



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203361

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 23 03 79
/21/ /PV 1950-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/76

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

STERNSCHUSS ANTONÍN ing., STANĚK MILAN ing.
a ZACHOVAL JAROMÍR ing. CSc., PRAHA

(54) Fotopolymerní komposice

Předmětem vynálezu jsou komposice, použitelné jako transparentní i pigmentované nátěrové hmoty, tmely, povlaky, tiskové barvy a pojiva pro vrstvené hmoty vytvrzované ultrafialovým zářením.

Z patentové literatury, zejména americké /US patent číslo 2 453 770; 2 453 769; 3 013 895; 3 051 591; 3 326 710; 3 511 710; 3 528 844; 3 673 140; 3 700 643; 3 715 293; 3 759 807; 3 772 062/ je známo, že je možno připravit transparentní i pigmentované komposice, které se po přidání vhodných iniciátorů vytvrdí během několika sekund působením ultrafialového záření. Tyto komposice obsahují jako hlavní složku monomery, oligomery a nízkomolekulární polymery, vzniklé esterifikací jedno-, dvoj- a vícefunkčních alkoholů nebo epoxidových sloučenin kyselinou akrylovou nebo metakrylovou. Směsi těchto esterů ve vhodných vzájemných poměrech pak mohou být užity jako nátěrové hmoty, poskytující po vytvrzení velmi tvrdé filmy.

Je také známo, že obdobným způsobem je možno vytvrdit i běžné nenasyčené polyesterové pryskyřice, tj. polymaleináty nebo polyfumaráty, rozpuštěné ve styrenu. Podstatou vytvrzování těchto pryskyřic je kopolymerace monomerního styrenu s olefinickými dvojnými vazbami fumarátových nebo maleinátových zbytků v polyesteru. Tato kopolymerace je však inhibována kyslíkem, který vzhledem ke svému radikálovému charakteru reaguje snadno s radikály styrenu a tvoří poměrně stabilní polymerní peroxidy /Hulme B. E. Paint Manuf. 45 /1975/ č. 2 str. 9-13, 16/. Následkem této konkurenční reakce zůstává na povrchu nátěrového filmu, vystaveného působení vzdušného kyslíku, tenká lepivá vrstva. Proto se do těchto pryskyřic přidává malé množství parafinu, který se v nevytvrzené pryskyřici rozpustí. Vyloučí se však na počátku vytvrzování a na nátěrovém filmu vytvoří souvislou vrstvu, chránící film před účinkem vzdušného kyslíku. Tuto parafinovou vrstvu je pak nutno odstranit broušením a navíc parafin, vyloučený v počáteční fázi kopolymerace, absorbuje i část UV záření, čímž brání dokonalému vytvrzení nátěrového filmu.

V provozní praxi se tento nedostatek odstraňuje dvojstupňovým vytvrzováním polyesterových

nátěrových filmů /Heine H. G., Traenckner H. J., Progress in Organic Coatings 3 /1975/ str. 115-139/. Nejprve se kopolymerace iniciuje ozářením nízkotlakou rtuťovou výbojkou a předželaťtinovaný film s vystoupeným parafinem se pak dotvrdí pod vysokotlakou rtuťovou výbojkou, která vedle UV záření poskytuje i silné záření tepelné.

Z čs. patentu č. 99 811 a 99 813 je také známo, že styrenové roztoky nenasycených polyesterů, vzniklých esterifikací dvojmocných alkoholů směsí maleinanhydridu a kyseliny 4-chlor-delta⁴-tetrahydroftalové po přidání organických peroxidů a kovových mýdel zasychají i v tenké vrstvě nelepivě.

Nyní jsme však zjistili, že styrenové roztoky nenasycených polyesterů na bázi kyseliny 4-chlor-delta⁴-tetrahydroftalové, zvláště v přítomnosti esterů kyseliny akrylové a metakrylové se po přidavku běžných iniciátorů fotopolymerace dobře vytvrzují působením UV záření a po vytvrzení se vyznačují tvrdým, lesklým a nelepivým povrchem.

Vynález se týká fotopolymerizovatelných kompozic na bázi organických sloučenin s nejméně jedním vinylickým zbytkem a nenasycených polyesterů vytvrzovaných známými iniciátory fotopolymerace, vyznačených tím, že obsahují 5 až 85 hmotnostních dílů nenasyceného polyesteru vzniklého esterifikací dvoj- a/nebo vícemocných alkoholů obsahujících dvě až čtyři hydroxylové skupiny směsí alfa, beta- nenasycené dikarboxylové kyseliny o počtu atomů C 4 až 5 a kyseliny 4-chlor-delta⁴-tetrahydroftalové a/nebo anhydridů těchto kyselin, přičemž obsah alfa, beta-nenasycené dikarboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu je minimálně 10 a maximálně 90 mol %.

Nenasycené polyesteru uvedené v tomto vynálezu vznikají polyesterifikací dvoj- a vícemocných alkoholů při teplotách mezi 100 až 250 °C alfa, beta-nenasycenými dikarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy, přičemž část těchto nenasycených kyselin je nahrazena kyselinou nasycenou.

V tomto vynálezu je touto nasycenou kyselinou kyselina 4-chlor-delta⁴-tetrahydroftalová nebo její anhydrid. Z alfa-, beta- nenasycených kyselin, resp. anhydridů je nejpoužívanější maleinanhydrid, běžná je i kyselina fumarová, ale jsou známy i polyesteru na bázi kyseliny itakonové, mesakonové, citrakonové a akonitové. Těmito kyselinami se esterifikují dvojmocné alkoholy, jako je např. etylenglykol, diethylenglykol, propan- a butandiol, 1,6-hexandiol, neopentylglykol, deriváty difenylolpropanu nebo difenylolmetanu vzniklé hydrogenací nebo adicí etyleň- nebo propylenoxidu, dále cyklohexandiol-1,2 a další. Z vícemocných alkoholů jsou nejobvyklejší glycerin, trimetylolpropan a trimetyloleťtan a pentaerytrit.

Vytvrzování nenasycených polyesterů je kopolymerace zbytků alfa, beta- nenasycených kyselin, zabudovaných v polyesterových řetězcích, s vinylickými dvojnými vazbami monomerů, oligomerů nebo i výšemolekulárních sloučenin, ve kterých jsou polyesteru rozpouštěny. Nejběžnější je styren, vinyltoluen, dále alfa-metylstyren a divinylbenzen. Zvláště důležité pro fotopolymerní směsi jsou estery kyseliny akrylové a metakrylové, které urychlují vytvrzování. Jsou to estery jedno-, dvoj- a vícefunkčních alkoholů, jako např. etylakrylát, etandiolakrylát, trimetylolpropantriakrylát, stejně jako obdobné metakryláty. Do této skupiny patří i produkty esterifikace akrylové a metakrylové kyseliny, oligomery s nízkomolekulárními polymery, především na bázi bis-/4-hydroxyfenyl/-propanu, obsahující trojčlenné oxiranové kruhy, a reagující s karboxylovými skupinami za vzniku esterů podobně jako alkoholy. Jde o akrylové nebo metakrylové estery běžných epoxidových pryskyřic, případně jejich předkondenzátů s nasycenými i nenasycenými dikarboxylovými kyselinami. Takový předkondenzát vznikne např. zahřátím dvou molů dian-bis /glycidyléteru/ s jedním molem kyseliny adipové, který se pak dále esterifikuje dvěma moly kyseliny akrylové.

Jako iniciátory fotopolymerace slouží především aromatické ketony, případně halogenované, benzoin a jeho deriváty, hlavně pak jeho alkylétery, xanthony, halogenované xanthony a thioxanthony aj.

Z inhibitorů polymerace je nutné jmenovat především fenoly, alkylofenoly, alkoxyfenoly, organické deriváty síry a měďné soli organických kyselin.

Podstatu vynálezu nejlépe ozřejmí následující příklady:

P ř í k l a d 1

Roztok obsahující 40 g styrenu a 60 g nenasyceného polyesteru, připraveného polyesterifikací 4,2 molu etylenglykolu směsí obsahující 3 moly anhydridu kyseliny 4-chlor-delta⁴-tetrahydroftalové a 1 mol maleinanhydridu, o číslu kyselosti 44,6 mg KOH/g a stabilizovaný 0,02 % hydrochinonu byl v různých poměrech smíchán s roztokem 40 g styrenu a 60 g diesteru připraveného z 1,68 molu epoxidové pryskyřice o mol. hmot. 381,1 a 3,2 molů kys. akrylové. Roztoky po smíchání katalyzovány 0,5 % komerčního fotoiniciátoru na bázi alkyléteru bezoinu a filmy nanesené na sklo o tloušťce 0,035 mm ozářeny po dobu 30 s rtuťovou výbojkou RVC 400 W /výrobce Tesla Praha/. Po ozáření měřena tvrdost tužkou. Výsledky jsou uvedeny v tabulce:

hmot. díly polyesteru ve styrenu	hmot. díly epoxysteru ve styrenu	tvrdost tužkou
-	100	7
10	90	8
20	80	9
30	70	9
40	60	8
60	40	8
80	20	8
100	-	7

P ř í k l a d 2

50 g polyesteru připraveného z 1 molu anhydridu kyseliny 4-chlor-delta⁴-tetrahydroftalové, dvou molů maleinanhydridu a 3,3 molů neopentylglykolu o číslu kyselosti 28,3 mg KOH/g rozpuštěno v 50 g styrenu a roztok stabilizován 0,02 % terc. butylpyrokatechinu. K 50 g tohoto roztoku přidáno 20 g trimetylolpropantriakrylátu a 30 g butandioldiakrylátu. Po přidavku 1 % komerčního fotoiniciátoru jako v př. 1 po ozáření rtuťovou výbojkou po dobu 30 s vykázal nátěrový film tvrdost tužkou 9.

P ř í k l a d 3

Fotopolymerní směs obsahující 20 g styrenového roztoku polyesteru a 70 g akrylového diesteru epoxidové pryskyřice /viz př. 1/ a 10 g jemně disperovaného síranu barnatého byla iniciována 2 g fotoiniciátoru jako v př. 1. Nátěrový film nanesený na sklo po 30 s expozici v UV záření vykázal tvrdost tužkou 10.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Fotopolymerní kompozice na bázi organických sloučenin s nejméně jedním vinylickým zbytkem a nenasycených polyesterů, vytvrzované známými iniciátory fotopolymerace, vyznačené tím, že obsahují 5 až 85 hmotnostních dílů nenasyceného polyesteru vzniklého esterifikací dvojj- a/nebo vícemocných alkoholů obsahujících dvě až čtyři hydroxylové skupiny směsí alfa, beta-nenasycené dikarboxylové kyseliny o počtu atomů C 4 až 5 s kyselinou 4-chlor-delta⁴-tetrahydroftalovou a/nebo anhydridů těchto kyselin, přičemž obsah alfa, beta-nenasycené dikarboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu v této směsi je minimálně 10 a maximálně 90 mol %.