

(19)



(10) **LT 3330 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3330**

(51) Int.Cl.⁵: **C03C 25/02,
C09D 175/14,
C08L 75/14**

(21) Paraiškos numeris: **IP528**

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

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

(45) Patent paskelbimo data: **1995 07 25**

(60) SU duomenys: **PCT/EP 90/00520, 1990 04 03
SU 5001995, 1991 10 28**

(31,32,33) Prioritetas: **39 14 411.9, 1989 04 29, DE**

(72) Išradėjas:
**Stephan Schunck, DE
Horst Hintze-Bruening, 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 stiklo paviršių padengimo kompozicija

(57) Referatas:

Šio išradimo objektu yra skysta, spinduliavimu sukietinama padengimo kompozicija, kurioje yra
A) nuo 56 iki 89 masės % bent jau nesotaus dietileninio poliuretano, kuriame gali būti karbamido grupės,
B) nuo 3 iki 30 masės % bent jau nesotaus etileninio monomero,
C) nuo 0,5 iki 8 masės % bent jau fotoiniciatoriaus, ir
D) nuo 0,05 iki 6 masės % alkoksisilano, be to komponentų A - D svorių suma sudaro kiekvieno atveju 100%.
Padengimo masė skiriasi tuo, kad
1) komponentė B yra vienas arba keli nesotūs etileniniai monomerai, turintys karboksilines grupes, ir jeigu reikia, kitų nesočių etileninių monomerų,

LT 3330 B

ir

2) komponentė D yra alkoksisilanai, turintys epoksidines grupes.

Šios kompozicijos naudojamos stiklo, ypač optinio stiklo pluošto, paviršių padengimui. Jos duoda gerai sukibusias dangas net absorbuojantis drėgmei.

Šio išradimo objektu yra skysta, spinduliavimu sukietinama padengimo kompozicija, kurioje yra:

- 5 A) nuo 56 iki 89 masės % nesotaus dietileninio poliuretano, kuriame gali būti pagal reikalą bent jau karbamido grupės,
- 10 B) nuo 3 iki 30 masės % bent jau nesotaus etileninio monomero,
- C) nuo 0,5 iki 8 masės % bent jau fotoiniciatoriaus, ir
- 15 D) nuo 0,05 iki 6 masės % alkoksisilano, be to komponentų A-D svorių suma sudaro atitinkamai 100 masės %,

skirta stiklo paviršių padengimui, ypač optinio stiklo pluošto padengimui.

20

Optinio stiklo pluoštai įgyja pastoviai didėjančią reikšmę ryšių srityje kaip šviesolaidžiai. Panaudojant juos šiems tikslams, yra ypatingai svarbu apsaugoti stiklo paviršių nuo drėgmės poveikio ir susidėvėjimo. 25 Todėl stiklo pluoštai tuoj po jų pagaminimo yra dengiami apsauginiu lako sluoksniu.

Taip, pvz., iš EP-B-114982 žinoma, kad stiklo pluoštas padengiamas pirmiausiai elastiniu nelabai kietu ir 30 nelabai klampiu apsauginiu sluoksniu (gruntavimas), paskui padengiamas spinduliavimu sukietintu dengiančiuoju laku, kuris yra kietesnis ir klampesnis. Dvisluoksnė struktūra turi gerai apsaugoti stiklo pluoštą nuo mechaninių apkrovimų ir nuo žemų 35 temperatūrų. Kaip lako danga, EP-B 114982 buvo panaudotas spinduliavimu sukietintamos kompozicijos poliuretano su galinėmis dietileninėmis grupėmis

pagrindu, esterio su nesočiu dietileniniu ryšiu, bis-fenolio diglicidilo eterio ir nesotaus monometileninio monomero, be to, kopolimero, gauto iš šio monomero, stiklėjimo temperatūra yra aukštesnė už 55°C.

5

Vienok, stiklo pluošto dangos turi žymų trūkumą - jų sukibimas su stiklo paviršiumi yra blogas. Šis sukibimas dar labiau pablogėja sugėrus drėgmę, o kartais susidaro tokios sąlygos, kad sukibimas su stiklo paviršiumi visai neišvyksta. Padengimo masės blogo sukibimo su stiklo paviršiumi priežastys yra žinomos. Sukibimui pagerinti į padengimo masę, kaip rišikliai, dažnai pridedami organosilantai. Pvz., iš EP-B-33043 žinoma, kad į spinduliavimu sukietinamus padengimo sąstatus, pagamintus iš vinilmonomerų ir reaktingų polimerų (ne poliuretanų), pridedama organosilantų - be to svarbiu techniniu sprendimu buvo tas, kad, arba viniliniai monomerai, arba polimerai turėjo tiirano ciklą. Tinkamų junginių pavyzdžiu gali būti γ -aminopropiltriethoksisilanas, N- β -aminoetil- γ -aminopropiltrimetoksisilanas ir γ -glicidiloksi- γ -aminopropiltrimetoksisilanas. Drėgmės poveikis į stiklo pluošto dangos sukibimą šiame patente nebuvo nagrinėjamas.

25 Taip pat iš JP-PS-45138/85, 1985 10 08 (atitinkamai Japonijos paraiškai 42244/80, 1980 03 25) žinoma, kad organosilantai 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 -aminopropiltrimetoksi-silanas. Svarbus išradimo JP-PS 45138 techninis sprendimas yra tas, kad kietėjimo greičiui padidinti, į polimerą įvedamos azidinės grupės. Drėgmės įtaka į dangos sukibimą su stiklo pluoštu nenagrinėjama ir šiame patente.

Toliau, iš EP-A-149741 žinoma, kad skysti, spinduliavimu sukietinami sąstatai stiklo pluoštui padengti, be nesočių polietileninių polimerų, turi nuo
5 0,5 iki 5% skaičiuojant nuo visos sąstato masės, polialkoksisisilanų. Tinkami yra tokie polioksisilantai, kurie turi organinį pakaitą, kuriame yra aktyvus amino arba merkaptogrupės vandenilis, kuris Michaelio prijungimo reakcijoje gali reaguoti su nesočiais
10 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 1497441, kai sugerama drėgmė, paprastai naudojami
15 rišikliai, pvz., γ -aminopropiltrioksisilanas ir N- β -(N-vinilbenzilaminopropil)trimetoksisilanas, sukibimo nepagerina.

Pagaliau iš DE paraiškos No 3840644 žinomos skystos spinduliavimu sukietinamos padengimo masės, skirtos padengti stiklo paviršius, kurios lygiagrečiai su
20 nesočiu dietileniniu poliuretanu ir bent vienu nesočiu etileniniu monomeru turi nuo 0,05 iki 6,0 masės % N- β -aminoetil- γ -aminopropiltrimetoksisilano arba γ -aminopropiltrimetoksisilano arba N-metil- γ -aminopropiltrimetoksisilano. Šios spinduliavimu sukietinamos padengimo masės pasižymi geru sukibimu su stiklo paviršiumi net
25 ir esant drėgmei.

Šio išradimo tikslas - sukurti spinduliavimu sukietinamas padengimo mases stiklo paviršiams, ypač optiniams stiklo pluoštams, kuriuose padengti paviršiai, absorbuoję drėgmę, turėtų gerą sukibimą, palyginus su
30 atitinkama ką tik pagaminta sukietinta danga.

35 Toliau, šios spinduliavimu sukietinamos padengimo masės turi būti skaidrios tam, kad naudojant jas optinio

pluošto padengimui būtų užgarantuotas, pagal galimybes, nedidelis spinduliavimo intensyvumo gėsinimas perduodant informaciją.

- 5 Išradimo tikslas realizuojamas, panaudojant skystą, spinduliavimu sukietinamą padengimo masę, skirtą stiklo paviršiui padengti, kurioje yra
- 10 A) nuo 56 iki 89 masės % nesotaus dietileninio poliuretano, kuriame gali būti bent jau karbamido grupės,
- B) nuo 3 iki 30 masės % mažiausiai bent jau nesotaus etileninio monomero,
- 15 C) nuo 0,5 iki 8 masės % bent jau fotoiniciatoriaus, ir
- D) nuo 0,05 iki 6 masės % alkoksisilano, be to
- 20 komponenčių A-D svorių suma sudaro atitinkamai 100 masės %.

Padengimo masė skiriasi tuo, kad

- 25 1) komponente B naudojami nesotūs etileniniai monomerai, turintys vieną arba kelias karboksilines grupes, esant reikalui kartu su kitais nesočiais etileniniais monomerais, ir
- 30 2) komponente D naudojamas epoksidinę grupę turintis alkoksisilanas.

Kadangi žinoma daug silicio organinių medžiagų, didinančių sukibimą, sunku buvo nenumatyti, kad

35 alkoksisilanų su epoksidine grupe ir nesočių etileninių monomerų su karboksilo grupe kombinacija ir, jeigu reikia kombinacija su kitais nesočiais etileniniais

monomerais (komponente B), spinduliavimu suketinamų dangų nesočių poliuretanų pagrindu su stiklo paviršiumi sukibimas sugeriant drėgmę praktiškai nepablogėja arba pablogėja nežymiai, tuo metu, kai naudojant tik
5 alkoksisilanus su epoksidinėmis grupėmis, kaip, pvz., nesočių etileninių monomerų su epoksidine grupe kaip rišiklį, sugeriant drėgmę, geras sukibimas neišvyksta.

Be to, spinduliavimu suketinamos padengimo masės pagal
10 išradimą turi tą privalumą, kad jos yra skaidrios ir tuo pačiu, naudojant jas stiklo pluoštų padengimui garantuojamas nedidelis spinduliavimo intensyvumo gėsimas perduodant informaciją.

15 Toliau aiškinama išradimo padengimo masė detaliau:

Plėvelę sudarantis nesotus dietileninis poliuretanai (komponentė A) gali būti gaunamas iš di- arba poliizocianatų su medžiagomis grandinės pailginimui iš
20 dviatominių alkoholių/daugiaatominių spiritų ir/arba diaminių/poliaminų ir/arba ditiolų/politolių ir/arba alkanolaminų su po to einančių laisvų izocianato grupių poveikiu bent jau su hidroksialkilakrilatu arba kitų nesočių etileninių karboninių rūgščių hidroksialkilintais esteriais.
25

Medžiagų, prailginančių grandinę di- arba poliizocianantų ir etileninių nesočių karboninių rūgščių hidroksialkilų esterių, kiekis parenkamas tokiu būdu,
30 kad

1) ekvivalentus NCO-grupių santykis prailginančių grandinę grupių (hidroksil-, amino- arba merkaptilo grupių) atžvilgiu būtų 3:1 ir 1:2 tarpe,
35 geriausiai 2:1, ir

2) etileninių nesočių karboninių rūgščių hidroksi-alkilinių esterių OH-grupės būtų stechiometriniam kiekyje laisvų izocianato grupių atžvilgiu tarp izocianato ir medžiagos, prailginančios grandinę.

5

Be to, poliuretanus (A) galima gauti, pradžioje dalį di- arba poliizocianato paveikiant bent su vienu etileninės nesočios karboninės rūgšties hidroksi-alkiliniu esteriu, o po to likusias izocianato grupes paveikiant su grandinę prailginančiomis medžiagomis. Ir šiuo atveju medžiagų, prailginančių grandinę, izocianato ir nesotaus karboninės rūgšties hidroksi-alkilinio esterio kiekiai parenkami taip, kad ekvivalentus santykis NCO-grupių, ir medžiagų, prailginančių grandinę, atžvilgiu būtų 3:1 ir 1:2 tarpe, ir ekvivalentus santykis laisvų NCO-grupių ir hidroksialkilo esterio OH-grupių skaičius būtų 1:1.

15

Savaime aišku, galimos ir kitos šių dviejų būdų tarpinės formos. Pvz., diizocianato vieną dalį izocianato grupės paveikti su diviatomiu spiritu, po to antrą izocianato grupę veikti su nesočios etileninės karboninės rūgšties hidroksialkiliniu esteriu, o likusias izocianato grupes veikti su diaminu.

20

25

Visi šie poliuretanų gavimo būdai žinomi (sulyg. EP-A-204161), ir todėl nereikalauja papildomų aprašymų.

25

Poliuretanų A gavimui tinka aromatiniai, alifatiniai ir cikloalifatiniai di- ir poliizocianatai, tokie kaip pvz., 2,4-, 2,6-toluilendiizocianatai ir jų mišiniai, 4,4'-difenilmetandiizocianatas, m-fenilen-, p-fenilen-, 4,4'-difenil-, 1,4'-naftalin-, 1,5-naftalin-, 4,4'-toluidin, ksililidendiizocianatas ir pavaduotos aromatinės sistemos, kaip pvz., dianizidindiizocianatai, 4,4'-difenileteriodiizocianatai arba chlordinfenilendiizocianatai ir daugiafunkcionalūs aromatiniai izo-

30

35

cianatai, kaip pvz., 1,3,5-triizocianatbenzolas, 4,4'-, 4"-triizocianattrifenilmetanas, 2,4,6-triizocianattou-
olas ir 4,4'-difenildimetilmetanas-2,2', 5,5-tetraizo-
cianatas; alifatiniai izocianatai, kaip pvz.,
5 trimetilen-, tetrametilen-, pentametilen-, heksameti-
len-, trimetilheksametilen-1,6-diizocianatas ir tris-
heksametil-triizocianatas ir aprašyti EP-A-204161,
kolonėlėje 4, eilutėse 42-49 riebiųjų rūgščių izomerų
diizocianatai.

10

Tinkamiausi naudojimui yra 2,4 ir 2,6-toluilen-
diizocianatai, 4,4'-difenilmetandiizocianatas, hekša-
metilendiizocianatas, izoforondiizocianatas ir 4,4'-
metilen-bis-(cikloheksilizocianatas).

15

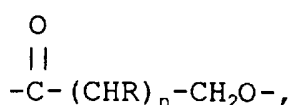
Tinkamų vienaatomių ir daugiatomų alkoholių
pavyzdžiais yra, pvz., etilenglikolis, propilen-
glikolis-1,2 ir 1,3-butandiolis, pentandiolis,
neopentilglikolis, heksandiolis, 2-metilpentandiolis-
1,5, 2-etilbutandiolis-1,4, demetilolcikloheksanas,
20 glicerinas, trimetiloletanas, trimetilolpropanas ir
trimetilolbutanas, eritritas, mezoeritritas, arabitas,
adonitas, ksilitas, manitas, sorbitas, dulcitas, hekša-
ntriolis, (poli)-pentaeritritas; toliau - monoeteriai,
25 tokie, kaip dietilenglikolis ir dipropilenglikolis, o
taip pat polieteriai, aduktai iš paminėtų daugiaatomių
alkoholių ir alkilenų oksidų. Alkilenų oksidų, tinkamų
prijungimui prie šių daugiaatomių alkoholių polieterių
sudarymui pavyzdžiais yra etileno oksidas, propileno
30 oksidas, butileno oksidas ir stirolo oksidas. Šiuos
poliprijungimo produktus paprastai vadina polieteriais
su galinėmis hidroksilo grupėmis. Jie gali būti
linijiniai arba šakoti. Tokių polieterių pavyzdžiais
gali būti polioksietilenglikoliai, turintys molekulinę
35 masę nuo 200 iki 4000, polioksipropilenglikoliai,
turintys molekulinę masę nuo 200 iki 4000,
polioksitetra, metilenglikolis, polioksiheksametilen-

glikolis, polioksinonametilenglikolis, polioksideka-
metilenglikolis, polioksidodekametilenglikolis ir jų
mišiniai. Galima naudoti ir kito tipo polioksi-
alkilenglikolio eterius. Tinkamais polieterių
5 polioliais yra tokie, kurie gaunami veikiant tokius
daugiaatomius alkoholius, kaip etilenglikolis,
dietilenglikolis, trietilenglikolis, 1,4-butandiolis,
1,3-butandiolis, 1,6-heksandiolis ir jų mišiniai;
glicerintrimetiloetanas, trimetilolpropanas, 1,2,6-
10 heksantriolis, dipentaeritritas, tripentaeritritas,
polipentaeritritas, metilgliukozidai ir sacharozė su
alkilenų oksidais tokiais, kaip etileno oksidas,
propileno oksidas arba jų mišiniai.

15 Taip pat tinkamų polieterių pavyzdžiais yra
tetrahidrofurano arba butileno oksido polimerizacijos
produktai. Toliau, naudojami poliesterpoliololiai
dažniausiai poliesterdioliai, kurie gaunami, pvz.,
veikiant minėtus alkoholius su dikarboninėmis
20 rūgštimis, tokiomis kaip, pvz., ftalio, izoftalio
heksahidroftalio, adipino, azelaino, sebacino, maleino,
glutaro, tetrachlorftalio ir heksachlorheptandi-
karboninė rūgštis. Vietoje šių rūgščių galima naudoti
ir jų anhidridus, jeigu jie egzistuoja.

25 Galima taip pat naudoti polikaprolaktondiolių ir -
triolių. Šie produktai gaunami, pvz., reaguojant ε-
kaprolaktonui su dviatomiu alkoholiu. Tokie produktai
aprašyti JAV patente No.3169945. Tokiu būdu gauti
30 polilaktonpolioliai skiriasi tuo, kad turi galinę
hidroksilo grupę ir besikartojančias poliesterio dalis,
kurios susidaro iš laktono. Šios besikartojančios
molekulės dalys turi sekančią formulę

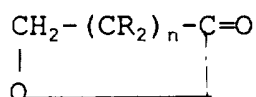
35



kurioje geriausiai, kai $n=4-6$, o pavaduotojas yra vandenilis, alkilo liekana, cikloalkilo liekana arba alkoksi liekana, be to, nei vienas pavaduotojas neturi daugiau negu 12 anglies atomų, ir bendras pavaduoto anglies atomų skaičius laktono žiede neviršija 12.

Išeiginiu laktonu gali būti naudojamas bet kuris laktonas arba laktonų kombinacija, be to, šis laktonas savo žiede turi turėti bent 6 anglies atomus, pvz., nuo 6 iki 8 anglies atomų, ir be to, anglies atomas, surištas su žiedo deguonies atomu turi turėti mažiausiai du vandenilio atomo pavaduotojus.

Visi naudojami laktonai gali būti išreikšti formule



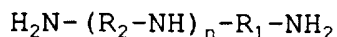
kurioje n ir R reikšmės jau nurodytos anksčiau.

Pagal išradimą, tinkamiausi laktonai poliesterdilių gavimui yra kaprolaktonai, kuriuose n turi reikšmę lygia 4. Tinkamiausių laktonu yra pavaduotas ϵ -kaprolaktonas, kuriame $n=4$ ir visi R pavaduotojai yra vandeniliai. Šis laktonas yra ypač pageidautinas, nes yra prieinamas dideliais kiekiais ir duoda geros kokybės dangą.

Be to, galima naudoti ir kitus įvairius pavienius laktonus arba jų kombinacijas.

Tinkamais reakcijoje su laktonais dviatomiai alkoholiai yra tie patys, kurie paminėti reakcijoje su karboninėmis rūgštimis.

Naudojimui tinkami aminai yra etilendiaminas, tri-, tetra-, hekso-, hepta-, nona-, deca- ir dodeka- metilendiaminas, 2,2,4-arba 2,4,4-trimetilheksametilendiaminas, propilendiaminas ir atitinkami polialkilendiaminai, kaip pvz., polipropilendiaminas, polieterdiaminas, turintys molekulinę masę nuo 200 iki 4000, pvz., polioksietilendiaminas, polioksipropilendiaminas, polioksitetrametilendiaminas, 1,3- arba 1,4-butilendiaminas, izoforondiaminas, 1,2- ir 1,4-diaminocikloheksanas, 4,4'-diaminodicikloheksilmetanas, bis-(3-metil-4-aminocikloheksil)metanas, 2,2-bis-(4-amino-cikloheksil-)propanas, 4,7-dioksoadodekon-1,10-diaminas, 4,9-dioksoadodekan-1,12-diaminas, 7-metil-4-, 10-dioksatriidekan- 1,13-diaminas, nitril-tris-(etan- 15 aminas), etanolaminas, propanolaminas, N-(2-aminoetil) etanolis, polieterpoliaminas, bis-(3-aminopropil) metilaminas, 3-amino-1-metilamino-propanas, 3-amino-1-cikloheksilamino-propanas, N-(2-hidroksietil)etilen- 20 diaminas, tris-(2-aminoetil)aminas ir poliaminai, turintys formulę



kurioje n yra sveikas skaičius tarpe tarp 1 ir 6, 25 geriausia - tarpe tarp 1 ir 3. R₁ ir R₂ yra vienodos arba skirtingos alkileno grupės arba cikloalkileno grupės arba eterinės alkileno grupės su 2-6, geriausia su 2-4 C-atomais. Tokių polialkilienpoliaminų pavyzdžiais yra dietilentriaminas, dietilentetraminas, 30 tetraetilenpentaminas, dipropilentriaminas, tripropilentetraminas, tetrapropilenpentaminas ir dibutilentriaminas.

Grandinės prailginimui naudojami ir di- ir politiolai, 35 kaip, pvz., ditioetilenglikolis, 1,2- ir 1,3-propanditiolas, butanditiolas, pentanditiolas, heksanditiolas ir kiti di ir popolių SH-analogai.

Nesočių etileninių grupių įvedimui į poliuretanus tinka nesočių etileninių karbolinių rūgščių hidroksi-alkilesteriai, tokie kaip pvz., hidroksietilakrilatas, 5 hidroksipropilakrilatas, hidroksibutilakrilatas, hidroksiamilakrilatas, hidroksiheksilakrilatas, hidroksioktilakrilatas ir atitinkami metakrilo-, fumaro-, maleino-, krotono- ir izokrotono rūgšties hidroksilalkesteriai.

10

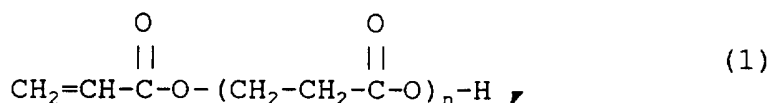
Nesotaus poliuretano padengimo masėse naudojama nuo 56 iki 89 masės %.

15

Šalia aprašyto, poliuretano A padengimo masė turi 3-30 masės % mažiausiai dar vieno nesotaus etileninio monomero B. Esminiu išradimo požymiu yra tai, kad komponentė B, dalinai turi 50-100 masės % vieno arba kelių nesočių etileninių monomerų, turinčių karboksilines grupes. Atskiru atveju, kartu su šiuo ar 20 šiais karboksilo grupę turinčiais monomerais, galima naudoti kitus nesočius etileninius monomeras, be to, šių monomerų kiekį reikia taip parinkti, kad bendras komponentės B kiekis sudarytų nuo 3 iki 30 masės %. Ypač vertingos padengimo masės gaunamos tada, kai masė 25 turi nuo 5 iki 18 masės %, skaičiuojant nuo bendro padengimo masės svorio, vieną arba kelis nesočius etileninius monomeras, turinčius karboksilines grupes. Savaime aišku, ir šiuo atveju galima pridėti, jeigu reikia, kitų nesočių etileninių monomerų, be to, šių 30 monomerų kiekis parenkamas toks, kad bendras nesočių etileninių monomerų kiekis (komponentė B) maksimaliai sudarytų 30 masės %.

35

Tinkamais komponentės B pavyzdžiais, turinčiais nesočių etileninių monomerų su karboksilo grupe, yra β -karboksietilakrilatai formulės (1), kai $n=1$



akrilo rūgštis, metakrilo rūgštis, fumaro-, maleino-, undeceno-, krotono-, izokrotono, cinamono rūgštis.

5

Jeigu karboksilo grupę turinčiu monomeru yra akrilo rūgštis, tai akrilo rūgštis naudojama geriausiai kombinacijoje su kitu karboksilo grupę turinčiu monomeru.

10

Geriausia naudoti β-karboksietilakrilatą formulės (1), kai n vidutiniškai lygus vienam.

Monomerų pavyzdžiais, kurie atskirais atvejais naudojami kartu su vienu arba keliais monomerais, turinčiais hidroksilines grupes, reikia paminėti etoksietoksietilakrilatą, N-vinilpirolidoną, fenoksi-etilakrilatą, dimetilaminoetilakrilatą, hidroksietilakrilatą, butoksietilakrilatą, izobornilakrilatą, dimetilakrilamidą ir diciklopentilakrilatą. Be to, tinkami di- ir poli-akrilatai, kaip antai, butan-dioldiakrilatas, trimetilolpropandi- ir triakrilatas, pentaeritritdiakrilatas ir aprašyti ϵ EP-A-250631 linijiniai ilgos grandinės diakrilatai, turintys molekulinę masę nuo 400 iki 4000, geriausiai - nuo 600 iki 2500. Abi akrilo grupės gali būti, pvz., atskirtos polioksibutileno struktūra. Be to, naudojamas 1,12-dodecildiakrilatas ir 2 mol. akrilo rūgšties su 1 mol. riebiojo dimerinio alkoholio reakcijos produkto, kuris dažniausiai turi 36 C-atomus.

30

Taip pat tinka aprašytų monomerų mišiniai.

Kombinacijai su monomeru, turinčiu karboksilo grupes, dažniausiai naudojamas N-vinilpirolidonas,

35

fenoksietilakrilatas, trimetilolpropantriakrilatas, izobornilakrilatas ir šių monomerų mišiniai.

5 Fotoiniciatorius, naudojamas padengimo masėse pagal išradimą nuo 0,5 iki 8 masės %, geriausiai nuo 2 iki 5 masės %, keičiasi, keičiantis sukietinamam dangai spinduliavimui (ultravioletiniam spinduliavimui, elektroniniam spinduliavimui, matomos šviesos). Geriausia padengimo masės pagal išradimą sukietinamos
10 ultravioletiniu spinduliavimu. Šiuo atveju dažniausiai naudojami fotoiniciatoriai ketono pagrindu, pvz., acetofenonas, benzofenonas, dietoksiacetofenonas, propijofenonas, benzoinas, benzilas, benzildimetilketalis, antrachinonas, tioksanonas ir ioksantono dariniai, o
15 taip pat įvairių iniciatorių mišiniai.

Kitos, pagal išradimą svarbios komponentės padengimo masėje nuo 0,05 iki 6,0 masės %, geriausia nuo 1,2 iki 2,0 masės %, yra epoksialkoksisisilantai, t.y. 2-(3,4-
20 epoksicikloheksil)etiltrietoksisilanas, γ -glicidiloksi-propiltrimetoksisilas ir 3,4-epoksibutiltrietoksisilanas. Šie alkoksisisilantai yra standartinės medžiagos, ir todėl nereikalauja pilnesnio paaiškinimo.

25 Be to, padengimo masės pagal išradimą, gali pagal poreikį turėti įprastų pagalbinių medžiagų ir priedų įprastais kiekiais, geriausiai nuo 0,05 iki 10 masės %, perskaičiuojant į padengimo masės svorį. Tokių medžiagų pavyzdžiais yra medžiagos, padidinančios tankumą, ir
30 plastifikatoriai. Padengimo masę ant stiklo paviršiaus galima padengti žinomais padengimo būdais, kaip antai apipurškiant, valcuojant, apliejant, panardinant, rakeliuojant arba tepant teptuku.

35 Lako plėvelės sukietinamos spinduliavimu, geriausiai ultravioletiniais spinduliais. Apspinduliavimo įtaisai ir sukietinimo sąlygos žinomos iš literatūros (plg.

pvz., R. Holmes, U.V. and E.B. Curing, Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom, 1984), ir jų nereikia aprašinėti.

5

Šio išradimo objektu yra taip pat ir stiklo paviršiaus padengimo būdas, kuriuo

- 10 I) padengiama spinduliavimu sukietinama masė, padengimo masė, kurioje yra
- A) 56-89 masės % nesotaus dietileninio poliuretanų, kuriame gali būti bent jau karbamido grupės,
- 15 B) 3-30 masės % bent jau nesotaus etileninio monomero,
- C) 0,5-8 masės % bent jau fotoiniciatoriaus, ir
- 20 D) 0,05-6 masės % alkoksisilano, be to komponentų A-D svorių suma visais atvejais sudaro atitinkamai 100 masės %.
- 25 II) padengimo masė sukietinama ultravioletiniu arba elektroniniu spinduliavimu.

Būdas skiriasi tuo, kad

- 30 1) Komponente B naudojamas vienas arba keli nesotūs etileniniai monomerai, turintys karboksilo grupes, ir jeigu reikia, kartu su kitais nesočiais etileniniais monomerais, ir
- 35 2) komponente D naudojamas alkoksisilanas, turintis epoksidinę grupę.

Išradime siūloma kompozicija ypač gerai tinka optiniam stiklo pluoštui padengti. Naudojant optinį stiklo pluoštą kaip šviesolaidį, ypatingai svarbu, kad padengimo masė, mechaniškai uždengta ant paviršiaus, turėtų gerą sukibimą su stiklo pluošto paviršiumi. Sukibimas prarandamas sugėrus drėgmę, ko negalima išvengti naudojant stiklo pluoštą kaip šviesolaidį (pvz., ryšių stotyse šviesolaidžiai guli ore), sugadinamas lakas ant šviesolaidžio paviršiaus. Šiuos nepadengtus paviršius gali sugadinti, pvz., dulkės, ir todėl šviesolaidžio optinės savybės gali pasidaryti blogos. Dėka šio išradimu siūlomos padengimo kompozicijos, galima pašalinti minėtus dangų trūkumus ir gauti gerai sukibusią, atsparią drėgmei dangą.

15

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

20

Išradimas detaliai iliustruojamas žemiau duodamais pavyzdžiais. Visi duomenys duoti svorio dalimis arba svorio procentais, jeigu nepamėta kitaip.

25

Pavyzdys 1 (palyginimas)

Pagal žinomus metodus (plg. pvz. EP-13-114982) pagaminama spinduliavimu sukietinama kompozicija, susidedanti iš 75,8 dalių nesotaus poliuretano, 9,2 dalių trimetilolpropantriakrilano, 12 dalių fenoksi-etilakrilato, 0,5 dalių benzildimetilketolio ir 2,5 dalių benzofenono, kurioje, esant trimetilolpropantriakrifelatui ir fenoksietilakrilatui, iš pradžių reaguoja 4 moliai 4,4'-metilen-bis-(cikloheksil-izocianato) su 2 moliais polioksipropilen glikolio (molekulinė masė 1000). Šis gautas tarpinis produktas

35

veikiamas 2 moliais 2-hidroksietilakrilato ir po to 1 molio polioksipropilendiamino (molekulinė masė 230). Po to į mišinį įdedama fotoiniciatoriaus.

- 5 Gerai nuvalytų (iš pradžių nuriebalintų) stiklo plokštelių (plotis x ilgis = 98 x 151 mm) kraštai įtvirtinami lipnia juosta Tesakrepp® Nr.4432 (plotis 19 mm) ir padengimo masė uždengiama rakeliavimo būdu (sausos plėvelės storis 180 μm). Tuo pat atliekamas
- 10 sukietinimas įrenginiu, skirtu apspinduliuoti ultravioletiniais spinduliais, kuriame įtaisyti du vidutinio slėgio gyvsidabrio emitteriai, kurių lempų galingumas yra 80 W/cm, juostos slinkimo greitis yra 40 m/min. Apspinduliuojama per 2 pereigas, esant per
- 15 pusę mažesniai apkrovai (= 40 W/cm). Spinduliavimo dozė yra 0,08 J/cm²m (išmatuota dozimetru UVICURE, System EII, firma Eltosch).

Tuo pat po apspinduliavimo matuojamas sukibimas taip:

- 20
- aštriu peiliu atsargiai atlupamas plėvelės galiukas,
 - lipnia juosta prie šio galiuko priklijuojamas kabliukas iš metalinio laido,
- 25
- prijungiamos spyruoklinės svarstyklės, ir kaip galima vienosdesniu greičiu traukiama stačiu kampu,
 - pagal matavimo skalę nustatoma reikalinga atplėšimui
- 30 jėga, išreikšta gramais.

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

Sukibimo bandymų rezultatai parodyti 2 lentelėje.

Sudrėkintos plėvelės sukibimui nustatyti plėvelės tuoj po sukietinimo buvo laikomos 12 valandų baro kameroje, kurioje 90% santykinė drėgmė (γ , F) atitinkamai DIN 50005/kambario temperatūroje (25°C). Sukibimo bandymai buvo atliekami, tik ką išėmus iš šios kameros, panaudojant spyruoklines svarstyklės taip, kad buvo aprašyta ankščiau sukibimo bandymų po apspinduliavimo atveju. Ir šiuo atveju sukibimas buvo matuojamas du kartus. Jeigu sukibimas buvo geras (=aukštas) buvo matuojama dar du kartus, kad būtų patikrintas atsikartojamumas.

Šio tyrimo rezultatai taip pat duoti 2 lentelėje.

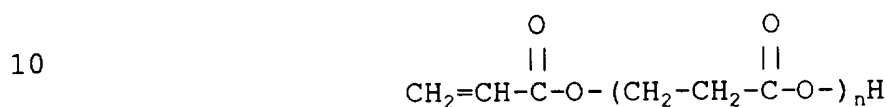
Atlikti sukibimo su lango stiklu tyrimai duoda, kaip laboratorinis metodas, gerus informacijos rezultatus. Šį metodą taiko ir stiklo pluošto gamintojai, nes jis duoda artimas praktikai reikšmes, kurios gerai sutampa su sukibimo su stiklo pluoštu reikšmėmis (tipiškas pluošto storis yra $125\ \mu\text{m}$).

Pavyzdys 2 (palyginimas)

Kaip ir 1 palyginimo pavyzdyje gaminama spinduliavimu sukietinama padengimo kopozicija nesotaus poliuretano pagrindu. Skirtingai nuo 1 palyginimo pavyzdžio, padengimo masė turi papildomai 2 svorio dalis γ -glicidiloksiipropiltrimetoksisilano. Kaip ir 1 pavyzdyje ši masė uždengiama rakeliavimo būdu ant stiklo plokštelės (sausos plėvelės storis $180\ \mu\text{m}$) ir sukietinama veikiant vidutinio slėgio gyvsidabrio lempa (dozė $0,08\ \text{J}/\text{cm}^2$). Matuojamas sukibimas tuoj po sukietinimo ir palaikius 12 val. 90% santykinės drėgmės oro atmosferoje kambario temperatūroje. Rezultatai duoti 2 lentelėje.

Pavyzdys 3 (palyginimas)

Kaip ir 1 palyginimo pavyzdyje gaminama spinduliavimu sukietinama padengimo kompozicija nesotaus poliuretano pagrindu, besiskirianti tuo, kad vietoj 12 dalių fenoksietilakrilato čia imama 12 dalių β-karboksietilakrilato



kai n=1 (prekės vardas "SIPOMER B-CEA", firma ALCOLAC).

Sukibimo bandymų rezultatai duoti 2 lentelėje.

Pavyzdys 4

Kaip ir 3 pavyzdyje gaminama spinduliavimu sukietinama kompozicija nesotaus poliuretano ir β-karboksietilakrilato pagrindu. Skirtingai nuo pavyzdžio 3, kompozicija papildomai turi 2 dalis γ-glicidiloksipropiltrimetoksisilano.

Sukibimo bandymų rezultatai duoti 2 lentelėje.

Pavyzdys 5

Kaip ir 3 pavyzdyje gaminama spinduliavimui sukietinama kompozicija, kuri skirtingai nuo 3 pavyzdžio, papildomai turi 2 dalis 2-(3,4-epoksicikloheksil)etiltriethioksisilano.

Sukibimo bandymų rezultatai duoti 2 lentelėje.

Pavyzdys 6 (palyginimas)

Kaip ir 3 pavyzdyje gaminama spinduliavimui sukietinama kompozicija, kuri skiriasi nuo 3 pavyzdžio, kad papildomai turinti 2 dalis N-β-aminoetil-γ-aminopropil-trimetoksisilano.

Sukibimo bandymų rezultatai duoti 2 lentelėje.

10 Pavyzdys 7 (palyginimas)

Kaip ir 1 palyginimo pavyzdyje gaminama spinduliavimui
sukietinama kompozicija nesotaus poliuretano pagrindu,
besiskirianti tuo, kad vietoj 12 dalių
15 fenoksietilakrilato čia naudojama 12 dalių akrilo
rūgšties.

Sukibimo bandymų rezultatai duoti 2 lentelėje.

20 Pavyzdys 8 (palyginimas)

Kaip ir 7 pavyzdyje gaminama spinduliavimui sukietinama kompozicija, kuri skirtingai nuo 7 pavyzdžio papildomai turi 2 svorio dalis γ -glicidiloksi propil trimetoksilano.

Lentelė 1: Padengimo masių sudėtis

Pavyzdys	1	2	3	4	5	6	7	8
Nesotus poliuretanas ¹⁾	75,8	75,8	75,8	75,8	75,8	75,8	75,8	75,8
Trimetilolpropon-triakrilatas	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2
Fenoksietilakrilatas	12	12	-	-	-	-	-	-
β-karboksietil-akrilatas	-	-	12	12	12	12	-	-
Akrilo rūgštis	-	-	-	-	-	-	12	12
Benzildimetilketalis	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Pavyzdys	1	2	3	4	5	6	7	8
Benzofenonas	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Alkoxisilanas I ²⁾	-	2,0	-	2,0	-	-	-	2,0
Alkoxisilanas II ³⁾	-	-	-	-	2,0	-	-	-
Alkoxisilanas III ⁴⁾	-	-	-	-	-	2,0	-	-

Lentelės 1 paaiškinimai:

- 5
- 1) Poliuretano gavimas aprašytas pavyzdyje 1,
- 2) γ -glicidiloksi-propil-trimetoksisilanas,
- 3) 2-(3,4-epoksicikloheksil)etil-trietoksisilanas,
- 10 4) N- β -aminoetil- γ -aminopropil-trimetoksisilanas.

Lentelė 2: Sukibimo tyrimų rezultatai

Pa- vyz- dys	Medžiaga, padidinanti sukibimo tvirtumą, (D)	Sukibimas po sukietėjimo (kg)	Sukibimas po 12 val. laikymo 90% drėgmės atmosferoje
1	-	1000-1100	25
2	γ -glicidiloksi-propil- trimetoksisilanas	1000-1100	50-100
3	-	110-1200	20-50
4	γ -glicidiloksi-propil- trimetoksisilanas	1200-1400	800-850
5	2-(3,4-epoksiciklo- heksil)etil-trietoksisi- lanas	1200-1400	800-850
6	N- β -aminoetil- γ -amino- propil-trimetoksisilanas ¹⁾	1000-1200	850-950
7	-	1000-1100	50-100
8	γ -glicidiloksi-pro- pil-trimetoksisilanas	1000-1200	800-850

- 15 1) padengimo masė neskaidri.

Pavyzdžiai 1-8 rodo, kad naudojant alkoksisilanus, turinčius epoksidines grupes kombinacijoje su nesočiais etileniniais monomerais, turinčiais karboksilines grupes kaip rišiklius (pavyzdžiai 4, 5, 8), gaunamos padengimo masės, kurios yra skaidrios ir kurių sukibimas palaikius drėgnoje aplinkoje nesumažėja arba sumažėja neryškiai, tuo metu, kai naudojant rišikliais alkoksisilanus, turinčius epoksidines grupes be kombinacijos su monomerais, turinčiais karboksilines grupes (pavyzdys 2), o tik naudojant karboksilinę grupę turinčius monomeres be kombinacijos su alkoksisilanaais, turinčiais epoksidinę grupę (pavyzdžiai 3 ir 7), galima pastebėti didelį sukibimo sumažėjimą adsorbuojantis drėgmei. Kartu naudojant karboksilo grupę turinčius monomeres su kitais rišikliais, kaip pvz., amino grupę turinčiais alkoksisilanaais, nors ir stebimas labai nedidelis sukibimo sumažėjimas adsorbuojant drėgmę, ši kompozicija yra neskaidri ir todėl netinkama stiklo pluoštų padengimui (pavyzdys 6).

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

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

5

A) nuo 56 iki 89 masės % nesotaus dietileninio poliuretano, kuriame gali būti pagal reikalą bent jau karbamido grupės,

10

B) nuo 3 iki 30 masės % bent jau nesotaus etileninio monomero,

C) nuo 0,5 iki 8 masės % bent jau fotoiniciatoriaus, ir

15

D) nuo 0,05 iki 6 masės % alkoksisilano, be to, komponentų A-D svorių suma sudaro atitinkamai 100 masės %, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad

20

1) komponente B yra vienas arba keli nesotūs etileniniai monomerai, turintys karboksilines grupes, o jeigu reikia - kartu su kitais nesočiais etileniniais monomerais, ir

25

2) komponente D yra alkoksilanai, turintys epoksidines grupes.

2. Padengimo kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad komponentės D yra nuo 1,2 iki 2,0 masės %, be to komponentų A - D svorių suma sudaro 100 masės %.

30

3. Padengimo kompozicija pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad komponente D yra γ -glicidiloksipropiltrimetoksisilanas arba 2-(3,4-epoksicikloheksil)-etiltrietoksisilanas arba 3,4-epoksibutiltrietoksisilanas.

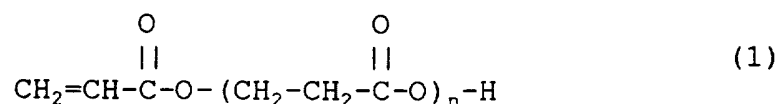
35

4. Padengimo kompozicija pagal vieną 1-3 punktų, b e -
s i s k i r i a n t i tuo, kad komponentės B 50-100
masės % susideda iš vieno arba kelių nesočių etileninių
5 monomerų, turinčių karboksilines grupes.

5. Padengimo kompozicija pagal vieną iš 1-4 punktų,
b e s i s k i r i a n t i tuo, kad padengimo masė turi
10 5-18 masės % (skaičiuojant nuo visos kompozicijos
masės) vieną arba kelis nesočius etileninius monomerus,
turinčius karboksilines grupes, ir jeigu reikia, kitus
nesočius etileninius monomerus, b e t o bendras
maksimalus monomerų kiekis sudaro 30 masės %,
perskaičiavus į bendrą visos kompozicijos masę.

15

6. Padengimo kompozicija pagal vieną iš 1-5 punktų,
b e s i s k i r i a n t i tuo, kad komponente B yra
bent jau β-karboksietilakrilatas formulės 1



20

kurioje n vidutinė reikšmė lygi 1.

7. Padengimo kompozicija pagal vieną iš 1-6 punktų,
b e s i s k i r i a n t i tuo, kad ji papildomai turi
25 bent jau sinergetiką ir/arba įprastų pagalbinių me-
džiagų ir priedų.