстетические свойства, такие как внешний вид, что является критическим в некоторых применениях, и (3) способность устойчиво и воспроизводимо создавать структуру перед или в процессе отверждения самой смолы.

На фигуре 1 представлена фотография, показывающая 5 стальных брусьев с композицией порошкового покрытия настоящего изобретения, ударная вязкость которой была улучшена модификатором ударной вязкости настоящего изобретения.

На фигуре 2 (прототип) представлена фотография, показывающая 5 стальных брусьев, покрытых композицией порошкового покрытия, ударная вязкость которой не была улучшена модификатором ударной вязкости.

Настоящее изобретение относится к композиции порошкового покрытия с

улучшенной ударной вязкостью, содержащей систему мономера эпоксидной смолы, модифицированную амфифильным блок-сополимером, таким как полиэфирный блок-сополимер, в качестве модификатора ударной вязкости полимерной системы.

Указанные модифицированные эпоксидные смолы при отверждении показывают впечатляющее улучшение вязкости при разрушении (определенной K_{Ic}) только с незначительными изменениями характеристик модуля упругости и температуры стеклования (T_g).

Матричные термореактивные эпоксидные полимеры с наномерными самоагрегированными структурами показывают перспективную комбинацию улучшенной ударной вязкости и сохранения свойств материала, таких как модуль упругости и T_g . Эпоксидные термореактивные полимеры могут быть получены, например, диспергированием амфифильного блок-сополимера в матрице мономера смолы, где сополимер может претерпевать самоагрегирование, и затем отверждением смолы. Самоагрегированные смолы, которые показывают структуры, подобные поверхностно-активному веществу, обеспечивают улучшенную вязкость при разрушении при очень низком (например, от 1 мас.% до 10 мас.%) содержании блок-сополимера. Амфифильные блок-сополимеры, которые являются способными к самоагрегированию при смешении с олигомером смолы, должны иметь по меньшей мере один блок, который является совместимым со смесью смола/ отверждающий агент перед отверждением, и по меньшей мере один блок, который является несовместимым со смесью смола/ отверждающий агент перед отверждением.

Один вариант настоящего изобретения направлен на получение всякого полиэфирного блок-сополимера, например двухблочного сополимера, такого как сополимер на основе поли(этиленоксид)-блок-(бутиленоксида) ((ПЭО-ПБО)(РЕО-РВО)), который самоагрегируется в системах эпоксидных смол. Установлено, что при достаточно большой длине бутиленоксидного блока (например, $M_n=1000$ или более) указанные блочные структуры являются эффективными при модельной сборке мономера смолы в мицеллярные структуры, такие как сферические мицеллы.

Полиэфирный блок-сополимер, используемый в настоящем изобретении, включает один или более полиэфирных блок-сополимеров, содержащих по меньшей мере один блочный сегмент, совместимый с эпоксидной смолой, производный от алкиленоксида, такого как этиленоксид (ЭО), и по меньшей мере один полиэфирный блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой, производный от алкиленоксида с по меньшей мере более 3 углеродных атомов, например 1,2-эпоксибутана, общеизвестного как бутиленоксид ((БО) (ВО)). Несовместимый блочный сегмент может также состоять из смесей C_4 -мономера или аналогов с более высоким содержанием углеродных атомов, которые сополимеризуются вместе с созданием несовместимого блочного сегмента. Несовместимый блок может также содержать низкомолекулярные сомомеры, такие как ЭО. Полиэфирный блок-сополимер содержит по меньшей мере полиэфирный блочный сегмент, совместимый с эпоксидной смолой, Е и по меньшей мере один полиэфирный блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой, М.

Полиэфирный блок-сополимерный компонент настоящего изобретения может содержать по меньшей мере два или более сегментов амфифильного полиэфирного блок-сополимера. Примеры амфифильного полиэфирного блок-сополимера могут быть выбраны из группы, состоящей из двухблочной структуры (ЕМ), линейной трехблочной структуры (ЕМЕ или МЕМ), линейной тетраблочной структуры (ЕМЕМ), многоблочной более высокого порядка структуры $(ЕМЕМ)_xE$ или

(МЕМЕ)_xМ, где x представляет собой целое число от 1 до 3, разветвленной блочной структуры или звездчатой блочной структуры и любой их комбинации. Амфифильный полиэфирный блок-сополимер, состоящий из разветвленных блочных структур или звездчатых блочных структур, содержит по меньшей мере один блок, совместимый с
 5 эпоксимономером, и по меньшей мере один блок, несовместимый с эпоксимономером.

Примеры полиэфирного блочного сегмента, совместимого с эпоксидной смолой, Е включают полиэтиленоксидный блок, пропиленоксидный блок, блок поли(этиленоксид-со-пропилен-оксид), блок поли(этиленоксид-статистический-
 10 пропиленоксид) и их смеси. Предпочтительно, полиэфирный блочный сегмент, совместимый с эпоксидной смолой, используемый в настоящем изобретении, представляет собой полиэтиленоксидный блок.

Обычно полиэфирный блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой, М, используемый в настоящем изобретении, представляет собой эпоксидизированный
 15 альфа-олефин, имеющий число углеродных атомов от C₄ до C₂₀. Примеры полиэфирного блочного сегмента, несовместимого с эпоксидной смолой, М включают полибутиленоксидный блок, полигексиленоксидный блок, производный от 1,2-эпоксигексана, полидодециленоксидный блок, производный от 1,2-эпоксидодекана, и
 20 их смеси. Предпочтительно, полиэфирный блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой, используемый в настоящем изобретении, представляет собой полибутиленоксидный блок.

В другом варианте настоящего изобретения, когда полиэфирный блок-сополимер имеет многоблочную сополимерную структуру, в блок-сополимере помимо Е и М
 25 могут присутствовать другие блочные сегменты. Примеры других совместимых сегментов блок-сополимера включают полиэтиленоксид, полиметилакрилат и их смеси. Примеры других несовместимых сегментов блок-сополимера включают полиэтиленпропилен ((ПЭП)(РЕР)), полибутадиен, полиизопрен,
 30 полидиметилсилоксан, полибутиленоксид, полигексиленоксид, полиалкилметилметакрилат, такой как полиэтилгексилметакрилат, и их смеси.

Амфифильные полиэфирные блок-сополимеры, которые могут использоваться для осуществления настоящего изобретения, включают, например (но не ограничиваясь
 35 этим), двухблочный сополимер, линейную трехблочную структуру, линейную тетраблочную структуру, многоблочную структуру более высокого порядка, разветвленную блочную структуру или звездчатую блочную структуру. Например, полиэфирный блок-сополимер может содержать поли-(этиленоксидный) блок, поли(пропиленоксидный) блок или блок поли(этиленоксид-со-пропиленоксид) и
 40 алкиленоксидный блок на основе C₄-блока или аналога с более высоким числом углеродных атомов, такой как, например, 1,2-эпоксибутановый, 1,2-эпоксигексановый, 1,2-эпоксидодекановый или 1,2-эпоксигексадекановый блок. Другие примеры алкиленоксидных блоков могут включать эпоксидизированные альфа-олефины торговой марки Vikolox, включая C10-C30+ олефины, коммерчески
 45 доступные от фирмы Atofina.

Предпочтительные примеры подходящих блок-сополимеров, используемых в настоящем изобретении, включают амфифильные полиэфирные двухблочные сополимеры, такие как, например, поли-(этиленоксид)-блок-поли(бутиленоксид) (ПЭО-
 50 ПБО), или амфифильные полиэфирные трехблочные сополимеры, такие как, например, поли(этиленоксид)-блок-поли(бутиленоксид)-блок-поли(этиленоксид) (ПЭО-ПБО-ПЭО), имеющие молекулярную массу от 1000 до 50000.

Амфифильный полиэфирный блок-сополимер, используемый в настоящем

изобретении, может иметь среднечисленную молекулярную массу (M_n) от 1000 до 30000 для комбинации длин обоих блоков. Наиболее предпочтительно, молекулярная масса полиэфирного блок-сополимера находится в интервале от 3000 до 20000. Материалы-аналоги, производные от блок-сополимеров, в которых
5 несовместимый блок имеет очень низкий параметр растворимости (полимерные углеводороды), перед отверждением имеют микрофазное разделение. С другой стороны, полиэфирсодержащие блочные структуры настоящего изобретения могут либо микрофазно разделяться перед отверждением при предпочтительных
10 молекулярных массах, либо образовывать мицеллы, когда осуществляется процесс отверждения.

Композиция блок-сополимера может состоять из от 90% полиалкиленоксидного блока, совместимого с эпоксидной смолой, и 10% полиалкиленоксидного блока, несовместимого с эпоксидной смолой, до 10% полиалкиленоксидного блока,
15 совместимого с эпоксидной смолой, и 90% полиалкиленоксидного блока, несовместимого с эпоксидной смолой.

В конечном амфифильном полиэфирном блок-сополимере настоящего изобретения могут присутствовать небольшие количества гомополимеров каждого из
20 соответствующих блочных сегментов. Например, от 1 мас.% до 50 мас.%, предпочтительно, от 1 мас.% до 10 мас.% гомополимера, который является подобным или идентичным по структуре совместимому или несовместимому блоку, может быть введено в композицию настоящего изобретения, содержащую эпоксидную мономерную систему и амфифильный полиэфирный блок-сополимер.

Количество амфифильных полиэфирных блок-сополимеров, используемых в композиции эпоксидной смолы настоящего изобретения, зависит от ряда факторов, включая эквивалентный вес полимеров, а также желаемые свойства продуктов, выполненных из композиции. В общем случае количество амфифильных полиэфирных
25 блок-сополимеров, используемых в настоящем изобретении, может составлять от 0,1 до 30 мас.%, предпочтительно, от 0,5 до 15 мас.% и, наиболее предпочтительно, от 2 до 8 мас.%, по отношению к массе композиции смолы.

Амфифильные полиэфирные блок-сополимеры настоящего изобретения, предпочтительно, повышают ударную вязкость или сопротивление разрыву
35 эпоксидной смолы, предпочтительно, при низком содержании блок-сополимера (например, менее 10 мас.%) в композиции эпоксидной смолы. Обычно введение от 1 до 10 мас.% полиэфирного блок-сополимера в композицию эпоксидной смолы повышает ударную вязкость композиции в 1,5-2,5 раза по сравнению с контрольной.

Композиция эпоксидной смолы настоящего изобретения может содержать по
40 меньшей мере один или более амфифильных полиэфирных блок-сополимеров, смешанных с эпоксидной смолой. Кроме того, два или более различных амфифильных полиэфирных блок-сополимеров могут быть смешаны вместе с получением блок-сополимерного компонента настоящего изобретения, если один из блок-сополимеров
45 является полиэфирным блок-сополимером. Более одного блок-сополимера может быть объединено с получением дополнительного регулирования наноструктуры, т.е. формы и размера.

В дополнение к полиэфирному блок-сополимеру, используемому в настоящем
50 изобретении, другие амфифильные полиэфирные блок-сополимеры могут быть использованы в качестве вторичного блок-сополимерного компонента в композиции смолы настоящего изобретения. Примеры дополнительных амфифильных блок-сополимеров, иных, чем полиэфирные блок-сополимеры настоящего изобретения,

которые могут быть использованы при осуществлении настоящего изобретения, включают, например (но не ограничиваясь этим), поли(этиленоксид)-блок-поли(этилен-чередование-пропилен) (ПЭО-ПЭП), блок-сополимеры поли(изопренэтиленоксид) ((ПИ-блок-ПЭО)(PI-b-PEO)), блок-сополимеры поли(этиленпропилен-блок-этиленоксид) ((ПЭП-блок-ПЭО)(PEP-b-PEO)), блок-сополимеры поли-(бутадиен-блок-этиленоксид) ((ПБ-блок-ПЭО)(PB-b-PEO)), блок-сополимеры поли(изопрен-блок-этиленоксид-блок-изопрен) ((ПИ-блок-ПЭО-ПИ)(PI-b-PEO-PI)), блок-сополимеры поли(изопрен-блок-этиленоксид-блок-метилметакрилат)((ПИ-блок-ПЭО-ПММА)(PI-b-PEO-b-PMMA)) и их смеси. Обычно количество вторичного амфифильного блок-сополимера, используемого в композиции смолы, может составлять от 0,1 до 30 мас. %.

Полиэфирные блок-сополимеры настоящего изобретения создают однородно диспергированные и однородно соизмеримые наноразмерные структуры, которые, предпочтительно, образуются (собираются) в матрице жидкой смолы благодаря мицеллизации, вызванной балансом несовместимости одного блочного сегмента и совместимости другого блочного сегмента. Мицеллярные структуры сохраняются в отвержденном эпоксидном реактопласте или образуются в процессе отверждения с получением эпоксидных термореактивных материалов, показывающих улучшенную ударную вязкость, улучшенное сопротивление разрыву и улучшенную стойкость к ударным нагрузкам при поддержании T_g , модуля упругости и других свойств на том же уровне, как у немодифицированного эпоксидного реактопласта. Мицеллярная структура нанособранной смолы может быть, например, сферической, винтообразной и ячеистой. Мицеллярные структуры преимущественно получаются при низких (например, менее 5 мас. %) концентрациях блок-сополимеров, т.е. структурные характеристики не связаны друг с другом или упакованы в трехмерную решетку. При более высоких концентрациях самоагрегированные структуры могут образовывать сферические, цилиндрические или ламеллярные структурные характеристики, которые связаны друг с другом взаимодействиями решетки также на нанометрическом размерном уровне.

Предполагается, что повышение сопротивления разрыву имеет место, когда блок-сополимеры самоагрегируются в наноструктуру, такую как винтообразная, ячеистая или сферическая мицеллярная структура. Хотя не очень понятно, как прогнозировать, какая мицеллярная структура (если вообще существует) будет иметь место в различных смолах, предполагается, что некоторые из факторов, которые определяют самоагрегированную структуру, могут включать, например: (i) выбор мономеров в блок-сополимере, (ii) степень асимметрии в блок-сополимере, (iii) молекулярную массу блок-сополимера, (iv) композицию термореактивной смолы и (v) выбор отверждающего агента для смолы. По-видимому, наноструктура играет важную роль в создании ударной вязкости эпоксидного полимерного продукта настоящего изобретения.

В качестве иллюстрации одного варианта настоящего изобретения термореактивная смола, такая как эпоксидная смола, может быть смешана с полиэфирным блок-сополимером, например двухблочным сополимером поли(этиленоксид)-блок-поли(бутиленоксид) (ПЭО-ПБО), в котором ПБО представляет собой эпоксинесовместимый гидрофобный мягкий компонент двухблочного сополимера и ПЭО представляет собой эпоксисовместимый компонент двухблочного сополимера. Отверждающаяся композиция эпоксидной смолы, включающая двухблочный сополимер ПЭО-ПБО, повышает стойкость к ударным нагрузкам тела

отвержденной эпоксидной смолы.

Двухблочный сополимер ПЭО-ПБО обычно может быть указан химической формулой $(\text{ПЭО})_x-(\text{ПБО})_y$, в которой нижние индексы x и y представляют собой число мономерных звеньев полиэтиленоксида и полибутиленоксида в каждом блоке соответственно и являются положительными числами. Обычно x должен составлять от 15 до 85, и молекулярная масса структурной части $(\text{ПЭО})_x$ должна составлять от 750 до 100000. Нижний индекс y должен составлять от 15 до 85, и молекулярная масса, представленная структурной частью $(\text{ПБО})_y$, должна составлять от 1000 до 30000. Кроме того, единичный двухблочный сополимер ПЭО-ПБО может использоваться в отдельности, или более одного двухблочного сополимера ПЭО-ПБО могут быть объединены, чтобы также использоваться.

В одном варианте настоящего изобретения используется двухблочный сополимер ПЭО-ПБО, в котором двухблочный сополимер имеет от 20% ПЭО и 80% ПБО до 80% ПЭО и 20% ПБО, и имеет размеры блоков с молекулярными массами (M_n) ПБО 2000 или выше и молекулярной массой ПЭО 750 или выше, и создает различные самоагрегированные структуры. Например, настоящее изобретение включает двухблочный сополимер с длиной ПБО-блока от 2500 до 3900, который создает сферические мицеллы. Другой пример настоящего изобретения включает двухблочный сополимер с ПБО-сегментом длиной 6400, который создает винтообразные мицеллы. Еще одним примером настоящего изобретения является двухблочный сополимер с коротким ($M_n=750$) ПЭО-блочным сегментом, который создает агрегированную ячеистую структуру. Еще один пример настоящего изобретения включает смесь двухблочного сополимера ПЭО-ПБО с низкомолекулярным ПБО-гомополимером, которая создает сферическую мицеллу, где ПБО-гомополимер изолируется в мицелле без образования отдельной микрофазы; ПБО-гомополимер имеет макрофазное разделение при введении без присутствия двухблочного сополимера.

В общем случае амфифильные блок-сополимеры, используемые в настоящем изобретении, могут быть получены способом единственной последовательной полимеризации, в котором один мономер полимеризуется с получением начального блока с последующим простым введением мономера второго типа, который затем полимеризуется на конце первого блок-сополимера до завершения процесса полимеризации. Также можно получать блоки отдельно, получая первый блок и затем полимеризуя второй блок на конце первого блока на второй стадии синтеза. Различие в растворимости двух блочных фрагментов является достаточным для того, чтобы блок-сополимер мог использоваться для модификации ряда эпоксидных материалов. Блок-сополимеры могут быть получены анионной полимеризацией, усредненной металлами группы I, такими как натрий, калий или цезий. Полимеризация может быть проведена без или с использованием растворителя. Температура реакции полимеризации может быть, например, от 100 до 140°C при давлении от атмосферного до слегка выше атмосферного. Синтез блок-сополимера может быть проведен, как описано в работе Whitmarsh, R.H. In Nonionic Surfactants Polyoxyalkylene Block Copolymers; Nace, V.M., Ed.; Surfactant Science Series; Vol. 60; Marcel Dekker, N.Y., 1996; Chapter 1.

В предпочтительном варианте блочные сегменты блок-сополимеров получают полимеризацией с раскрытием кольца 1,2-эпоксисиланов.

Термореактивный материал определяется как образованный из полимерных цепей различной длины, связанных друг с другом ковалентными связями, так что образуется трехмерная сетка. Термореактивные эпоксидные материалы могут быть получены,

например, при взаимодействии термореактивной эпоксидной смолы с отвердителем, таким как отвердитель аминного типа.

Эпоксидные смолы, используемые в настоящем изобретении, включают широкий ряд эпоксидных соединений. Обычно эпоксидные соединения являются эпоксидными смолами, которые также называются полиэпоксидами. Полиэпоксидами, используемыми здесь, могут быть мономерные (например, диглицидиловый эфир бисфенола А, диглицидиловый эфир тетрабромбисфенола А, новолаксодержащие эпоксидные смолы и трис-эпоксидные смолы), высокомолекулярные улучшенные смолы (например, диглицидиловый эфир бисфенола А, улучшенный бисфенолом А) или полимеризованные ненасыщенные моноэпоксиды (например, глицидилакрилаты, глицидилметакрилат, аллилглицидиловый эфир и т.д.), гомополимеры или сополимеры. Наиболее желательно эпоксидные соединения содержат в среднем по меньшей мере одну боковую или концевую 1,2-эпоксигруппу (т.е. местную эпоксигруппу) на молекулу.

Примеры используемых полиэпоксидов включают полиглицидиловые эфиры как многоатомных спиртов, так и многоатомных фенолов, полиглицидиламины, полиглицидиламиды, полиглицидилимиды, полиглицидилгидантоины, полиглицидилтиоэфиры, эпоксидизированные жирные кислоты или высыхающие масла, эпоксидизированные полиолефины, сложные эфиры эпоксидизированных ненасыщенных кислот, эпоксидизированные ненасыщенные сложные полиэфиры и их смеси. Полиэпоксиды могут быть также получены взаимодействием диглицидиловых эфиров с изоцианатами с тем, чтобы получить олигомер с эпоксиокончанием, содержащий оксазолидоновую структуру, например продукты взаимодействия диглицидилового эфира бисфенола-А и МДИ.

Многочисленные полиэпоксиды, полученные из многоатомных фенолов, включают полиэпоксиды, которые рассматриваются, например, в патенте США № 4431782.

Полиэпоксиды могут быть получены из одно-, двух- и трехатомных фенолов и могут включать новолачные смолы. Полиэпоксиды могут включать эпоксидизированные циклоолефины, а также полимерные полиэпоксиды, которые являются полимерами и сополимерами глицидилакрилата, глицидилметакрилата и аллилглицидилового эфира. Подходящие полиэпоксиды рассматриваются в патентах США №№ 3804735, 3892819, 3948698, 4014771 и 4119609 и в справочнике Lee and Neville, Handbook of Epoxy Resins, Chapter 2, McGraw Hill, N.Y. (1967).

Хотя настоящее изобретение применимо к полиэпоксидам вообще, предпочтительными полиэпоксидами являются глицидиловые полиэфиры многоатомных спиртов или многоатомных фенолов, имеющие эпоксидный эквивалентный вес ((ЭЭВ)(EEW)) от 150 до 3000, предпочтительно, ЭЭВ от 170 до 2000. Указанные полиэпоксиды обычно получают при взаимодействии по меньшей мере двух молей эпигалогенгидрина или глицериндигалогенгидрина с одним молем многоатомного спирта или многоатомного фенола и достаточным количеством едкой щелочи в комбинации с галогенгидрином. Продукты характеризуются наличием более одной эпоксидной группы, т.е. 1,2-эпоксиэквивалентностью более единицы.

Полиэпоксидом, используемым в настоящем изобретении, также может быть циклоалифатический диенпроизводный эпоксид. Указанные полиэпоксиды могут отверждаться термически, катионно или фотоиницированием (например, УФ-инициированное отверждение). Имеются некоторые циклоалифатические эпоксиды, которые изготавливаются и поставляются фирмой The Dow Chemical Company, такие

как 3,4-эпоксидциклогексилметил-3,4-эпоксидциклогексилкарбоксилат, 1,2-эпокси-4-винилциклогексан, сложный эфир бис-(7-оксаби-цикло[4.1.0]гепт-3-илметилгександиовой кислоты, сложный 3,4-эпоксидциклогексанкарбоксилатметиловый эфир и их смеси.

Обычно количество полиэпоксида, используемое в настоящем изобретении, может находиться в интервале от 30 мас.% до 95 мас.%.

Компонентом отверждающего агента (также называемого отвердителем или сшивающим агентом), используемым в настоящем изобретении, может быть любое соединение, имеющее активную группу, взаимодействующую с эпоксигруппой эпоксидной смолы. Химия таких отверждающих агентов описывается в приведенных ранее изданиях по эпоксидным смолам. Отверждающий агент, используемый в настоящем изобретении, включает азотсодержащие соединения, такие как амины и их производные, кислородсодержащие соединения, такие как сложные полиэфирные с окончанием карбоновой кислоты, ангидриды, фенолоформальдегидные смолы, бромированные фенольные смолы, аминокформальдегидные смолы, фенол-, бисфенол А- и крезольноноволачные смолы, эпоксидные смолы с фенольным окончанием, серосодержащие соединения, такие как полисульфиды, полимеркаптаны, и каталитические отверждающие агенты, такие как третичные амины, кислоты Льюиса, основания Льюиса, и комбинации двух или более вышеуказанных отверждающих агентов.

Предпочтительные подходящие отверждающие агенты содержат (но не ограничиваясь этим) дицианодиамида ((DICY)(ДЦДА)), его производные и аддукты, такие как орто-толилбигуанид ((ОТВ) (ОТБ)), соединения, содержащие аминокгруппу, имидазолы и аддукты имидазолов, фенольные смолы, такие как бисфенол-А-содержащие, фенольноноволачные или крезольноноволачные фенольные смолы, смолы с карбоксильной функциональностью, такие как сложнополиэфирные и акриловые смолы, блокированные изоцианаты, ангидриды многоосновные карбоновые кислоты, такие как додекандиовая кислота, и другие.

Практически в настоящем изобретении могут использоваться, например, полиамины, дициандиамида, диаминодифенилсульфон и их изомеры, аминокбензоаты, ангидриды различных кислот, фенольноноволачные смолы и крезольноноволачные смолы, но настоящее изобретение не ограничивается использованием указанных соединений.

Обычно количество отверждающего агента, используемое в настоящем изобретении, может находиться в интервале от 1 до 70 мас.%.

Необязательным компонентом, используемым в настоящем изобретении, является катализатор отверждения, который может вводиться в композицию эпоксидной смолы. Примеры катализатора отверждения включают имидазольные производные, третичные амины, фосфиновые и фосфониевые соединения, иминиевые соединения и органические металлические соли. Предпочтительно, катализатор отверждения используется в количестве от 0 до 6 мас.ч. по отношению к общей массе отверждающейся композиции.

Отверждающаяся композиция эпоксидной смолы согласно настоящему изобретению может также содержать добавки, такие как наполнители, красители, пигменты, тиксотропные добавки, фотоинициаторы, скрытые катализаторы, ингибиторы, добавки для модификации отдельных свойств переработки и нанесения покрытия, такие как модификаторы текучести, ускорители, обезвоживающие добавки, поверхностно-активные вещества, промотеры адгезии, агенты регулирования

текучести, стабилизаторы, технологические добавки, пластификаторы, антипирены и любые другие вещества, которые требуются для получения, нанесения и обеспечения надлежащих характеристик порошкового покрытия. Количество необязательных добавок, используемых в композиции эпоксидной смолы, может составлять от 0 до 70 мас.% в зависимости от конечной рецептуры.

Наполнители, которые могут использоваться в настоящем изобретении, могут включать, например, волластонит, бариты, слюду, полевой шпат, тальк, карбонат кальция и пигменты, такие как диоксид титана, углеродная сажа, оксиды железа, оксид хрома, органические пигменты и красители.

При получении смеси или композиции настоящего изобретения компоненты смешиваются вместе известным в технике способом в условиях для образования отверждающейся композиции. Отверждающаяся композиция эпоксидной смолы настоящего изобретения может быть получена смешением всех компонентов композиции вместе в любом порядке.

Альтернативно, отверждающаяся композиция смолы настоящего изобретения может быть получена при получении первой композиции, содержащей компонент эпоксидной смолы и блок-сополимер, и второй композиции, например, содержащей компонент отверждающего агента.

Еще в одном варианте отверждающаяся композиция смолы настоящего изобретения может быть получена при получении первой композиции, содержащей компонент эпоксидной смолы, и второй композиции, например, содержащей блок-сополимер и компонент отверждающего агента. Все другие компоненты, используемые в получении композиции смолы, могут присутствовать в самой композиции, или часть их может присутствовать в первой композиции, а часть - во второй композиции. Первая композиция затем смешивается со второй композицией с образованием отверждающейся композиции смолы. Смесь отверждающейся композиции смолы затем отверждается с получением отвержденного материала эпоксидной смолы.

Альтернативный способ получения ударопрочной смолы настоящего изобретения включает введение модификатора ударной вязкости непосредственно в реактор модифицирования эпоксидной смолы в процессе стадии получения смолы. В данном варианте композиция настоящего изобретения включает, например, использование жидкой эпоксидной смолы, такой как диглицидиловый эфир бисфенола-А, многоатомного спирта, такого как бисфенол-А, и модификатора ударной вязкости, такого как двухблочный сополимер ЭО/БО.

Если переработка эпоксидной смолы включает стадию улучшения, модификатор ударной вязкости (сополимеры) может быть введен в реагенты перед реакцией улучшения. Сополимер может быть введен вначале способа, особенно когда смола является жидкостью, и может использоваться на протяжении всего способа улучшения для того, чтобы получить ТЭС. Указанная модифицированная ТЭС может использоваться в комбинации с другими материалами порошкового покрытия.

Еще другой альтернативный способ получения ударопрочной смолы настоящего изобретения включает введение модификатора ударной вязкости в отверждающий агент, используемый для отверждения эпоксидной смолы.

Модификатор ударной вязкости может использоваться в концентрациях от 0,5% мас./мас. до 10% мас./мас. по отношению к содержанию сухого вещества в отвержденной системе эпоксидной смолы, используемой в нанесении порошкового покрытия, предпочтительно, от 2 мас.%/мас. до 6 мас.%/мас. Концентрация

модификатора ударной вязкости в смоле может регулироваться для обеспечения желаемой концентрации в конечной рецептуре или может поддерживаться при высокой концентрации (маточная смесь) и корректироваться вниз немодифицированной смолой до желаемой конечной концентрации.

Композиция настоящего изобретения состоит из смесей твердой эпоксидной смолы, подходящей для получения порошковых покрытий, с модификатором ударной вязкости, которым может быть, например, блок-сополимер ЭО/БО или другой сополимер подобной структуры. Эпоксидная смола расплавляется, смешивается с модификатором ударной вязкости, повторно затвердевает и измельчается перед получением порошкового покрытия.

Отверждающаяся композиция эпоксидной смолы, содержащая полиэфирные блок-сополимеры настоящего изобретения, используется для получения композиции порошкового покрытия. Композиция порошкового покрытия затем используется для создания покрытия на различных подложках.

Композиция порошкового покрытия может быть нанесена на подложку любыми широко известными способами, такими как электростатическое напыление, псевдооживленный слой, электромагнитная щетка, облако порошка, или напылением порошка традиционным оборудованием напыления порошка на предварительно нагретую подложку с или без электромагнитной зарядки порошка (данный способ также известен как способ нанесения оплавлением), с получением изделия с покрытием.

Смесь эпоксидной смолы, отверждающего агента, блок-сополимера, катализатора отверждения и любых других модификаторов, присутствующих в композиции, может быть отверждена в соответствии с обычными способами, применяемыми промышленностью. Температура отверждения может находиться в интервале обычно от 10 до 200°C. Указанные способы включают отверждение при температуре окружающей среды (например, 20°C) и отверждение при повышенной температуре (например, от 100 до 200°C) с использованием источников тепловой энергии, излучения или комбинации источников энергии.

Как общеизвестно, время отверждения может варьироваться обычно от секунд до нескольких часов в зависимости от отверждающего агента и компонентов в композиции смолы. Обычно время отверждения может составлять, например, от 1 мин до 30 мин.

Отверждающаяся композиция может быть отверждена за одну стадию или множество стадий, или отверждающаяся композиция может быть постотверждена с использованием различных источников нагрева или энергии после начального цикла отверждения.

Последующие рабочие примеры приводятся для иллюстрации настоящего изобретения и не должны восприниматься как ограничивающие его объем. Если не указано иное, все части и процентные содержания приводятся по массе.

Некоторые из исходных материалов, используемых в примерах, являются следующими:

«Модифицированная смола» представляет собой твердую эпоксидную смолу, которая была модифицирована блок-сополимерным модификатором ударной вязкости настоящего изобретения.

D.E.R.* 662E представляет собой твердую эпоксидную смолу, имеющую ЭЭВ 550 и коммерчески доступную от фирмы The Dow Chemical Company.

D.E.R.* 664UE представляет собой твердую эпоксидную смолу, имеющую ЭЭВ 900 и

коммерчески доступную от фирмы The Dow Chemical Company.

ДСДА (DICU) означает дицианодиамида и используется в качестве отверждающего агента.

Amicure CG 1200 представляет собой ДСДА отверждающий агент, коммерчески доступный от фирмы Air Products.

EPICURE 101 представляет собой имидазольный аддукт, коммерчески доступный от фирмы Resolution Performance Polymers, и используется в качестве ускорителя.

Resinflow P67 представляет собой акриловую добавку, улучшающую текучесть, коммерчески доступную от фирмы Estron.

NYAD #325 представляет собой наполнитель волластонит № 325, коммерчески доступный от фирмы NYCO.

Cab-O-Sil M5 представляет собой коллоидальный диоксид кремния, коммерчески доступный от фирмы Cabot, и используется в качестве флюидизирующей добавки.

ПЭО-ПБО («РЕО-РВО») обозначает двухблочный сополимер поли(этиленоксид)-блок-поли(бутиленоксид).

ПЭО-ПБО-ПЭО («РЕО-РВО-РЕО») обозначает трехблочный сополимер поли(этиленоксид)-поли(бутиленоксид)-поли(этиленоксид).

Подготовительный пример А

Получение трехблочного сополимера ПЭО-ПБО-ПЭО

Основная методика, использованная для получения трехблочного сополимера ПЭО-ПБО-ПЭО, основана на примере 1 патента США № 5600019. Изменения данной методики описаны ниже. Конечный трехблочный продукт ПЭО-ПБО-ПЭО содержит следующие мольные соотношения инициатор/мономер:

1 моль пропиленгликоля/56 моль бутиленоксида/62 моль этиленоксида.

Часть А: Получение катализированного инициатора

Вместо DOWANOL DM используют пропиленгликоль. Кроме того, используют водный раствор КОН (46 мас.% сухого вещества). КОН вводят в реактор в количестве для получения конечной концентрации катализатора 9 мас.%. Из реакционного продукта воду не удаляют.

Часть В: Получение бутиленоксидного полимера

Бутиленоксид вводят в две загрузки. Количество бутиленоксида регулирую так, что промежуточный бутиленоксидный блок имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) приблизительно 1000. Когда варка завершается, дополнительное количество водного раствора КОН (46 мас.%) вводят в реактор, так что конечная концентрация катализатора составляет приблизительно 1 мас.%. Воду удаляют из реакционного продукта в вакууме, затем дополнительное количество бутиленоксида вводят в реактор с получением конечного бутиленоксидного полимера. Конечный бутиленоксидный полимер имеет среднечисленную молекулярную массу приблизительно 3500.

Часть С: Получение конечного трехблочного сополимера

ПЭО-ПБО-ПЭО

Для того чтобы получить жидкий продукт, смесь этиленоксида и бутиленоксида (80/20 мас.%) вводят в бутиленоксид, полученный в части В выше. Введение небольшого количества бутиленоксида на данной стадии помогает разрушить тенденцию ПЭО к кристаллизации и образованию твердого вещества. Количество вводимой смеси регулируется так, что конечный трехблочный сополимер имеет среднечисленную молекулярную массу приблизительно 6800 г/моль. Конечную реакционную смесь охлаждают до 60°C и затем нейтрализуют слоем силиката магния с

получением конечного трехблочного сополимера ПЭО-ПБО-ПЭО.

Пример 1 и сравнительный пример А

Часть А: Получение ударопрочной смолы

Образец 930 г чешуйчатой твердой эпоксидной смолы DER 664UE загружают в 2 л реактор и нагревают при 180°C до полного расплавления твердой эпоксидной смолы (до жидкости).

К расплавленной смоле добавляют 70,2 г трехблочного сополимера ПЭО-ПБО-ПЭО, полученного как описано в подготовительном примере А выше, и перемешивают в течение 15 мин.

Полученный расплавленный материал выливают в противень из алюминиевой фольги и позволяют охладиться до температуры окружающей среды (25°C). Расплавленный материал затвердевает при температуре окружающей среды. Затем твердый материал измельчают до 1/4 дюйм (6 мм) чешуйчатых частиц в дробилке, и измельченные частицы добавляют к другим ингредиентам рецептуры, указанным в таблице 1.

Таблица 1		
Композиция порошкового покрытия	Пример 1 (ударопрочная система) (г)	Сравнительный пример А (контрольный) (г)
Компоненты		
Модифицированная смола	804,5	0
Эпоксидная смола D.E.R. 662E	132,1	152,2
Эпоксидная смола D.E.R. 662UE	0	862,5
ДЦДА Amicure CG 1200	12,9	15,7
EPICURE P101	10,4	12,0
Resinflow P67	6,5	7,5
NYAD #325	390,1	450,2
Cab-O-Sil M5 ⁽¹⁾	6,5	6,5
Свойства		
Трещины на покрытом бруске	0 трещин	15 трещин
T _g (°C)	117,24	116,61
⁽¹⁾ Постдобавленный к порошковым покрытиям		

Часть В

Получение порошкового покрытия

Рецептуры, представленные в таблице 1 выше, взвешивают на полуаналитическом уровне и смешивают в смесителе высокой интенсивности PRIZM PILOT 3 в течение 30 с при скорости 2300 об/мин.

Смешанный материал затем экструдировать с помощью 24 мм экструдера PRIZM с использованием температуры 35°C в зоне питания экструдера, 70°C - в средней зоне экструдера и 90°C - в головке экструдера при 400 об/мин. Экструдированный материал пропускают через охлаждающий валок и затем пропускают через дробилку, измельчающую охлажденный материал до чешуек. Дробленые чешуйки затем подают в мельницу Hosakawa Micropul ACM-2 и измельчают в порошок со средним размером частиц приблизительно 43 мкм.

Часть С

Нанесение порошкового покрытия

Бруски из холоднокатаной стали размером 1 дюйм × 6 дюйм × 5/8 дюйм (2,5×15,0×1,6 см) получают дробеструйной обработкой стальной дробью до белой металлической поверхности с закрепляющим профилем 2,5-4,5 мил.

Бруски предварительно нагревают при 250°C в течение 30 мин в конвекционной печи. Бруски затем вынимают из печи и сразу погружают в псевдоожоженный слой, содержащий порошковое покрытие, полученное в части В выше. Время погружения регулируют с созданием покрытия на брусках, где толщина покрытия находится в интервале 14-16 мил. Покрытые бруски затем снова устанавливают в печь при 250°C. После 2 мин нахождения в печи бруски удаляют, позволяют охладиться вне печи при температуре окружающей среды в течение 2 мин и погружают во вращающуюся водяную ванну также при температуре окружающей среды до охлаждения.

Часть D

Методика испытаний и результаты

Ударную вязкость покрытий на покрытых брусках, полученных в части С выше, определяют с использованием устройства 4-точечного прогиба, как описано в стандарте NACE RP0394-2002, часть Н4.3. Однако метод, описанный в стандарте NACE RP0394-2002, часть Н4.3, был слегка модифицирован, что включает прогиб брусков с фиксированной деформацией 1,5 дюйм и подсчет числа трещин на каждом бруске вместо прогибания брусков до точки, когда появляется первая трещина, и измерения угла прогиба. Кроме того, испытание проводится при -38°C вместо -30°C с выделением различия характеристик между ударопрочным материалом и контрольным.

Как представлено в таблице 1 выше, ударопрочная рецептура покрытия на бруске (пример 1, настоящее изобретение) имеет 0 трещин на брусок, тогда как неударопрочная рецептура покрытия на бруске (сравнительный пример А, контрольный) имеет в среднем 15 трещин на брусок и сильное отслаивание.

Температуру стеклования отвержденных покрытий определяют с использованием прибора TA Instruments DSC Q100. Температуру повышают от 30 до 150°C с линейной скоростью 10°C/мин и определяют T_g , принимая во внимание точку изгиба кривой температуры стеклования. Ударопрочное покрытие (пример 1) имеет T_g 117,24°C, и контрольное покрытие (сравнительный пример А) имеет T_g 116,61°C, как представлено в таблице 1 выше.

Полученная высокая эластичность вместе с практически неизменяемым значением T_g , как показано примерами в таблице 1 выше, показывают, что смола настоящего изобретения (пример 1) действительно является ударопрочной, а не просто пластифицированной.

Формула изобретения

1. Твердая смоляная композиция для применения в порошковых композициях для покрытия и для получения термореактивной смолы для ударопрочного порошкового покрытия, содержащая:

(а) эпоксидную смолу и

(б) амфифильный блок-сополимер, содержащий по меньшей мере один блочный сегмент, совместимый с эпоксидной смолой, и по меньшей мере один блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой; причем несовместимый блочный сегмент содержит по меньшей мере одну полиэфирную структуру, при условии, что полиэфирная структура в указанном несовместимом блочном сегменте содержит по меньшей мере одно или более звеньев алкиленоксидного мономера, имеющего по меньшей мере четыре атома углерода; где совместимый блочный сегмент содержит по меньшей мере одну полиэфирную структуру; причем конечная композиция смолы находится в твердой форме.

2. Композиция по п.1, дополнительно включающая (с) отверждающий агент.

3. Композиция по п.2, в которой амфифильный блок-сополимер представляет собой амфифильный полиэфирный блок-сополимер, содержащий по меньшей мере один блочный сегмент, совместимый с эпоксидной смолой, и по меньшей мере один
5 блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой; где совместимый блочный сегмент содержит по меньшей мере одну полиэфирную структуру.

4. Композиция по п.2, в которой отверждающим агентом является азотсодержащее соединение.

10 5. Композиция по п.2, в которой отверждающий агент выбран из группы, состоящей из дицианодиамида ((ДЦДА) (DICY)), его производного и аддуктов, таких как орто-толилбигуанид ((ОТВ) (OTB)), соединений, содержащих аминокгруппу, имидазолов и аддуктов имидазолов, фенолоформальдегидных смол, аминоформальдегидных смол, фенол-, бисфенол-А- и крезолноволаков, эпоксидных
15 смол с фенольным окончанием, многоосновных карбоновых кислот, таких как додекандиовая кислота, и смол с карбоксильной функциональностью, таких как сложные полиэфирные и акриловые смолы, блокированных изоцианатов, ангидридов и агентов каталитического отверждения, таких как третичные амины, кислоты
20 Льюиса, основания Льюиса и их комбинаций.

6. Композиция по п.4, дополнительно включающая (d) модификатор текучести.

7. Композиция по п.1 или 2, в которой амфифильный полиэфирный блок-сополимер выбран из группы, состоящей из двухблочной структуры, линейной трехблочной структуры, линейной тетраблочной структуры, более высокого порядка
25 многоблочной структуры, разветвленной блочной структуры или звездчатой блочной структуры.

8. Композиция по п.1 или 2, в которой совместимый блочный сегмент содержит полиэтиленоксидный блок, полипропиленоксидный блок или поли(этиленоксид-со-
30 пропиленоксидный) блок, и несовместимый блочный сегмент содержит полибутиленоксидный блок, полигексиленоксидный блок или полидодециленоксидный блок.

9. Композиция по п.1 или 2, в которой по меньшей мере один из совместимых сегментов амфифильного блок-сополимера представляет собой поли(этиленоксид), и
35 по меньшей мере один из несовместимых сегментов амфифильного блок-сополимера представляет собой поли(бутиленоксид).

10. Композиция по п.1 или 2, в которой амфифильный блок-сополимер представляет собой поли(этиленоксид)-поли(бутиленоксид) или поли(этиленоксид)-
40 поли(бутиленоксид)-поли(этиленоксид).

11. Композиция по п.1 или 2, в которой амфифильный блок-сополимер имеет молекулярную массу от 1000 до 50000.

12. Композиция по п.1 или 2, в которой отношение совместимых сегментов амфифильного блок-сополимера к несовместимым сегментам амфифильного блок-
45 сополимера составляет от 10:1 до 1:10.

13. Композиция по п.1 или 2, в которой амфифильный блок-сополимер присутствует в количестве от 0,1 до 30 мас.% по отношению к массе композиции.

14. Композиция по п.1 или 2, в которой эпоксидная смола выбрана из группы, состоящей из полиглицидиловых эфиров многоатомных спиртов, полиглицидиловых
50 эфиров многоатомных фенолов, полиглицидиламинов, полиглицидиламинов, полиглицидилмидов, полиглицидилгидантоинов, полиглицидилтиоэфиров, эпоксицизированных жирных кислот или высыхающих масел, эпоксицизированных

полиолефинов, эпоксидизированных диненасыщенных сложных эфиров, эпоксидизированных ненасыщенных сложных полиэфиров, эпоксиизоцианатных смол, содержащих оксазолидоновые группы, и их смесей.

15. Композиция по п.1 или 2, в которой эпоксидной смолой является глицидиловый полиэфир многоатомного спирта или глицидиловый полиэфир многоатомного фенола.

16. Композиция по п.1 или 2, в которой эпоксидная смола выбрана из группы, состоящей из 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексилкарбоксилата, 1,2-эпокси-4-винилциклогексана, сложного эфира бис-(7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметилгександиовой кислоты, сложного 3,4-эпоксициклогексанкарбоксилатметилового эфира и их смесей.

17. Композиция по п.1, включающая гомополимер идентичного состава с эпоксинесовместимым блочным сегментом.

18. Композиция по п.1, включающая гомополимер идентичного состава с эпоксисовместимым блочным сегментом.

19. Композиция по п.1 или 2, в которой эпоксидная смола имеет эпоксидный эквивалентный вес от 150 до 3000.

20. Композиция по п.2, дополнительно включающая катализатор отверждения.

21. Композиция по п.20, в которой катализатор отверждения выбран из группы, состоящей из имидазольных производных, третичных аминов, фосфиновых и фосфониевых соединений, иминиевых соединений, органических металлических солей и их смесей.

22. Способ получения твердой смоляной композиции для получения термореактивной смолы для ударопрочного порошкового покрытия, включающий смешение:

(а) эпоксидной смолы и

(б) амфифильного блок-сополимера, содержащего по меньшей мере один блочный сегмент, совместимый с эпоксидной смолой, и по меньшей мере один блочный сегмент, несовместимый с эпоксидной смолой; где несовместимый блочный сегмент содержит по меньшей мере одну полиэфирную структуру, при условии, что полиэфирная структура указанного несовместимого блочного сегмента содержит по меньшей мере одно или более звеньев алкиленоксидного мономера, имеющего по меньшей мере четыре атома углерода; где совместимый блочный сегмент содержит по меньшей мере одну полиэфирную структуру; причем конечная смоляная композиция находится в твердой форме.

23. Способ по п.22, включающий дополнительное смешение (с) отверждающего агента с компонентами (а) и (б).

24. Способ получения подложки с покрытием, включающий:

(I) контактирование подложки с композицией по п.3; и

(II) нагревание композиции при температуре, достаточной для отверждения композиции.

25. Изделие с покрытием, полученное способом по п.24.

26. Композиция по п.1 или 2, в которой эпоксидной смолой является твердая эпоксидная смола.



ФИГ. 1



(Прототип)
ФИГ. А