



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254146

(11) B₁

(51) Int. Cl.4

C 09 J 3/14

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21. 11. 84
(21) PV 8906-84
(89) 233752, DD
(32)(31)(33) 01. 12. 83 (C 09 J/257355) DD

(40) Zveřejněno 16. 10. 86

(45) Vydáno 22. 08. 88

(75)

Autor vynálezu

KLEMM ELISABETH dr., WEIMAR,
MÄRTIN ROLF dr., JENA-WINZERLA,
HÖRHHOLD HANS-HEINRICH prof. dr., JENA-LOBEDA,
SENSFASS STEFFI, FREIBERG,
FLAMMERSHEIM HANS-JÜRGEN dr.,
WOLF HORST dr., JENA-LOBEDA (DD)

(54)

Způsob výroby lepidel

Řešení se týká způsobu výroby lepidla určeného zejména pro slepování optických součástí na základě dienového polymeračního systému. Řešení sleduje možnost vysoce účinného, přesného, vůči povetrmosti stálého lepení, nepůsobícího pnutí, s velkým výtěžkem a vysokou produktivitou při slepování, které je technologicky efektivní. Vyrobené lepidlo si udržuje výjimečné vlastnosti nenasycených tiolových dienových aditivních polymerů pro optické účely, které potřebuje pouze krátkou dobu ozáření pro fotoiniciaci a začátek vytvrzování. Při získávání lepidla se dien-ditolová směs podrobí spolu s vícefunkčními epoxidy a/nebo hydroxyakryláty (metakryláty) v přítomnosti známých fotoiniciátorů polymeraci světla.

Название изобретения:

Способ получения клеев

Область применения изобретения:

Изобретение относится к способу получения клеев на основе фотоотверждающейся еновой дитиольной полимеризационной системы.

Полученные согласно изобретению клеи особенно подходят для склеивания оптических деталей для образования оптических систем соблюдая высокие требования на точность и в качестве клея для оправ. Поэтому они находят применение преимущественно в области оптико-механической промышленности.

Характеристика известных технических решений:

Уже известны способы получения отверждающихся на холоду клеев, при которых подвергают полимеризации светом гомогенные смеси из политиолов, содержащих минимально две тиольные группы по молекуле, и из полиенов с минимально двумя реакционноспособными ненасыщенными углерод-углеродными связями по молекуле в присутствии фотоинициаторов (DE-OS 2 734 076, 1978).

Для того чтобы достигнуть достаточно высоких скоростей отверждения, для использования процессов фотосшивания функциональность политиола и/или полиена в смеси мономеров повышается минимально на одну функциональную группу (DE-OS 2 622 126, 1977). Такие системы описываются в качестве прозрачных, отлично прилипающих материалов для получения покрытий на стекле и металле. Они имеют выдающиеся свойства относительно формоустойчивости и стойкости к влияниям растворителей.

Однако такие полимеры из-за структуры нерастворимы, что ограничивает их применение в области прецизионной оптики. При применении эквимоллярных смесей бифункциональных тиольных еновых соединений получают растворимые полимеры, однако необходимы очень долгие времена облучения для фотоотверждения. Укорачивание времен облучения было бы желательно для того, чтобы особенно при изготовлении больших чисел изделий высокоточных оптических деталей дать возможность эффективного в технологическом отношении способа склеивания изготавливаемых и склеиваемых деталей.

В GB-PS 2 030 584, в виде диеновых мономеров превращают акриловые эфиры полиолов только с небольшими количествами политиола, причем фотосшивающей полимеризацией более функционального акрилата возникают нерастворимые полимерные сетки. Тиольное соединение здесь только имеет задачу уменьшить ингибирование кислорода радикальной полимеризации. Дальше было уже предложено к смесям из диоксоланметакрилатов и 2,2-бис-р-(2-гидрокси-3-метакрилокси-пропокси)фенил-пропана добавлять алифатические дитиолы. И в этом случае дитиол служит только в качестве ускорителя фотоотверждения.

Цель изобретения:

Цель изобретения - дать возможность получения долговечных, погодоустойчивых, высокоточных склеиваний без напряжения и с большим выходом годной продукции при помощи способа склеивания, эффективного в технологическом отношении.

Изложение сущности изобретения:

В основу изобретения положена задача, создать способ получения оптических клеев без растворителей, отверждающихся на холоду путем фотоиницированных одно- или двухступенчатых процессов, которые при применении, сохраняя предпочтительные свойства несшитых тиольных диеновых аддитивных полимеров для оптических целей использования, как хорошую разъемность и малые напряжения, требуют только коротких времен облучения для фотоиницированного начала образования полимеров.

При двухступенчатом процессе отверждения склеенные оптические детали в течение достаточного для коррекции положения времени после фотофиксации должны быть термически разъемный. Окончательное склеивание (полное отверждение) должно быть достигнуто во второй ступени.

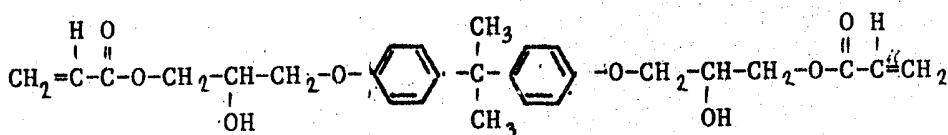
Напротив того при одноступенчатом процессе отверждения клеевое соединение для предусмотренной цели использования в течение очень короткого времени (по возможности в области секунд) должно быть уже достаточно отверждено.

Задача способом получения клеев, в частности, для склеивания оптических деталей, на основе фотоотверждающейся диеновой дитиольной полимеризационной системы согласно изобретению решается тем, что диеновую дитиольную полимеризационную систему вместе с более функциональными эпоксидами с минимально двумя эпоксидными группами и/или гидроксиакрилатами (метакрилатами) с минимально одной функциональной гидроксильной группой посредством известных фотоинициаторов подвергают полимеризации светом.

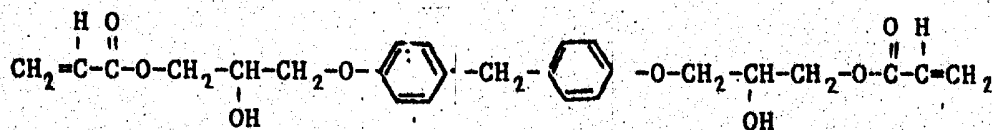
В качестве более функциональных эпоксидов преимущественно применяют бисфенол-А-диглицидиловый эфир или бисфенол-Г-диглицидиловый эфир или эпоксидные смолы на основе названных бисфенолов или алифатические бис(эпоксиды), преимущественно 3,4-эпокси-циклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат или пентаэритрит-тетраглицидиловый эфир.

Следующие гидроксиакрилаты (метакрилаты) особенно пригодны для одноступенчатого процесса отверждения:

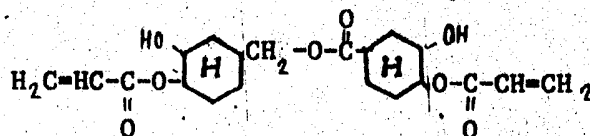
- продукт присоединения акриловой кислоты (метакриловой кислоты) к бисфенол-А-диглицидиловому эфиру:



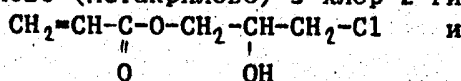
- продукт присоединения акриловой кислоты (метакриловой кислоты) к бисфенол-А-диглицидиловому эфиру:



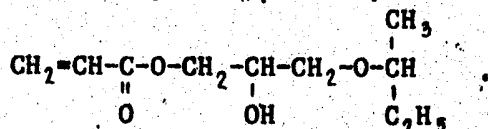
- продукты присоединения к алифатическим бис(эпоксидам), в частности, продукт присоединения акриловой кислоты (метакриловой кислоты) к 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат:



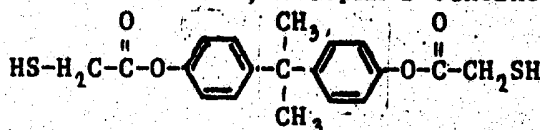
В качестве монофункциональных гидроксиякрилатов особенно пригодны: акрилово-(метакрилово)-3-хлор-2-гидроксипропиловый эфир:



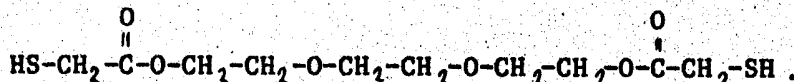
- акрилово-(метакрилово)-3-изобутокси-2-гидроксипропиловый эфир



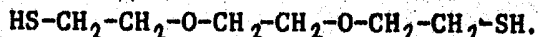
В качестве дитиольного соединения особенно годится сложный эфир дианола с тиогликолевой кислотой, который в основном без запаха.



Дальнейшими пригодными дитиольными соединениями являются сложные эфиры тиогликолевой кислоты с триэтиленгликолем:

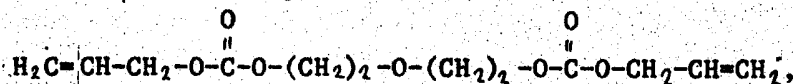


и триглицольдитиол:

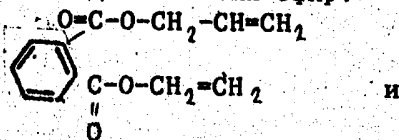


В качестве диеновых соединений предпочтительно используют:

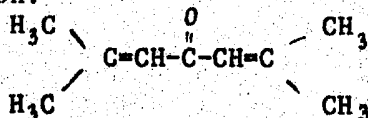
- диглицольбисаллилкарбонат:



- изофталеводиаллиловый эфир:



- форон:



В качестве фотосенсибилизаторов особенно принимаются в соображение бензофенон, тиоксантон или трифенилфосфин. В качестве фотоинициаторов для эпоксид-

ной полимеризации пригодны диарилйодониевые соли, в частности, тетрафлуороборат дитолилийодония, гексафлуороантимонат дитолилийодония, гексафлуорофосфат дитолилийодония или гексафлуороарсенат дитолилийодония.

Согласно изобретению фотоотверждаемый в двух ступенях оптический клей имеет состав мономеров и инициаторов, позволяющий аддитивную полимеризацию и полимеризацию с ростом цепи из жидкой смеси мономеров в двух независимо друг от друга управляемых фазах реакции: во-первых в полиприсоединении дитиола к диеновому компоненту и во-вторых в иницированной диарилйодониевыми солями катионной полимеризации с раскрытием цикла эпоксида.

Способ при фотоотверждающемся однократным облучением оптическом клею например возможно проводить так, что к эквимольным смесям из дитиола и диенового соединения добавляют гидроксиакрилаты (метакрилаты) согласно изобретению. Предпочтительно количество может составлять 20-60 вес.% относительно общего количества дитиольной/диеновой полимеризационной системы. Предпочтительно добавить 0,5-1,5 вес.% названных фотосенсибилизаторов (бензофенон, тиоксантон или трифенилфосфин). Добавлением согласно изобретению гидроксиакрилатов (метакрилатов) достигается желаемая быстрая фотофиксация, смотря по добавленному количеству, в течение 5-30 сек.

Если при применении фотоотверждающейся тиольной-еновой аддитивной системы согласно изобретению необходимо ступенчатое фотоотверждение, вместо гидроксиакрилатов (метакрилатов) дополнительно добавляют эпоксиды с минимально двумя эпоксидными группами и 0,5-5 вес.% фотоинициаторов диарилйодониевых солей относительно использованного количества эпоксидов. Способ в этом случае возможно проводить так, что клеевую смесь как обычно подают между склеиваемыми оптическими деталями и точно юстируют в оптическом отношении. В этом состоянии облучают отфильтрованным светом ртутной лампы высокого давления (>360 нм) в течение 1-2 мин. В это время осуществляется фиксация оптических деталей. После этого оптические детали без дополнительного крепления можно подвергать хранению и транспорту. Ошибочно склеенные оптические детали кратковременным нагреванием до $80-120^{\circ}\text{C}$ опять можно легко разъединить и очистить органическими растворителями (хлороформом, ацетоном). Затем они опять способны к применению. Если не требуется коррекции склеенных оптических деталей, их для достижения окончательного отверждения еще раз облучают в течение 5-10 минут неотфильтрованным светом ртутной лампы высокого давления. После этого оптические детали способны к применению.

Было найдено, что диеновая дитиольная полимеризационная система с дальнейшими мономерами, более функциональными эпоксидами или гидроксиакрилатами (метакрилатами) с минимально одной функциональной гидроксильной группой или с эпоксидами и гидроксиакрилатами (метакрилатами) вместе, в комбинации с известными фотоинициаторами дает клей, связывающий хорошую технологическую обрабатываемость с выдающимися свойствами применения. Таким образом для фотоиницированного начала процесса отверждения в одно- или двухступенчатом способе склеивания требуются только неожиданно короткие времена облучения (до области секунд). Ошибочные склеивания при двухступенчатом способе отверждения без проблем можно корректировать после первой ступени отверждения (ступень фиксации). Все-таки достигают долговечных, погодоустойчивых, упругих склеиваний с малым напряжением.

Тем самым при помощи способа согласно изобретению получают клей, который на основании этих отличных свойств предпочтительно можно обрабатывать особенно в области оптико-механической промышленности.

Клеи согласно изобретению являются оптически прозрачными полимерами и имеют хорошую прилипаемость на стекле и металле.

Примеры конкретного выполнения:

Изобретение более подробно поясняется ниже при помощи четырех примеров конкретного выполнения.

Пример конкретного выполнения 1:

Клеи согласно изобретению следующим образом подготавливают и применяют для склеивания оптических деталей:

В смеси из 2,743 г дигликольбисаллилкарбоната, 1,823 г триглицольдитиола и 6,8 мг бензофенона растворяют 0,90 г продукта соединения акриловой кислоты к бисфенол-А-диглицидиловому эфиру. Потом бесцветный раствор как обычно подают между склеиваемыми оптическими деталями и подвергают облучению ртутной лампы высокого давления (НВО-200). Фиксация осуществляется в течение времени облучения 30 сек. После этого оптические детали способны к применению.

Пример конкретного выполнения 2:

В смеси из 2,743 г дигликольбисаллилкарбоната, 4,125 г сложного эфира дианола с тиогликолевой кислотой и 0,1 г бензофенона растворяют 3,43 г акрилово-3-хлор-2-гидроксипропилового эфира. Бесцветный, маловязкий раствор применяют для склеивания, как описано в примере 1. Время облучения до фиксации оптических деталей составляет 30-40 сек.

Пример конкретного выполнения 3:

В смеси из 2,743 г дигликольбисаллилкарбоната, 1,823 г триглицольдитиола и 6,8 мг бензофенона при умеренном нагревании растворяют 1,0 г бисфенол-А-диглицидилового эфира и 5 мг тетрафторобората дитолилйодония. Раствор подают между склеиваемыми оптическими деталями и облучают светом длины волны 365 нм (металлический интерференционный фильтр) ртутной лампы высокого давления. После 60 сек оптические детали зафиксированы. При ошибочном склеивании возможно термический разъем кратковременным нагреванием до 90°C. Окончательное склеивание осуществляется повторным облучением с неотфильтрованным светом ртутной лампы высокого давления в течение 5 минут. После этого оптические детали способны к применению.

Пример конкретного выполнения 4:

В смеси из 2,76 г фороны, 3,65 г триглицольдитиола и 0,9 г тиоксанта растворяют 1,0 г бисфенол-А-диглицидилового эфира и 5 мг гексафлуороантимоната дитолилйодония. Затем подходят как описано в примере 3. Времена облучения составляют 40 сек для фиксации и 5 минут для окончательного склеивания.

Формула изобретения:

1. Способ получения клеев, в частности, для склеивания оптических деталей, на основе фотоотверждающейся диеновой дитиольной полимеризационной системы, отличающийся тем, что диеновую дитиольную полимеризационную систему вместе с более функциональными эпоксидами с минимально двумя эпоксидными группами и/или гидроксиакрилатами (метакрилатами) с минимально одной функциональной гидроксильной группой посредством известных фотоинициаторов подвергают полимеризации светом.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве более функциональных эпоксидов применяют бисфенол-А-диглицидиловый эфир или бисфенол-Ф-диглицидиловый эфир или алифатические бис (эпоксиды), преимущественно 3,4-эпоксициклогексиметил-3,4-эпоксициклогексан-карбоксилат или пентаэритрит-тетраглицидиловый эфир.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве гидроксиакрилатов (метакрилатов) применяют акрилово-(метакрилового)-3-хлор-2-гидроксипропиловый эфир или акрилово-(метакрилово)-3-изобутоксипропиловый эфир или продукты присоединения акриловой кислоты (метакриловой кислоты) к бисфенол-А-диглицидиловому эфиру или к бисфенол-Г-диглицидиловому эфиру или к алифатическим бис(эпоксидам), преимущественно к 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексан-карбоксилату.
4. Способ по пп. 1 и 3, отличающийся тем, что гидроксиакрилаты (метакрилаты) добавляют в концентрации 20-60 вес.% относительно общего количества диеновой дитиольной полимеризационной системы.
5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве фотоинициаторов применяют диарилйодониевые соли с комплексными анионами BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , PF_6^- и в качестве фотосенсибилизаторов бензофенон, тиоксантон или трифенилфосфин.
6. Способ по пп. 1 и 5, отличающийся тем, что диарилйодониевые соли добавляют в концентрации 0,5-5 вес.% относительно использованного количества эпоксидов.
7. Способ по пп. 1 и 5, отличающийся тем, что фотосенсибилизаторы добавляют в концентрации 0-1,5 вес.% относительно общего количества диеновой дитиольной полимеризационной системы.

Аннотация:

Изобретение относится к способу получения клеев, в частности, для склеивания оптических деталей, на основе диеновой дитиольной полимеризационной системы.

Следует дать возможность получения высокоточных, погодоустойчивых склеиваний без напряжения и с большим выходом годной продукции при помощи способа склеивания, эффективного в технологическом отношении.

Получаемый клей, сохраняя предпочтительные свойства несшитых тиольных еновых аддитивных полимеров для оптических целей должен требовать только коротких времен облучения для фотоиницированного начала процесса отверждения. Для получения клея согласно изобретению диеновую дитиольную смесь вместе с более функциональными эпоксидами и/или гидроксиакрилатами (метакрилатами) посредством известных фотоинициаторов подвергают полимеризации светом.

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

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby lepidel, zejména pro lepení optických součástí, na bázi fotoiniciovaného dien-ditiolového polymeračního systému, vyznačující se tím, že dien-ditiolový polymerační systém se zároveň s vícefunkčními epoxidy s nejméně dvěma spoxidovými skupinami a/nebo hydroxyakryláty (metakryláty) s nejméně jednou funkční hydroxylovou skupinou v přítomnosti známých fotoiniciátorů podrobí polymeraci světlem.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako vícefunkční epoxid se použije bisfenol-A-diglycidileter nebo bisfenol-F-diglycidileter nebo alifatické bisepoxidy, zejména 3,4-epoxicyklohexylmetyl-3,4-epoxicyklohexan-karboxylát nebo pentaerytril-tetraglycidileter.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako hydroxiakryláty/metakryláty se použije 3-chlor-2-hydroxiethylakrylát 4 nebo metakrylát nebo +3-isobutosy-2-hydroxiethylakrylát nebo metakrylát, nebo adiční produkty kyseliny akrylové (kyseliny metakrylové) s bisfenol-A-diglycidileterem nebo k bis-fenol-F-diglycidileterem nebo s alifatickými bisepoxidy, zejména 3,4-epoxicyklohexylmetyl-3,4-epoxicyklohexankarboxylátem.
4. Způsob podle bodů 1 a 3, vyznačující se tím, že hydroxiakryláty (metakryláty) se přidávají v koncentraci 20 až 60 hmot. % na celé množství dienového ditiolového polymeračního systému.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako foto-iniciátoru se použije diaryljodoniové sole s komplexními anionty BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , PF_6^- a jako fotoinzibilizátoru se použije benzofenon, tioxanton nebo trifenylofosfin.

6. Způsob podle bodů 1 a 5, vyznačující se tím, že diaryljodoniové soli se přidávají v koncentraci 0,5 až 5 hmot. % na použité množství epoxidu.

7. Způsob podle bodů 1 a 5, vyznačující se tím, že fotosenzibilizátory se přidávají v koncentraci 0 až 1,5 hmot. %, vztaženo na celé množství dien-ditiolového polymerizačního systému.