



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 05 81
(21) PV 3361-81
(89) 689260, SU

(40) Zveřejněno 15 09 83
(45) Vydáno 15 01 85

(11) **229 859**
B1

(51) Int. Cl.³
C 08 L 75/04,
C 09 D 3/72

(75)
Autor vynálezu

PRONINÁ INNA ALEXEJEVNA, KLJAZMA, ŽIDKOVÁ LJUDMILA DMITRIJEVNA,
REDKOVÁ ELENA ALEXANDROVNA, ILJINÁ KLAVDIA DMITRIJEVNA,
NEPOMNAŠČIJ ANATOLIJ ISAAKVIČ, MOSKVA,
SKUINŠ LEON MARTYNOVIČ, RIGA,
TROJENKO VLADIMÍR IVANOVIČ, CHOŤKOVO, (SU)

(54) Foto- nebo radiačně chemický vytvrzovaná směs

Vynález je nejvýhodněji použitelný při přípravě nátěrových vrstev, lepidel, adheziv, směsí, které se vytvrzují foto- nebo radiačně-chemickými způsoby.

Cílem vynálezu je zlepšení stálosti směsí vůči světlu.

Proto směs jako oligouretanakrylát obsahuje oligouretanakrylát s 0,5 až 10 % močovinných skupin při následujícím poměru složek (hmot. díly):
oligouretanakrylát s 0,5 až 10 % močovinných skupin - 30 až 90;
ethylenicky nenasyčený monomer-rozpouštědlo - 30 až 70.

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEV				CAS.	OSCL/POSTA	WIL 82	OŠLO	5141	CJ
PV.....									
PŘIL	UTVAR	REF	VYŘIZ						

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 30.12.77

Заявка: 2565317/23-05

МКИ² C08 L75/I2

Авторы: Пронина И.А., Жидкова Л.Д., Редкова Е.А.,
Ильина К.Д., Непомнящий А.И., Скуиньш Л.М.,
Троенко В.И.

Заявитель: авторы

Название изобретения: ФОТО- ИЛИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИ
ОТВЕРЖДАЕМЫЙ СОСТАВ

Настоящее изобретение относится к фото- или радиационно-химически отверждаемому составу, используемому для лакокрасочных материалов, клеев, компаундов.

Известен радиационно-химически отверждаемый состав, включающий олигоуретанакрилат, содержащий 0,2-5% третичного азота, и этиленненасыщенный мономер-растворитель при следующем соотношении компонентов /вес.ч./: олигоуретанакрилат - 30-70, этиленненасыщенный мономер-растворитель - 70-30 [1].

Недостаток указанного состава заключается в том, что он обладает сравнительно низкой светостойкостью.

Цель изобретения - повышение светостойкости состава.

Цель достигается тем, что фото- или радиационно-химически отверждаемый состав, включающий олигоуретанакрилат и этиленненасыщенный мономер-растворитель, в качестве олигоуретанакрилата он содержит олигоуретанакрилат с 0,5-10% мочевиных групп при следующем соотношении компонентов /в вес.ч./:

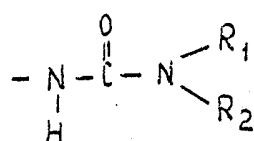
олигоуретанакрилат с 0,5-10% мочевиных групп
30-90,

этиленненасыщенный мономер-растворитель 30-70.

Олигоуретанакрилат с 0,5-10% мочевиных групп получают в процессе их синтеза модификацией ди- и моно-замещенными аминами при степени конверсии диизоцианата - 80-95%.

В результате такой модификации в структуре олигоуретанакрилатов образуются мочевиные группы, "А", которые в дальнейшем определяют свойства составов,

где "А" может



$\text{R}_1 = \text{H}_2$ алкил

$\text{R}_2 =$ алкил

При этом необходимо, чтобы содержание мочевиных групп в олигоуретанакрилате составляло 0,5-10% предпочтительно 4-6%, что соответствует введению замещенных алифатических аминов в рецептуру олигоуретанакрилата в количестве 0,5-5%, предпочтительно 1-4%, и количеству третичного азота в структуре олигоуретанакрилата 0,1-1,5%.

В качестве олигоуретанакрилатов используют продукт взаимодействия полиизоцианата, полигидроксильного соединения и этиленненасыщенного гидроксилсодержащего соединения.

В качестве полигидроксильного соединения при получении олигоуретан (мет)акрилатов могут быть использованы:

- 1) полиолы /глицерин, триметилолпропан и др. аналогичные/;
- 2) простые олигоэфиры /оксипропилированные или окислированные глицерины, триметилолпропан и этилендиамин с мол.массой 250-3000/;
- 3) сложные олигоэфиры /продукты этерификации жирных кислот растительных масел многоатомными спиртами или аминоспиртами/.

В качестве растительных масел и их жирных кислот можно использовать касторовое, подсолнечное, хлопковое и др.

Из ди- и полиизоцианатов можно применять: ароматические, алифатические и циклоалифатические изоцианаты и их аддукты.

В качестве соединения, содержащего этиленовую связь и группу с активным по отношению к изоцианатной группе атомом водорода, можно использовать монометакриловый эфир этилен или пропиленгликоля, аллиловый спирт и др.

Для модификации олигоуретанакрилатов, согласно изобретению используют замещенные алифатические амины.

Олигоуретанакрилаты получают любым из известных способов.

Первым способом вначале получают предполимер, содержащий свободные изоцианатные группы, взаимодействием диизоцианата и полигидроксильного соединения, который затем реагирует с этиленненасыщенным гидроксилсодержащим соединением.

По второму способу полиизоцианат реагирует с этиленненасыщенным оксисоединением с образованием моноуретана, последующая реакция образовавшегося аддукта с полигидроксильным соединением приводит к образованию олигоуретанакрилата.

По третьему способу для получения олигоуретанакрилата все компоненты реакции загружают одновременно.

Конечная стадия является общей для всех способов: по достижению содержания изоцианатных групп в олигоуретанакрилате на второй стадии, равной 0,15-1,5%, вводится 1-2,5% замещенного алифатического амина, от эквивалента изоцианатных групп.

Для исследования свойств олигоуретанакрилатов готовились полимеризационно-способные системы путем растворения ненасыщенного олигоуретанакрилата в полимеризационно-способном мономере-растворителе или смеси растворителя.

Готовые растворы олигоуретанакрилатов наносились

с помощью аппликатора на стеклянные подложки для получения пленок толщиной 60-200 мкм.

Фотохимическое отверждение систем проводили под действием УФ-облучения при использовании ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 мощностью 375 ватт и на расстоянии от источника света 25-28 см.

Радиационно-химическое отверждение составов проводили на ускорителе электронов с энергией электронов 500 кэВ при мощности дозы 1-10 Мрад/с, облучение в среде азота.

Степень отверждения пленки определяли по изменению относительной твердости /по маятниковому прибору М-3/ и по содержанию гель-фракции в свободной пленке, определяемой 15-кратной экстракцией в ацетоне /в аппарате Сокслета/.

Светостойкость отвержденных пленок определяли визуально после облучения под лампой ПРК-2 в течение 6 часов.

Для сравнения были испытаны композиции олигоуретанакрилатов на основе полигидроксильных соединений со встроенным атомом азота, немодифицированных моно- и дизамещенными аминами.

Данные сравнительных опытов показывают, что композиции на основе олигоуретанакрилатов, модифицированных моно- и дизамещенными аминами обладают большей светостойкостью при сохранении скоростей отверждения и физико-механических свойств /см. примеры 12, 13/.

Причем в случае использования олигоуретанакрилатов со встроенным третичным атомом азота и имеющих благодаря ему высокие скорости фото- и радиационно-химического отверждения, введение алифатических замещенных аминов оказывает стабилизирующее действие на светостойкость пленок отвержденных составов, что объясняется электрондодонорными свойствами мочевиновых групп, образующихся в результате реакции аминов с остаточными изоциа-

натными группами.

В случае же использования олигоуретанакрилатов без встроенного третичного атома азота введение алифатических замещенных аминов оказывает еще и ускоряющее действие на скорость фото- и радиационно-химического отверждения систем на основе олигоуретанакрилатов.

Для иллюстрации изобретения ниже приводятся примеры, которые для удобства сведены в таблицу № I.

Таблица I

№ пп	Состав олигоуре- танакрилата, %	Состав композиции					Содержа- ние мо- чевинных групп в олиго- уретан- акрилате %, от ве- са компо- зиции	Условия отверждения состава экспозиция под УФ-лам- пой, сек.			Относи- тельная твёрдость пленки	Гель- фракция отверж- денного состава, %	Свето- стой- кость пленки
		Олиго- уре- танак- рилат вес.ч	Моно- мер- раст- вори- тель, вес.ч	Фото- сен- сиби- лиза- тор %	МЭБ	ММА		7	8	9			
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I. I. ПКМГ-35-32					МЭБ	ММА	90-120	0,65-0,70	80-84	без изм.			
2. ТДИ-2,4-38-35	70	30	3	3,9-6,1									
3. МЭГ -25-29			ТММ-3										
			ММА-1:1										
4. ДЭАМ -2-4	60	40	-				4-5	0,67-0,74	81-86	без изм.			
I. Л-503 -26-28	50	50	МЭБ										
			2				60-90	0,66-0,74	88-91	без изм.			
II. 2. ТММ-65/35-42-40													
3. МЭГ -31-30			ТММ-3	2,1-3,7									
4. ДЭАМ -1-2	70	30	-				4-5	0,75-0,80	84-87	без изм.			

I	2	3	4	5	6	7	8	9	II

III. I.Л-3003	-I4-I5	60	ММА	МЭБ					
			БМА-2: I	4					
			40						
2.Л-503	-22-2I	60	40	4		60-90	-	0,68-0,70	88-90 без изм.
3.ТЛ-65/35-35-34					3,6-5,5				
4.МЭГ	-26-25		БМА	ТИМ-3=I:2					
5.ДЭАМ	-3-5	50	50	-		-	4-5	0,74-0,78	85-88 без изм.
I.Л-503	-23,5-24,5		ММА	МЭБ					
IV. 2.ДЭАМ	-50-49	50	50	3		90-120	-	0,69-0,75	87-90 без изм.
3.МЭГ	-25-26				I,8-2,5				
4.ДЭАМ	-I,5-0,5	60	ММА:	-	-		4-5	0,76-0,8I	83-86 без изм.
			ТИМ-3=						
			I:2						
			40						
У. Л-503	-28-29		ММА	МЭБ					
2.ТМЛ-1	6-40-39	60	40	3		90-120	-	0,6-0,65	89-9I без изм.
3.МЭГ	-30-3I	ТИМ-3:			3,5-4,6				
		ММА=I:I							

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
4.ДЭАМ	-2-1	50	50	-		-	4-4,5	0,63-0,68	88-91	без изм.	
УГ. I. ПКМГ	-29-30		ММА:	МЭБ							
			стирол-								
			I:I								
2.ИФДИ	-44-43	40	60	4		90-120	-	0,68-0,73	82-85	без изм.	
3.МЭГ	-25-26				4,2-5,5						φ
			ММА:								
			ТИМ-3=								
			=2:I								
4.ДЭАМ	-2-1	60	40	-		-	3-3,5	0,78-0,82	88-92	без изм.	
УП. I. ПКМГ	-20-44-45		ММА	МЭБ							
2.ТШИ-65/35-34-33	50	50	3			90-120	-	0,84-0,9	93-94	едва заметное пожелтение	
3.МЭГ	-18-19		ММА:		2,5-3,1						
			ТИМ-3=								
			=I:I								
ДЭАМ	-4-3	50	50	-		-	3,5-4	0,77-0,83	89-91	тоже	
УШ. I. Л-3003	19-20		БМА	МЭБ							

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
2.Л-294	-15-14	30	70	3		75-90	-	0,8-0,84	95-96	без изм.

3. I, 6-ГМДИ-37-35 I, 5-2, I

4. МЭГ	-28-29		ММА							
5. ДЭАМ	-1-2	45	55	-		-	3-3,5	0,80-0,83	94-96	едва заметное пожелтение

IX. I. ПКМТ-15-38-35 Стирол МЭБ

2. ТДИ-65/35-33-34	70	30	5			90-120	-	0,8-0,85	94-95	
3. МЭГ	-27-28		стирол		2,4-2,9					
4. ДЭАМ	-2-3	60	40	-		-	3-3,5	0,8-0,82	96-97	тоже
X. I. Л-ЭЭЗ	-31-32	70	ММА	МЭБ						
2. ТЭАМ	-9-10		30	3		60-90	-	0,8-0,83	95-96	без изм.
3. ГМДИ-1,6-32-30			ММА:ТГМ-3=							
			=I:I							

4. МЭГ	-25-24				2,6-3,1					
5. ДЭАМ	-3-4	50	50	-		-	3-3,2	0,78-0,8	94-96	без изм.

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
4.МЭГ	-27-28	40	60	-	-	-	3-3,5	0,84-0,86	94-96	через 2,5 часа по- желтение

Примечание к таблице: пленки выдерживались под лампой ПРК-2 в течение 6 часов.

Условные обозначения:

ПКМГ - касторовое масло, перэтерифицированное глицерином /м.масса 800/.

Л-503 - оксипропилированный глицерин с мол.массой 500.

Л-3003 - " " с мол.массой 3000.

Л-1003 - " " с мол.массой 1000.

Л-294 - оксипропилированный этилендиамин с мол.массой 290.

ПКМГ-15 - касторовое масло, перэтерифицированное 15% триэтанолamina

ПКМГ-20 - " " 20% " "

ТДИ-2,4 - толуилендиизоцианат-2,4.

ТДИ-65/35 - толуилендиизоцианат: смесь изомеров 2,4 и 2,6 в соотношении 65:35.

ГМДИ-1,6 - 1,6 гексаметилендиизоцианат.

ДФМИ- 4,4-дифенилметандиизоцианат

МЭГ- монометакриловый эфир этиленгликоля.

ТЭАМ - триэтанолamin.

ДЭАМ - диэтиламин.

ММА - метилметакрилат

БМА - бутилметакрилат

ТГМ-3 - диметакриловый эфир триэтиленгликоля

МЭБ - метиленовый эфир бензоина

ИФДИ - изофторондиизоцианат

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY				0 3 5 1 4 1	D O Š L O	0 4 . VII 8 2
PV		CAS				
		OSOBY / POŠTA				
PŘIL	UTVAR	REF	VYŘIZ			

-13-

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Фото- или радиационно-химически отверждаемый состав, включающий олигоуретанакрилат и этиленненасыщенный мономер-растворитель, отличающийся тем, что, с целью повышения его светостойкости, в качестве олигоуретанакрилата он содержит олигоуретанакрилат с 0,5-10% мочевиных групп при следующем соотношении компонентов /в вес.ч./:

олигоуретанакрилат с 0,5-10% мочевиных групп	- 30-90,
этиленненасыщенный мономер-растворитель	- 30-70.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

I. Авторское свидетельство СССР № 681854,
кл. C08F 289/00, 1977.

035141
Dolo
04. VII 82

OBJEKT			
PV.....		CAS:	
OSOB./POSTA			
PRIL	UTVAR.	REF	VYRIZ

-14-

АННОТАЦИЯ

Наиболее эффективно настоящее изобретение используется для получения лакокрасочных покрытий, клеев, компаундов, адгезивов, отверждаемых фото и радиационно-химическими способами.

Цель изобретения - улучшение светостойкости составов.

Для этого в качестве олигоуретанокрилата он содержит олигоуретанакрилат с 0,5-10% мочевиных групп при следующем соотношении компонентов (в вес.ч):

олигоуретанакрилат с 0,5-10% мочевиных групп - 30-90;
этиленненасыщенный мономер-растворитель - 30-70.

Předmět vynálezu

Foto- nebo radiačně-chemicky vytvrzovaná směs se zvýšenou stálostí vůči světlu obsahující oligouretanakrylát a ethylenicky nenasyčené monomer-rozpouštědlo, vyznačující se tím, že obsahuje 30-90 hmotnostních dílů oligouretanakrylátu s 0,5 až 10 % močovinových skupin a 30 až 70 hmotnostních dílů ethylenicky nenasyčeného monomeru-rozpouštědla.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Státním výborem pro vynálezy a objevy SSSR, Moskva, (SU)