

(19)



(10) **LT 3310 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3310**

(51) Int.Cl.⁵: **C03C 25/02**

(21) Paraiškos numeris: **IP529**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 05 06**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 11 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 06 26**

(60) SU duomenys: **PCT/EP 89/01382, 1989 11 17 SU 4895671, 1991 05 31**

(31,32,33) Prioritetas: **38 40 644.6, 1988 12 02, DE**

(72) Išradėjas:
Stephan Schunck, DE

(73) Patent savininkas:
BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft, Max-Winkelmann-Strasse 80, DE-4400 Muenster, DE

(74) Patentinis patikėtinis:
Liudmila Gerasimovič, 9, J. Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Skysta, spinduliavimu sukietinama kompozicija stiklo paviršiui padengti, padengimo būdas bei optinio stiklo pluoštas

(57) Referatas:

Šio išradimo objektas yra kieta, spinduliavimu sukietinta dangų kompozicija, kurioje yra:

A) nuo 56 iki 89 masės % mažiausiai vieno nesotaus dietileninio poliuretano, kuriame gali būti karbamido grupės,

B) nuo 10 iki 30 masės % mažiausiai vieno nesotaus etileninio monomero,

C) nuo 0,5 iki 8 masės % mažiausiai vieno fotoiniciatoriaus,

D) nuo 0,05 iki 6 masės % N-β-aminoetil-γ-aminopropiltrimetoksisilano, γ-aminopropiltrimetoksisilano, N-metil-γ-aminopropiltrimetoksisilano arba modifikuoto triaminu propiltrimetoksisilano; komponentų nuo A iki D suma kiekvienu atveju yra 100%, ir visi masės % skaičiuojami nuo visos kompozicijos masės.

Šios kompozicijos naudojamos stiklo, ypač optinio stiklo pluošto, paviršiams padengti. Jos duoda gerai sukibusias dangas, taip pat net absorbuojantis drėgmei.

Šio išradimo objektas yra skysta, spinduliavimu sukietinama kompozicija, skirta stiklo paviršiui padengti, kurioje yra:

- 5 A) nuo 56 iki 89 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vienas nesotus dietileninis poliuretanai, kuriame gali būti karbamido grupės;
- 10 B) nuo 10 iki 30 % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vienas nesotus etileninis monomeras;
- C) nuo 0,5 iki 8 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vienas fotoiniciatorius;
- 15 ir
- D) nuo 0,05 iki 6 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) vienas alkoksisilanas; komponentų nuo A iki D suma visais atvejais yra 100 %.
- 20 Be to, šio išradimo tikslas yra ir paviršių bei stiklo, ypač optinio stiklo pluošto, padengimo būdas, panaudojant šią padengimo masę, sukietinamą spinduliavimu.
- 25 Optinio stiklo pluoštai, kaip šviesai laidūs pluoštai, turi vis didėjančią reikšmę komunikacijose. Panaudojant juos šiems tikslams, yra ypatingai svarbu apsaugoti stiklo paviršių nuo drėgmės poveikio ir susidėvėjimo. Todėl jau gaminant stiklo pluoštą, jis yra dengiamas
- 30 apsauginiu sluoksniu.
- Pavyzdžiui, iš EP-B-114982 žinomas stiklo pluošto padengimas pirmiausia elastiniu, nelabai kietu ir klampiu apsauginiu sluoksniu (gruntavimas), paskui
- 35 spinduliavimu sukietinta lako danga, kuri yra kietesnė ir klampesnė. Dvisluoksnė struktūra turi gerai apsaugoti stiklo pluoštą nuo mechaninių apkrovų ir nuo

žemų temperatūrų. Kaip lako dangą, EP-B-114982 buvo panaudotos spinduliavimu sukietinamos kompozicijos poliuretano su galinėmis dietileninėmis grupėmis pagrindu, t.y. bis-fenolio diglicidilesterio nesotus dietileninis esteris ir nesotus monoetileninis monomeras; homopolimero, gauto iš šio monomero stiklėjimo temperatūra yra didesnė už 55°C.

Tokio tipo stiklo pluošto dangos turi vieną svarbų trūkumą - jų sukibimas su stiklo paviršiumi yra blogas. Šis sukibimas dar labiau pablogėja, sugėrus drėgmę, o kartais ir visai išnyksta. Padengimo masės blogo sukibimo su stiklo paviršiumi priežastys yra žinomos. Sukibimui pagerinti į padengimo masę, kaip rišiklis, dažnai pridedami organosilanai. Pvz., iš EP-B-33043 žinoma, kad į spinduliavimu sukietinamus padengimo sąstatus, pagamintus iš vinilmonomerų ir reaktingų polimerų (ne poliuretanų), pridedama organosilanų; šio išradimo vinilmonomerai arba polimerai turėjo tiirano ciklą. Tinkamų junginių pavyzdžiui gali būti γ -aminopropiltriethoxysilanas, N, β -aminoetil- γ -aminopropiltrimetoksisilanas ir γ -glicidiloksi- γ -aminopropiltrimetoksisilanas. Drėgmės poveikis į stiklo pluošto dangos sukibimą šiame darbe nebuvo nagrinėjamas.

Taip pat iš JP-PS-45138/85, 1985.10.08 (atitinkamai JP-OS-42244/80, 1980.03.25) žinoma, kad organosilanai gali būti naudojami kaip rišikliai spinduliavimu sukietinamuose stiklo padengimo sąstatuose. Plėvelę sudarančia medžiaga naudojami polimerai su azido grupėmis. Tinkamais silanais gali būti γ -metakriloksi- γ -aminopropiltrimetoksisilanas, γ -aminopropiltrimetoksisilanas ir γ -glicidiloksi- γ -aminopropiltrimetoksisilanas. Svarbus išradimo JP-PS 45138 punktas yra tai, kad kietėjimo greičiui padidinti į polimerą įvedamos azidinės grupės. Drėgmės įtaka į dangos sukibimą su stiklo pluoštu nenagrinėjama ir šiame darbe.

Pagaliau, iš EP-A-149741 žinoma, kad skysti, spinduliavimu sukietinami sąstatai stiklo pluoštui padengti, be nesočių polietileninių polimerų, turi nuo 0,5 iki 5% (skaičiuojant nuo visos sąstato masės) polialkoksasilanų. Tinkami yra tokie polialkoksasilanai, kurie turi organinį pakaitalą, kuriame yra aktyvus amino- arba merkaptogrupės vandenilis, kuris Michaelio prijungimo reakcijoje gali reaguoti su nesočiais etileniniais junginiais. Tokiu tinkamu silanu gali būti, pvz., γ -merkaptopropiltrimetoksisilanas. Pagal EP-A-149741, tik panaudojant tokius silanus, galima pagerinti sukibimą, esant drėgmei. Priešingai, pagal EP-A-149741, kai sugerama drėgmė, paprastai naudojami rišikliai, pvz., γ -aminopropiltrioksisilanas ir N- β -(N-vinilbenzilaminopropil)trimetoksisilanas sukibimo nepagerina.

Šio išradimo tikslas buvo sukurti spinduliavimu sukietinamą padengimo masę stiklo paviršiams, ypač optinio stiklo pluoštui padengti; ši masė turi būti tokia, kad gautų dangų, absorbavusių drėgmę, sukibimas visai nesumažėtų, arba labai mažai sumažėtų, palyginus su tik ką pagamintomis dangomis.

Išradimo tikslas realizuojamas, panaudojant skystą, spinduliavimu sukietinamą padengimo masę, skirtą stiklo paviršiui padengti, kurioje yra:

A) nuo 56 iki 89 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vieno nesotaus etileninio poliuretano, kuriame gali būti karbamido grupės;

B) nuo 10 iki 30 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vieno nesotaus etileninio monomero;

C) nuo 0,5 iki 8 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vieno fotoiniciatoriaus; ir

5 D) nuo 0,05 iki 6 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) vieno alkoksisilano; komponentių nuo A iki D suma atveju yra 100 %.

10 Padengimo masė skiriasi tuo, kad kaip D komponentė yra N-β-aminoetil-γ-aminopropiltrimetoksisilanas, arba γ-aminopropiltrimetoksisilanas, arba N-metil-γ-aminopropiltrimetoksisilanas, arba modifikuotas triaminu propiltrimetoksisilanas.

15 Kadangi iš silicio organinių junginių klasės yra žinoma daug rišiklių, stebėtina, kad, naudojant N-β-aminoetil-γ-aminopropiltrimetoksisilaną, γ-aminopropiltrimetoksisilaną, N-metil-γ-aminopropiltrimetoksisilaną ir triaminu modifikuotą propiltrimetoksisilanas (pvz. rišiklį DYNASYLAN®, "TRIAMO" tipas, Dynamit-Nobel Chemie
20 komercinis produktas), dangos, pagamintos nesočių poliuretanų pagrindu, sukibimas su stiklo paviršiumi, absorbuojantis drėgmei, visai nepablogėja, arba visai nedaug pablogėja, tuo tarpu kai, naudojant kitus žinomus rišiklius, kaip pvz. γ-glicidiloksi-propiltri-
25 metoksisilaną ir N-β-(N-vinilbenzilamino)etil-γ-amino-propiltrimetoksisilano hidrochloridą, absorbuojantis drėgmei, sukibimas žymiai pablogėja. Žemiau bus smulkiai aprašyta šiame išradime siūloma padengimo masė.

30 Nesotūs dietileniniai poliuretanai (A), naudojami kaip plevelę sudarančios medžiagos, gali būti gauti, reaguojant di- arba poliizocianatui su grandinės ilgintojais, paimtais iš diolių/poliolių ir/arba
35 diaminų/poliaminų klasių, arba ditiolių/politiolių ir/arba alkanolaminų klasių, kur laisvos izocianato grupės reaguoja su mažiausiai vienu

hidroksialkilakrilatu, arba kitos nesočios karboninės rūgšties hidroksialkilesteriu.

Grandinės ilgintojo, nesočios etileninės karboksilinės rūgšties esterio, kiekis pasirinktas taip, kad:

1) NCO-grupių santykis su ilgintojo reakingomis grupėmis (hidroksilo-, amino- arba merkpto- grupėmis) būtų tarp 3:1 ir 1:2, geriausia 2:1,

10

2) nesočios etileninės rūgšties hidroksialkilesterio OH-grupių ir prepolimerų, gautų iš izocianato ir grandinės ilgintojo, dar laisvų izocianato grupių santykis būtų stochiometrinis.

15

Be to, yra galima gauti poliuretana (A) tokiu būdu, kur iš pradžių dalis di- arba poliizocianato grupių reaguoja su mažiausiai vienu nesočios etileninės karboninės rūgšties esteriu, o likusi izocianato grupių dalis po to reaguoja su grandinės ilgintoju. Ir šiuo atveju grandinės ilgintojo, izocianato ir hidroksialkilesterio kiekiai parenkami taip, kad NCO grupių ir grandinės ilgintojo reakingų grupių santykis būtų tarp 3:1 ir 1:2, geriausia 2:1, o likusių NCO grupių ir hidroksialkilesterio OH grupių santykis būtų 1:1. Savaime suprantama, kad galimos ir visokios abiejų procesų panašios tarpinės formos. Pavyzdžiui, diizocianato izocianato grupių dalis gali iš pradžių sureaguoti su dioliu, o po to kita izocianato grupių dalis gali reaguoti su nesočios etileninės karboninės rūgšties hidroksialkilesteriu ir galiausiai likusios izocianato grupės gali reaguoti su diaminu. Tokie skirtingi poliuretano gavimo būdai yra žinomi (plg. pvz. EP-A-204161) ir todėl nereikia jų aprašinėti.

35

Poliuretanei (A) gauti tinka aromatiniai, alifatiniai, cikloalifatiniai di- ir poliizocianatai, pvz. 2,4-,

2,6-toluilenizocianatai ir jų mišiniai, 4,4'-difenilmetandiizocianatas, m-fenilen-, p-fenilen-, 4,4'-difenil-, 1,5-naftalin-, 1,4-naftalin-, 4,4'-toluidin-, ksililendiizocianatai, o taip pat ir pakeisti
5 aromatiniai junginiai, tokie kaip dianizidinizocianatai, 4,4'-difenileterio diizocianatai arba chlor-difenilendiizocianatai, ir aromatiniai izocianatai su didesniu funkcinų grupių skaičiumi, tokie kaip pvz., 1,3,5-triizocianatbenzolas, 4,4',4''-triizocianatfenilmetanas, 2,4,6-triizocianattoluolas ir 4,4'-difenil-
10 dimetilmetan-2,2',5,5'-tetraizocianatas; cikloalifatiniai izocianatai, pvz., 1,3-ciklopentan-, 1,4-cikloheksan-, 1,2-cikloheksan-, 4,4'-metilen-bis-(cikloheksilizocianatas) ir izoforondiizocianatas;
15 alifatiniai izocianatai, kaip pvz., trimetilen-, tetrametilen-, pentametilen-, heksametilen-, trimetilheksametilen-1,6-diizocianatai ir tris-heksametilentriizocianatas, o taip pat ir diizocianatai, gauti iš dimerinių riebalinių rūgščių, aprašyti EP-A-204161, 4
20 stulpelis, 42-49 eilutės.

Geriausia naudoti 2,4- ir 2,6-toluilendiizocianatus, 4,4'-difenilmetandiizocianatą, heksametilendiizocianatą, izoforondiizocianatą ir 4,4'-metilen-bis-(cikliheksilizocianatą).
25

Tinkamais di- ir polioliais gali būti pvz., etilenglikolis, propilenglikolis-1,2 ir 1,3, butandiolis, pentandiolis, neopentilglikolis, heksandiolis, 2-
30 metilpentandiolis-1,5, 2-etilbutandiolis-1,4, dimetilolcikloheksanas, glicerinas, trimetiloletanas, trimetilolpropanas ir trimetilolbutanas, eritritas, mezoeritritas, arabitas, adonitas, ksilitas, manitas, sorbitas, dulcitas, heksantriolis, (poli)-pentaeritrtolis; monoeteriai su tolimomis OH-grupėmis, kaip
35 pvz. dietilenglikolis, dipropilenglikolis, o taip pat ir polieteriai, minėtų poliolių ir alkilenoksidų

aduktai. Alkilenoksidų, tinkamų tokių aduktų gavimui, pavyzdžiais gali būti etileno oksidas, propileno oksidas, butileno oksidas ir stirolo oksidas. Šie poliaduktai yra vadinami polieteriais, turinčiais galines hidroksilo grupes. Jie gali būti linijiniai arba šakoti. Tokių polieterių pavyzdžiais gali būti polioksietilenglikolis, kurio molekulinis svoris yra nuo 200 iki 4000, polioksiampilenglikolis, kurio molekulinis svoris yra nuo 200 iki 4000, polioksitetrametilenglikolis, polioksiheksamilenglikolis, polioksinonamilenglikolis, polioksidekametilenglikolis, polioksidodekametilenglikolis, ir jų mišiniai. Taip pat gali būti taikomi ir kitų tipų polioksialkilenglikoliai. Tinkami taip pat yra ir polieterių polioliai, kurie gaunami iš tokių poliolių kaip etilenglikolis, dietilenglikolis, trietilenglikolis, 1,4-butandiolis, 1,3-butandiolis, 1,6-heksandiolis ir jų mišiniai, glicerintrimetiloletanais, trimetilolpropanais, 1,2,6-heksantriolis, dipentaeritritas, tripentaeritritas, polipentaeritritas, metilgliukozidai ir sacharozė su alkileno oksidais, tokiais kaip etileno oksidas, propileno oksidas arba mišiniai.

Tinkamų polieterinių diolių pavyzdžiais gali būti taip pat ir tetrahidrofurano arba butileno oksido polimerizacijos produktai. Galima taip pat naudoti ir poliesterių poliolių, geriau poliesterių diolių, pvz., gautus sąveikojant jau minėtiems dioliams su dikarboninėmis rūgštimis, tokiomis kaip pvz. ftalio rūgštis, izoftalio rūgštis, heksahidroftalio rūgštis, adipino rūgštis, azelaino, sebacino, maleino, glutaro, tetrachlorftalio ir heksachlorheptandikarboninė rūgštys. Vietoj šių rūgščių gali būti naudojami ir jų anhidridai, jeigu tokie egzistuoja.

Tinkami yra taip pat ir polikaprolaktondioliai ir -trioliai. Tokie produktai gaunami pvz., veikiant ε-

kaprolaktonus dioliu. Jie aprašyti US-PS patente Nr.3169945.

Polilaktonpolioliai, gaunami minėtoje reakcijoje, skiriasi tuo, kad grandinės gale turi hidroksilo grupę ir pasikartojančias poliesterio, gauto iš laktono, grupes. Šios grupės gali būti atvaizduojamos formule



kurioje n geriausiai yra nuo 4 iki 6, o pakaitas R yra vandenilis, alkilas, cikloalkilas arba alkoksilas. Pakaitas negali turėti daugiau negu 12 anglies atomų, ir pakaito laktono žiede bendras anglies atomų skaičius turi neviršyti 12.

Laktonas, naudojamas kaip pradinė medžiaga, gali būti bet koks laktonas, arba laktonų kombinacija; jo žiede turi būti mažiausiai 6 anglies atomai, pavyzdžiui nuo 6 iki 8, ir mažiausiai du vandenilio atomai prie anglies atomo, sujungto su deguonimi, turi būti pakeisti. Laktonas, naudojamas kaip pradinė medžiaga, gali būti atvaizduotas formule:



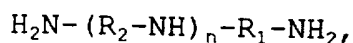
kurioje n ir R yra tokie, kaip nurodyta aukščiau. Išradime panaudoti laktonai poliesterio dioliui gauti yra kaprolaktonai, kuriuose n=4. Tarp tinkamiausių laktonų yra pakeistas ε-kaprolaktonas, kuriame n=4, o visi pakaitai R yra vandeniliai. Šis laktonas yra ypač tinkamas, nes jis gaminamas dideliais kiekiais, ir duoda dangas, turinčias geras savybes. Be to, gali būti naudojami ir kiti tiek atskiri laktonai, tiek ir jų kombinacijos.

Alifatiniais dioliais, tinkančiais reakcijai su laktonu, yra jau minėti, aprašant reakciją su karbonine rūgštimi, dioliai.

5

Tinkamų aminų pavyzdžiais gali būti etilendiaminas, tetra-, penta-, hekso-, hepta-, nona-, deka- ir dodekametilendiaminai, 2,2,4- arba 2,4,4-trimetilheksa-
 10 metilendiaminai, propilendiaminas, polieterių diaminai, turintys molekulinę masę nuo 200 iki 4000, pvz. polioksietilendiaminas, polioksipropilendiaminas, polioksitetrametilendiaminas, 1,3- arba 1,4-butilendia-
 15 minai, izofofondiaminas, 1,2- ir 1,4-diamincikloheksanai, 4,4'-diaminodicikloheksilmetanas, bis-(3-metil-4-aminocikloheksil)metanas, 2,2-bis-(4-aminocikloheksil)propanas, 4,7-dioksoheksan-1,10-diaminas, 4,9-dioksadodekan-1,12-diaminas, 7-metil-4,10-dioksatri-
 20 dekan-1,13-diaminas, nitril-tris(etanaminas), etanolaminas, propanolaminas, N-(2-aminoetil)etanolis, polieterio poliaminas, bis-(3-aminopropil)metilaminas, 3-amino-1-(metilamino)propanas, 3-amino-1-(cikloheksilamino)propanas, N-(2-hidroksietil)etilendiaminas, tris-(2-aminoetil)aminas, o taip pat poliaminai, kurių formulė

25



kurioje n yra sveikas skaičius nuo 1 iki 6, geriausia 1-3; o R_1 ir R_2 yra vienodos arba skirtingos alkileno
 30 arba cikloalkileno grupės, arba eterio grupės, turinčios 2-6, geriausia 2-4 C-atomus. Tokio tipo polialkilienpoliaminai yra dietilentriaminas, trietilentetraminas, dipropilentriaminas, tripropilentetraminas, tetrapropilenpentaminas ir dibutilentriaminas.

35

Grandinės ilgintojais gali būti naudojami taip pat ir di- ir politioliai, pvz. ditioetilenglikolis, 1,2- ir

1,3-propanditiolis, butanditiolis, pentanditiolis, heksanditiolis, o taip pat ir kiti minėtų di- ir poliolių analogiški SH-junginiai.

5 Nesočių etileno grupių įvedimui į poliuretaną tinka nesočios etileninės karboksilinės rūgšties hidroksi-alkilesteriai, pvz. hidroksietilakrilatas, hidroksipropilakrilatas, hidroksibutilakrilatas, hidroksiamilakrilatas, hidroksiheksilakrilatas, hidroksioktilakrilatas, o taip pat ir atitinkami metakrilo, fumaro, maleino, itakono, krotono ir izokrotono rūgščių hidroksialkilesteriai.

15 Nesotaus poliuretano kiekis padengimo masėje yra nuo 56 iki 89 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės).

Be aprašyto poliuretano (A), pagal šį išradimą, kompozicijoje yra ir nuo 10 iki 30 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vienas nesotus etileninis monomeras (B). Tinkamu monomeru gali būti etoksietoksietilakrilatas, N-vinilpirolidonas, fenoksietilakrilatas, dimetilaminoetilakrilatas, hidroksietilakrilatas, butoksietilakrilatas, izobornilakrilatas, dimetilakrilamidas ir diciklopentilakrilatas. Be to, tinka ir di- ir poliakrilatai, kaip pvz. butandioldiakrilatas, trimetilolpropandi- ir -triakrilatai, pentaeritritdiakrilatas, o taip pat ir EP-A-250631 aprašyti ilgos grandinės linijiniai diakrilatai, kurių molekulinė masė yra nuo 400 iki 4000, geriausia nuo 600 iki 2500. Pavyzdžiui, abi akrilato grupės gali būti atskirtos polioksibutileno grupuote. Be to, tinkamas yra ir 1,12-dodecildiakrilatas ir 2-jų molių akrilo rūgšties ir 1 molio dimerinio riebalinio alkoholio, turinčio iš viso 36 C-atomus, sąveikos produktas.

Tinka taip pat ir jau minėtų monomerų mišiniai.

5 Labiausiai tinkami naudojimui yra N-vinilpirolidonas, fenoksietilakrilatas, izobornilakrilatas, bei šių monomerų mišiniai.

10 Fotoiniciatorius, pridedamas į padengimo masę, kurio kiekis yra nuo 0,5 iki 8 masės %, geriausia nuo 2 iki 5 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės), gali būti keičiamas priklausomai nuo suketinimui naudojamo spinduliavimo (UV spinduliavimas, elektro-
15 ninis spinduliavimas, matoma šviesa). Išradime aprašomos kompozicijos suketinimui pageidautina naudoti ultravioletinius spindulius. Šiuo atveju paprastai naudojami ketonų tipo fotoiniciatoriai, pvz.,
20 acetofenonas, benzofenonas, dietoksiacetofenonas, m-chloracetofenonas, propiofenonas, benzoinas, benzilas, benzildimetilketalis, antrachinonas, tioksantonas ir tioksantono dariniai, o taip pat ir įvairių fotoiniciatorių mišiniai.

Esant reikalui, kartu su minėtais fotoiniciatoriais, gali būti naudojami įvairūs aminai, pvz., dietilaminas
25 ir trietilaminas, kurių kiekis yra iki 4 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės). Jie veikia kaip sinergetikai.

30 Svarbi šio išradimo kompozicijos komponentė, kurios kiekis yra nuo 0,05 iki 6 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) yra N,β-aminoetil-γ-amino-propiltrimetoksisilanas, γ-aminopropiltrimetoksisilanas, N-metil-γ-aminopropiltrimetoksisilanas arba modifi-
35 kikuotas triaminu propiltrimetoksisilanas (pvz., rišiklis DYNASYLAN®, "TRIAMO" tipas, Dynamit Nobel Chemie komercinis produktas). Šie alkoksisilantai yra parduodami ir todėl nėra reikalo jų smulkiau aprašinėti. Geriausia padengimo masė gaunama D

komponente naudojant nuo 0,5 iki 2 masės %
 (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) N,β-
 aminoetil-γ-aminopropiltrimetoksisilano, arba nuo 2 iki
 4 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės)
 5 γ-aminopropiltrimetoksisilano, arba nuo 3 iki 5 masės %
 (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) N-metil-γ-
 aminopropiltrimetoksisilano, arba nuo 4 iki 6 masės %
 (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) modifikuoto
 triaminu propiltrimetoksisilano (pvz., DYNASYLAN®,
 10 "TRIAMO" tipo, Dynamit Nobel Chemie komercinis
 produktas).

Be to, šio išradimo kompozicijoje gali būti dar ir
 įprasti pagalbinių medžiagų ir priedų kiekiai,
 15 geriausia nuo 0,05 iki 10 masės % (skaičiuojant nuo
 visos kompozicijos masės). Tai gali būti madžiagos,
 padidinančios takumą, ir plastifikatoriai. Stiklo
 paviršius gali būti dengiamas, panaudojant žinomus
 padengimo būdus, kaip antai apipurškimas, valcavimas,
 20 nuskandinimas, panardinimas, rakeliavimas (nubraukiama
 aštrių peiliu) arba nutepimas.

Lako danga sukietinama, apspinduliuojant geriausia
 ultravioletiniais spinduliais. Apspinduliavimo įtaisai
 25 ir šių sukietinimo metodų sąlygos žinomos iš
 literatūros (plg. pvz. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing
 Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints,
 SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom
 1984), ir jų nereikia aprašinėti.

30 Šio išradimo objektas yra taip pat ir išorinio stiklo
 paviršiaus padengimo būdas, kuriame:

I) naudoja spinduliavimu sukietinamą kompoziciją,
 35 kurioje yra

A) nuo 56 iki 89 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vienas nesotus dietileninis poliuretanai, kuriame gali būti karbamido grupės,

5

B) nuo 10 iki 30 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vienas nesotus etileninis monomeras,

10

C) nuo 0,5 iki 8 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vienas fotoiniciatorius, o taip pat ir

15

D) nuo 0,05 iki 6 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) vienas alkoksisilanas; komponentų nuo A iki D suma visais atvejais yra 100 %.

II) uždengta masę sukieta, veikiant ultravioletiniu arba elektroniniu spinduliavimu.

20

Padengimo būdas skiriasi tuo, kad padengimo kompozicijoje, kaip D komponentė yra N,β-aminoetil-γ-aminopropiltrimetoksisilanas, arba γ-aminopropiltrimetoksisilanas, arba N-metil-γ-aminopropiltrimetoksisilanas, arba modifikuotas triaminu propiltrimetoksisilanas.

25

Išradime siūlomas būdas ypač gerai tinka optiniam stiklo pluoštui padengti. Naudojant optinį stiklo pluoštą kaip šviesolaidžius, ypatingai svarbu, kad padengimo masė, mechaniškai uždengta ant paviršiaus, turėtų gerą sukibimą su stiklo pluošto paviršiumi, būtų atspari apkrovoms ir nebijotų drėgmės. Naudojant stiklo pluoštą kaip šviesolaidžius, drėgmės poveikio paprastai nepavyksta išvengti (pvz., komunikacijų stotyse šviesolaidžiai yra atvirame ore), ir todėl šviesos pluošto paviršių dengiantis lakas gali būti sugadintas.

30

35

Šiuos nebepadengtus paviršius gali sugadinti pvz. dulkės, ir šviesolaidžių optinės savybės gali pasidaryti blogos. Būtent pagal šiame išradime siūlomą kompoziciją, galima pašalinti minėtus dangų trūkumus ir
5 gauti gerai sukibusią, atsparią drėgmei dangą.

Išradime siūloma kompozicija gali būti panaudojama kaip vienasluoksnis lakas arba paviršiaus gruntavimui, padengiant stiklo pluoštą dvisluoksnio laku.
10 Dvisluoksniui padengimui tinkamas lakas yra aprašytas pvz. EP-B-114982.

Išradimas detaliai iliustruojamas toliau duodamais pavyzdžiais. Visi duomenys duoti svorio dalimis arba
15 svorio procentais, jeigu nepažymėta kitaip.

1 pavyzdys (palyginimas)

Pagal žinomus metodus (plg. pvz. EP-B-114982) pagaminama spinduliavimu sukietinama kompozicija, susidedanti iš 75,8 dalių nesotaus poliuretano, 9,2 dalių trimetilolpropantriakrilato, 12 dalių fenoksi-
20 etilakrilato, 0,5 dalių benzildimetilketolio ir 2,5 dalių benzofenono, kurioje, esant trimetilolpropantriakrilatui ir fenoksietilakrilatui, iš pradžių reaguoja 4 moliai 4,4'-metilen-bis-(cikloheksilizo-
25 cianato) su 2 moliais polioksipropilenglikolio (molekulinė masė 1000). Šis gautas tarpinis produktas veikiamas 2 moliais 2-hidroksietilakrilato ir po to
30 1 molio polioksipropilendiamino (molekulinis svoris 230). Po to į mišinį įdedama fotoiniciatoriaus.

Gerai nuvalytų (iš pradžių nuriebalintų) stiklo plokštelių (plotis x ilgis = 98 x 151 mm) kraštai
35 įtvirtinami lipnia juosta Tesakrepp® Nr. 4432 (plotis 19 mm) ir uždengiama rakeliavimo būdu padengimo mase (sausos plėvelės storis 180 μm). Tuo pat atliekamas

5 sukietinimas įrenginiu, skirtu apspinduliuoti ultra-violetiniais spinduliais. Įrenginyje yra du vidutinio slėgio gyvsidabrio emiteriai, kurių lempų galingumas yra 80 W/cm; juostos greitis yra 40 m/min. Apspinduliuojama per dvi pereigas, esant per pusę mažesnei apkrovai (=40 W/cm). Spinduliavimo dozė yra 0,08 J/cm² (išmatuota dozimetru UVICURE, System EII, firma Eltosch).

10 Tuo pat po apspinduliavimo matuojamas sukibimas taip:

- aštriu peiliu atsargiai atlupamas plėvelės galiukas,

15 - lipnia juosta prie šio galiuko priklijuojamas kabliukas iš metalinio laido,

20 - prijungiamos spyruoklinės svarstyklės, ir kaip galima vienesniu greičiu traukiama stačiu kampu,

- pagal matavimo skalę nustatoma reikalinga atplėšimui jėga, išreikšta gramais.

25 Sukibimo reikšmės nustatomos iš dviejų matavimų vidurkio, o taip pat daug kartų tikrinamas atsikartojamumas gerą (= aukštą) sukibimą turinčių dangų.

Sukibimo bandymų rezultatai parodyti 1 lentelėje.

30

Sudrėkintos plėvelės sukibimui nustatyti plėvelės tuo pat po sukietinimo buvo laikomos 12 valandų klimatinėje kameroje, kurioje buvo 90 % santykinė drėgmė (atitinkamai DIN 50005) kambario temperatūroje (25°C).

35

Sukibimo bandymai buvo atliekami, tik ką išėmus iš šios kameros, panaudojant spyruoklines svarstyklės, taip

kaip buvo aprašyta aukščiau sukibimo bandymų po apspinduliavimo atveju.

5 Ir šiuo atveju sukibimas buvo matuojamas du kartus, ir iš gautų reikšmių vedamas vidurkis. Jeigu sukibimas buvo geras (= aukštas), buvo matuojama dar du kartus, kad būtų patikrintas atsikartojamumas.

Šio tyrimo rezultatai taip pat duoti 1 lentelėje.

10

Atlikti sukibimo su lango stiklu tyrimai davė gerus rezultatus. Šis metodas taikomas ir gaminant stiklo pluoštą, nes jis duoda artimas praktikai reikšmes, kurios gerai sutampa su sukibimo su stiklo pluoštu reikšmėmis (tipiškas pluošto storis yra 125 μm).

15

2 pavyzdys (palyginimas)

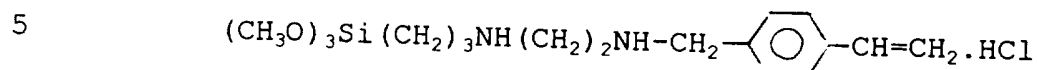
20 Kaip ir 1 pavyzdyje gaminama spinduliavimu sukieta kompozicija dangomis gauti. Skirtingai nuo 1 pavyzdžio, kompozicijoje yra dar 2 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) γ -glicidiloksipropiltrimetoksisilano. Kaip ir 1 pavyzdyje ši padengimo masė uždengiama rakeliavimo būdu ant stiklo plokštelės (sausos plėvelės storis 120 μm) ir sukieta, veikiant vidutinio slėgio gyvsidabrio lempa (dozė apie 0,08 J/cm²). Matuojamas sukibimas tuoj po sukietinimo ir palaikius 12 val. 90 % santykinės drėgmės oro atmosferoje kambario temperatūroje, taip kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Rezultatai duoti 1 lentelėje.

30

3 ir 4 pavyzdžiai (palyginimas)

35 Kaip ir 2 pavyzdyje gaminama kompozicija stiklui padengti, kuri skiriasi tuo, kad vietoj 2 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) γ -glicidiloksipropiltrimetoksisilano, dabar pridedama 2

masės % 3-butilentrietoksisilano (3 pavyzdys), arba 2 masės % N-β-(N-vinilbenzilamino)etil-γ-aminopropiltrimetoksisilano hidrochlorido, kurio formulė



(4 pavyzdys). Sukibimo bandymų rezultatai duoti 1 lentelėje.

10 **5 - 7 pavyzdžiai**

Kaip ir 2 pavyzdyje gaminama kompozicija stiklui padengti, tik vietoj 2 masės % γ-glicidiloksi-
trimetoksisilano, dabar pridedama 1 masės % (5
15 pavyzdys), arba 2 masės % (6 pavyzdys), arba 3 masės %
(7 pavyzdys) N-β-aminoetil-γ-aminopropiltrimetoksi-
silano (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės).

Sukibimo bandymų rezultatai duoti 1 lentelėje.

20

8 - 9 pavyzdžiai

Kaip ir 2 pavyzdyje gaminama kompozicija stiklui
padengti, tik vietoj 2 masės % γ-glicidiloksi-
25 propiltrimetoksisilano dabar pridedama 2 masės % (8
pavyzdys) arba 4 masės % (9 pavyzdys) N-metil-γ-
aminopropiltrimetoksisilano (skaičiuojant nuo visos
kompozicijos masės). Sukibimo bandymų rezultatai duoti
1 lentelėje.

30

10 - 11 pavyzdžiai

Kaip ir 2 pavyzdyje gaminama kompozicija stiklui
padengti, tik vietoj 2 masės % γ-glicidiloksi-
35 propiltrimetoksisilano, pridedama 2 masės % γ-
aminopropiltrimetoksisilano (10 pavyzdys) arba 2 masės
% modifikuoto triaminu propiltrimetoksisilano (rišiklis

DYNASYLAN®, "TRIAMO" tipas, Dynamit Nobel Chemie komercinis produktas) (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės). Sukibimo bandymų rezultatai duoti 1 lentelėje.

5

1 - 11 pavyzdžiai rodo, kad pridėjus N-β-aminoetil-γ-aminopropiltrimetoksisilano, N-metil-γ-aminopropiltrimetoksisilano, γ-aminopropiltrimetoksisilano ir modifikuoto triaminu propiltrimetoksisilano (rišiklis DUNASYLAN®, "TRIAMO" tipas, Dynamit Nobel Chemie), sukibimas, palaikius drėgnoje aplinkoje, visai nesumažėja, arba labai nedaug sumažėja, tuo tarpu kai pridėjus kitų žinomų silanų tipo rišiklių, pvz., γ-glicidiloksi-
 10 propiltrimetoksisilano, 3-butilentrietoksisilano ir N-β-(N-vinilbenzilamino)etil-γ-aminopropil-
 15 trimetoksisilano hidrochlorido, absorbuojantis drėgmei, pastebimas žymus sukibimo sumažėjimas.

1 lentelė

Pvz. Nr.	Riškiklis	D kie- kis, masės %	Sukibimas tik sukietė- jus	Sukibimas po 12 val. laikymo 90 % drėgmės atmosferoje
1	-	-	1000-1100	25
2	γ -glicidiloksipropil- trimetoksisilanas	2	1000-1100	50-100
3	3-buteniltrietoksi- silanas	2	900-1000	25-50
4	N- β -(N-vinilbenzilamino) etil- γ -aminopropil- trimetoksisilano hidrochloridas	2	750-1000	150
5	N- β -aminoetil- γ -amino- propiltrimetoksisilanas	1	1000-1100	900-1000
6	N- β -aminoetil- γ -amino- propiltrimetoksisilanas	2	1000-1100	900-1000
7	N- β -aminoetil- γ -amino- propiltrimetoksisilanas	3	900-1000	800-900
8	N-metil- γ -aminopropil- trimetoksisilanas	2	850-950	850-950
9	N-metil- γ -aminopropil- trimetoksisilanas	4	1200-1400	1000-1100
10	γ -aminopropil- trimetoksisilanas	2	1000-1150	750-850
11	modifikuotas triaminu propiltrimetoksisilanas ("TRIAMO")	2	1000-1100	500

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Skysta, spinduliavimu sukietinama kompozicija stiklo paviršiui padengti, kurioje yra:

5

A) nuo 56 iki 89 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vieno nesotaus dietileninio poliuretano, kuriame gali būti karbamido grupės,

10

B) nuo 10 iki 30 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vieno nesotaus etileninio monomero,

15

C) nuo 0,5 iki 8 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) mažiausiai vieno fotoiniciatoriaus, ir

20

D) nuo 0,05 iki 6 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) vieno alkoksisilano, esant komponentų nuo A iki D sumai visais atvejais 100 %,

25

b e s i s k i r i a n t i tuo, kad D komponentė yra N-β-amino-etil-γ-aminopropiltrimetoksisilanas, arba γ-aminopropiltrimetoksisilanas, arba N-metil-γ-aminopropiltrimetoksisilanas, arba modifikuotas triaminu propiltrimetoksisilanas.

30

2. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad joje yra nuo 0,5 iki 2 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) N-β-aminoetil-γ-aminopropiltrimetoksisilano, kaip D komponentės.

35

3. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad joje yra nuo 2 iki 4 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) γ-aminopropiltrimetoksisilano, kaip D komponentės.

4. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad joje yra nuo 3 iki 5 masės %
(skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) N-metil-γ-
5 aminopropiltrimetoksisilano, kaip D komponentės.

5. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad joje yra nuo 4 iki 6 masės %
(skaičiuojant nuo visos kompozicijos masės) modifikuoto
10 triaminu propiltrimetoksisilano, kaip D komponentės.

6. Kompozicija pagal 1-5 punktus, b e s i s k i -
r i a n t i tuo, kad kaip B monomeras yra N-
vinilpirolidonas ir/arba fenoksietilakrilatas ir/arba
15 izobornilakrilatas.

7. Kompozicija pagal 1-6 punktus, b e s i s k i -
r i a n t i tuo, kad joje yra dar ir bent vienas
sinergetikas ir/arba įprastos pagalbinės medžiagos ir
20 priedai.

8. Stiklo paviršių padengimo būdas, kuriame

1) padengimui naudoja spinduliavimu sukietinamą
25 kompoziciją,

2) pagamintą dangą sukietina, veikiant ultravioletiniu
arba elektroniniu spinduliavimu,

30 b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad padengimui
naudoja kompoziciją pagal 1-7 punktus.

9. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad stiklo paviršius yra stiklo pluošto paviršius.
35

10. Optinis stiklo pluoštas, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad jis padengtas padengimo kompozicija
pagal 1-7 punktus.