



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256916

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 12 83
(21) PV 9884-83
(89) 227861, DD
(32)(31)(33) 30 01 83 (WP C 09 J/247567) DD

(11) B₁

(51) Int. Cl.^A

C 09 J 3/14,
C 03 C 27/10

(40) Zveřejněno 15 05 86
(45) Vydáno 25.07.88

(75)
Autor vynálezu

MÄRTIN ROLF, HÖRHOLD MANS-HEINRICH, JENA,
KLEMA ELIZABETH, WEIMAR, WOLF HORST, JENA,
HAASE LUDWIG, APOLDA, RIESENBERG EVELYNE, JENA,
RUDOLPH UTE, SCHÖNGLEINA (DD)

(54)

Způsob výroby lepidel

Řešení se týká způsobu výroby lepidel, která jsou zvláště vhodná pro slepování optických součástí v kombinaci sklo/sklo nebo sklo/kov. Cílem řešení je vytvořit slepení, které je dlouhodobé, odolné proti počasí a vysoce přesné s malým prnutím. Úkol řešení - působit na proces vytvrzování při lepidlech tím způsobem, aby byly řízeny i rychlá fixace s možností korekce i pomalé úplné vytvrzování. Podle řešení na základě polymerizační soustavy se řeší to, že v reakčním roztoku ke kapalnému komponentu metakrylátu ve hmotnostní koncentraci 10 až 50 % se přidává fotoiniciátor, vytvářející radikál, o hmotnostní koncentraci 0,5 až 5 % a k diapoxidové vložce o hmotnostní koncentraci 90 až 50 % se přidává fotoiniciátor, vytvářející kationy, ve hmotnostní koncentraci 0,5 až 5 %.

Название изобретения:

Способ получения клеев

Область применения изобретения:

Изобретение относится к способу получения клеев на основании метакрилат-диэпоксидной полимеризационной системы. Клеи согласно изобретению особенно пригодны для склеивания оптических деталей в комбинации стекло/стекло или стекло/металл друг с другом для образования оптических систем соблюдая высокие требования на точность.

Поэтому они находят применение преимущественно в области оптико-механической промышленности.

Характеристика известных технических решений:

Из литературы уже известны смеси из дифункциональных эпоксидных смол и метакриловометилового эфира для применения в качестве нетоксического клея (М.С. Ишумратова, Л.В. Сергеев, Л.А. Герасунова, Оптико-мех. Промьшл. 39 (1972), 30). Отверждение здесь осуществляется дибензоилпероксидом в присутствии диметиланилина или фенилбутацона при комнатной температуре без действия света. Недостаточным для применения при этом является короткое время обработки в 45-55 минут после подготовки смесей клеев. Проблематично дальше то, что при названном клее используют только инициаторы, образующие радикал, и поэтому дифункциональная эпоксидная смола не участвует в полимеризации, а собственно служит наполнителем для полиметакрилата (H.Jahn, Epoxidharze, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie). Реакция эпоксидных групп с эфирными группами полиметилметакрилата при образовании сложных эфиров происходит только в незначительной мере (Л.И. Комарова, J. Polymer Sci. 16 (I) 1643). Такие клеи при превращении жидкого клея в отвержденное клеевое соединение имеют значительную объемную усадку между 18-20% (E.G. Häusler, E. Klemm, K. Fricke, J. Venne: Plaste und Kautschuk 27 (1980) 678). Для применения в качестве оптического клея с целью склеивания с малым напряжением оптических деталей с высокой точностью они поэтому непригодны.

Дальше известны фоточувствительные эпоксины в качестве основного материала

для пленок, отверждающихся под влиянием света (W.R. Watt, ACS Symposium Series 114, Epoxy Resin Chemistry, Editor: Ronald S. Bauer, Washington DC 1979, 1-46). Пригодными фотоинициаторами, дающими возможность применения в экономическом отношении, оказались арилйодониевые соли.

По G.H. Smith и M. Saint Paul, DE-OS 2 639 396, при этом скорость фотоотверждения можно повысить сенсибилизаторами для красителя.

Согласно патенту US 4 026 705 и патенту GB 2 065 124 к эпоксидным смолам добавляюи агенты, модифицирующие вязкость, как монофункциональные эпоксиды, глицидилметакрилат и т.п. Кроме того в качестве компонентов можно прибавлять органические винилмономеры, которые могут быть полимеризованы катионным образом и при этом приводят к термопластичным полимерам.

Называются: стирен, винилацетамид, α -метилстирены, изобутилвиниловый эфир, п-октивиниловый эфир, акролеин, 1,1-дифенилэтилены, виниларены, винилциклоалифаты, диены и т.д. Сверх того прибавляют другие циклические эфиры в качестве дальнейших мономеров. Прибавлением арилйодониевых солей и сенсибилизаторов для красителя после времен облучения в 15 сек до >120 сек получают отвержденные полимерные пленки. В качестве красителей особенно пригодны акридиновый оранжевый, акридиновый желтый, гематопорфирин, кетон Михлера и бензофлавин.

В целом при этом способе превращение жидкой смеси мономеров в твердую полимерную пленку происходит в фотоиницированной стадии реакции. Эти одноступенчато отверждаемые системы дают шитые полимерные слои. Соединенные ими оптические детали в случае ошибочных склеиваний не дают возможности термического разъема без трудностей. Если достигается разъем, тогда оптические детали только с трудом можно полностью освободить от прилипающей нерастворимой пленки полимерного клея. Тем сильно ухудшается экономия способа.

Из патента DE 3 107 353 A 1 известны полимеризуемые смеси, при которых полимеризация преимущественно происходит в двух ступенях, сначала фотохимическим и затем термическим путем или наоборот.

Использованные при этом техническом решении мономеры представляют собой эпоксиды, в соответствующем случае в смеси в этиленово ненасыщенными соединениями, которые полимеризуемы по катионному механизму.

В качестве инициатора применяют тройную комбинацию, состоящую из арилйодониевой соли, фотоинициатора из ряда ароматических каронильных соединений и термического радикалообразователя. Эпоксиды можно использовать и в смеси с этиленово ненасыщенными соединениями, полимеризуемыми радикальным путем. Эти смеси, двухступенчато отверждаемые без установленной последовательности по времени фотохимическим и термическим путем, имеют особенное значение для получения препрегов.

Возможное применение этих смесей в качестве оптического клея для высокоточных деталей имеет решающий недостаток, что при термической полимеризации в указанной области температур от 100 до 160°C во время полимеризации и следующего процесса охлаждения до комнатной температуры возникают напряжения в полимерном слое. Сверх того вследствие полимеризации этиленовой двойной связи возникают объемные усадки, которые также содействуют в увеличении напряжений в клеевом слое.

Было уже предложено значительно ограничить эти недостатки двухступенчатой фотохимической полимеризацией (2-диметилдиоксолан-4-ил)метилметакрилата. При этом объемную усадку, возникающую в первой ступени вследствие радикальной полимеризации этиленовой двойной связи, во второй ступени можно компенсировать при катионной полимеризации с раскрытием цикла путем сополимеризации со спироортоэфиром. Дальше известно, что эпоксидные смолы имеют отличную адгезию относительно стекла, однако их незначительная гибкость и высокая хруп-

кость вызывают незначительную прочность на разрыв полимера и незначительную устойчивость клеевого соединения к большим изменениям температуры. Было уже предложено устранить этот недостаток целеустремленной вставкой сегментов из сложных полиэфиров путем сополимеризации со спироортоэфиром. Катионная полимеризация с раскрытием цикла здесь происходит термически с оксониевыми солями в качестве инициатора и приводит к прозрачным эпоксидным смолам с упругими свойствами. Использование спироортоэфира кроме того удается ограничить объемную усадку, состоящую в процессе отверждения, минимумом в 2 - 4%, в зависимости от массового соотношения использованных мономеров. На основании этих свойств такие полимеры относительно хорошо выполняют требования, предъявленные оптическому клею.

Цель изобретения:

Целью изобретения является получение клеев, дающих возможность долговечных, погодоустойчивых, высокоточных склеиваний с малым напряжением и с большим выходом годной продукции.

Изложение сущности изобретения:

В основу изобретения положена задача, сохраняя известные предпочтительные свойства эпоксидных смол, создать способ получения оптического клея на основании метакрилат-диэпоксидной полимеризационной системы, который позволяет технологическое влияние на процесс отверждения таким образом, чтобы были управляемы и быстрое частичное отверждение с целью фиксации положения юстированных оптических деталей с возможностью коррекции и последующее медленное и полное отверждение.

Кроме того должна быть обеспечена хорошая совместимость всех компонентов клея и с возможными добавками для модифицирования свойств клея, в частности малого напряжения упругости и времени отверждения.

Задача при способе для получения клеев на основании метакрилат-диэпоксидной полимеризационной системы согласно изобретению решается тем, что в реакционном растворе к жидкому компоненту метакрилата, как преимущественно к метакриловометиловому эфиру или к (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метилметакрилату, с весовой частью 10-50% для быстрой фотохимической фиксации радикальной полимеризацией добавляют фотоинициатор, образующий радикал, в весовой части 0,5-5% и к диэпоксидному компоненту, как преимущественно к диандиглицидиловому эфиру, в весовой части 90-50% для последующего за фиксацией фотоиницированного отверждения клея катионной полимеризацией с раскрытием цикла добавляют фотоинициатор, образующий катионы, в весовой части 0,5-5%.

Предпочтительно, если в качестве фотоинициатора, образующего радикал, применяют преимущественно бензоин или бензоиновые эфиры, как напр. бензоинметилвый эфир, бензоинизопропилвый эфир или бензилдиметилкеталь, и в качестве фотоинициатора, образующего катионы, применяют преимущественно диарилдодиевые или триарилсульфониевые соли, которые в качестве противоионов содержат комплексные анионы как напр. BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , или SbF_6^- .

Предпочтительным дальше является то, если в метакрилатдиэпоксидной полимеризационной системе для повышения упругости клея и уменьшения объемной усадки содержится спироортоэфирный компонент, как преимущественно 2,2-бис(1,4,6-триокса-спиро-[4,4]-нонан-2-метилоксифенил)-пропан, 2-фенил-оксиметил-1,4,6-триокса-спиро-[4,4]-нонан или 2-изобутилоксиметил-1,4,6-триокса-спиро-[4,4]-нонан, в весовой части до 50%.

Предпочтительно кроме того то, если к метакрилат-диэпоксидной полимериза-

ционной системе прибавляют олигомерные многофункциональные метакрилаты, как преимущественно продукт присоединения диандиглицидилового эфира с метакриловой кислотой, в весовой части до 5%, относящейся к количеству метакрилата, с целью ускорения радикальной полимеризации компонента метакрилата. Предпочтительные свойства и условия обработки клея согласно изобретению вытекают из вида его состава. Неожиданно было найдено, что клей, полученный по способу согласно изобретению, представляет собой гомогенный раствор, процесс отверждения которого для образования оптически прозрачного слоя клея посредством фотоиницирования может управляться в двух последовательных по времени и в значительной мере независимых ступенях. Первой ступенью отверждения прежде всего осуществляется только быстрая фотохимическая фиксация клея.

Достигнутая фотоиницированной радикальной полимеризацией компонента метакрилата фиксация уже позволяет транспортировку склеиваемых друг с другом деталей, без нарушения их юстировки. Кроме того в стадии фиксации еще в течение нескольких дней возможен непроблематичный разъем ошибочных склеиваний путем термической обработки включая полное удаление остатков клея от поверхностей при помощи органических растворителей.

Только со второй ступенью отверждения (фотохимически инициированной) в полной мере начинается процесс отверждения. В этой ступени катионная полимеризация с раскрытием цикла диэпоксидного компонента приводит к сшиванию полимеров и тем самым к полному отверждению клея.

Способом согласно изобретению получается клей, который в двухступенчатом процессе отверждения позволяет юстировку и коррекцию склеиваемых деталей и все таки дает возможность погодоустойчивого склеивания сшиванием полимеров и который на основании названных свойств особенно пригоден в качестве оптического клея для склеивания оптических деталей соблюдая высокие параметры качества.

Вариацией количества инициатора, интенсивности света и времени облучения возможно влияние на скорость реакции радикальной полимеризации в зависимости от технологических требований.

Примеры конкретного выполнения:

Нижеследующие примеры служат для пояснения получения и применения клея согласно изобретению, однако, никоим образом не ограничивают объема изобретения.

Пример 1

В 2 г метакриловометилового эфира (ММА) растворяют 20 мг бензилдиметилкетали, 0,3 г дифенилйодоний-гексафторофосфата, а также 5 г диандиглицидилового эфира (DDGE) и 5 г 2,2 бис(1,4,6-триокса-спиро-[4,4]-нонан-2-метилоксибензил)-пропана в соответствующем случае при кратковременном, около 10-минутном перемешивании и нагревании до 80°C.

Способный к применению раствор клея теперь подают между склеиваемыми оптическими деталями.

После точной оптической юстировки деталей друг к другу нефилтрованным светом ртутной лампы высокого давления на расстоянии 20-30 см осуществляется облучением слоя клея через стекло оптических деталей в течение 60 сек. Тем оптические детали зафиксированы в положении и могут быть транспортированы без нарушения их юстировки.

Ошибочно склеенные детали опять разъежны термической обработкой в течение 120 сек в сушильном шкафу при 80°C и слой клея можно удалить от поверхности деталей органическим растворителем, как напр. ацетоном, метилхлоридом или

трихлорэтиленом. Повторное использование опять полученных оптических деталей при повторении процесса юстировки и фиксации возможно.

Если с самого начала можно отказаться от полной растворимости зафиксированного слоя клея, к раствору клея можно добавить дополнительно 0,1 г DDGE-бис-ММА для того, чтобы достигнуть более быстрой фиксации.

Повторным облучением после фиксации в течение 120 сек можно запускать ступень отверждения клея, которая закончена около после 24-часового хранения при комнатной температуре. Клеевые соединения, полученные таким образом, отличаются высокой точностью, малым напряжением и погодоустойчивостью.

Примеры 2-5

Основной состав для склеивания оптических деталей получается и обрабатывается из следующих веществ аналогично примеру 1:

2,0 г метакриловометилового эфира

5,0 г диандиглицидилового эфира

5,0 г 2,2-бис-(1,4,6-триокса-спиро-[4,4]-нонан-2-метилоксифенил)-пропана

0,3 г дифенилйодониевой соли (таб. 1)

0,02 г бензилдиметилкетали.

Время облучения до достижения состояния фиксации составляет 60 сек.

Для полного отверждения слоя клея необходимо время облучения 90-150 сек.

Время полимеризации до способности применения склеенных оптических деталей видно из таблицы 1.

Таблица 1: Время полимеризации (ступень отверждения клея) [ч.] для различных противоионов X^- при дифенилйодониевых или ди-(4-трет.-бутил-бензен)-йодониевых солях

Пример	X^-	Время полимеризации (ч.)
2	BF_4	48
3	AsF_6	20
4	SbF_6	12
5	PF_6	24

Общая объемная усадка слоя клея в примерах 2-5 после полного отверждения составляет 3,8%.

Пример 6

Если с самого начала можно отказаться от полной растворимости зафиксированного слоя клея, к раствору клея можно добавить дополнительно 0,1 г DDGE-бис-ММА для того, чтобы достигнуть более быстрой фиксации.

К основному составу примеров 2-5 прибавляют 0,4 г DDGE-бис-ММА. Обработка опять осуществляется аналогично примеру 1, причем время фиксации составляет 15 сек и времена для ступени отверждения соответствуют значениям таблицы 1.

Пример 7

1 г метакриловометилового эфира

0,02 г бензилдиметилкетали

5 г диандиглицидилового эфира

0,2 г дифенилйодониевой соли (таб. 1)

Обработку гомогенизированного раствора клея следует проводить аналогично примерам 1-5.

Формула изобретения:

1. Способ получения клеев на основании метакрилат-диэпоксидной полимеризационной системы, отличающийся тем, что в реакционном растворе к жидкому ком-

поненту метакрилата, как преимущественно к метакриловометиловому эфиру или к (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил-)метилметакрилату, с весовой частью 10-50% для быстрой фотохимической фиксации радикальной полимеризацией добавля- ют фотоинициатор, образующий радикал, в весовой части 0,5-5% и к диэпоксид- ному компоненту, как преимущественно к диандиглицидиловому эфиру, в весовой части 90-50% для последующего за фиксацией фотоиницированного отверждения, клея катионной полимеризацией с раскрытием цикла добавляют фотоинициатор, образующий катионы, в весовой части 0,5-5%.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве фотоинициатора, обра- зующего радикал, применяют преимущественно бензоин или бензоиновые эфиры, как напр. бензоинметиловый эфир, бензоинизопропиловый эфир или бензилдиме- тилкеталь, и в качестве фотоинициатора, образующего катионы, применяют преимущественно диарилйодониевые или триарилсульфониевые соли, которые в качестве противоионов содержат комплексные анионы как напр. BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- или SbF_6^- .

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в метакрилатдиэпоксидной полиме- ризационной системе для повышения упругости клея и уменьшения объемной усад- ки содержится спироортоэфирный компонент, как преимущественно 2,2-бис (1,4,6-триокса-спиро-[4,4]-нонан-2-метилоксифенил)-пропан, 2-фенил-оксими- тил-1,4,6-триокса-спиро-[4,4]-нонан или 2-изобутилоксиметил-1,4,6-триокса- спиро-[4,4]-нонан, в весовой части до 50%.

4. Способ по п. 2, отличающийся тем, что к метакрилат-диэпоксидной полимери- зационной системе прибавляют олигомерные многофункциональные метакрилаты, как преимущественно продукт присоединения диандиглицидилового эфира с метак- риловой кислотой в весовой части до 5% с целью ускорения радикальной полиме- ризации компонента метакрилата.

Аннотация:

Изобретение относится к способу получения клеев, которые, в частности, при- годны для склеивания оптических деталей в комбинации стекло/стекло или стек- ло/металл.

Целью изобретения является - создать склеивания, которые долговечны, погодо- устойчивы и высокоточны с малым напряжением.

Задача изобретения - влиять на процесс отверждения при клеях таким образом, чтобы были управляемы и быстрая фиксация с возможностью коррекции и медлен- ное полное отверждение. Она согласно изобретению при способе на основании полимеризационной системы решается тем, что в реакционном растворе к жидко- му компоненту метакрилата в весовой части 10-50% добавляют фотоинициатор, образующий радикал, с весовой частью 0,5-5% и к диэпоксидному компоненту с весовой частью 90-50% добавляют фотоинициатор, образующий катионы, в весо- вой части 0,5-5%.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Ведомством по делам изобретений и патентов ГДР.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby lepidel na bázi metakrylát - diepoxidové polymerační soustavy, vyznačující se tím, že k reakčnímu roztoku tekuté metakrylátové složky, především metylmetakrylátu nebo k /2,2 dimetyl-1,3-dioxolan-4yl/metylmetakrylátu hmotnostní koncentrace 10 až 50 % pro rychlou fixaci fotochemickou fixaci radikální polymerace přidává fotoiniciátor, vytvářející radikál v hmotnostním množství 0,5 až 5 % a k diepoxidové složce především jako k diandiglycidyl eteru ve hmotnostním množství 90 až 50 % pro fotoiniciované vytvrzení lepidla kationovou polymerací s přerušением cyklu následující po fixaci přidává fotoiniciátor, vytvářející kationy, o hmotnostním množství 0,5 až 5 %.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako fotoiniciátor, vytvářející radikál, se používá především benzoin nebo benzoinetery, jako například benzoinmetyleter, benzoinisopropyleter nebo benzyldimetylketal a jako fotoiniciátor, vytvářející kationy, se především používá dianyljodoniové nebo triarylsulfoniové soli, které jako protiony obsahují komplexní aniony, jako například BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- nebo S_bF_6^- .

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že v metakrylát-diepoxidová polymerizační soustava ke zvýšení pružnosti lepidla a ke snížení objemového smršťování obsahuje spiroortoesterovou vložku, jako především 2,2-bis/1,4,6-trioxa-spiro-/4,4/-nonan-2-metyloxyfenyl/-propan, 2-fenyl-oximetyl-1,4,6-trioxa-spiro-/4,4/-nonan nebo 2-izobutyloximetyl-1,4,6-trioxa-spiro-/4,4/-nonan, ve hmotnostním množství do 50 %.

4. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že k metakrylát-diepoxidové polymerizační soustavě se přidávají oligomerní vícefunkční metakryláty, jako především produkt adice diandiglycidyleteru s metakrylovou kyselinou ve hmotnostním množství do 5 % za účelem urychlení radikálové polymerace metakrylátové složky.