



(51) МПК
C09D 5/18 (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09D 4/00 (2006.01); *C09D 5/18* (2006.01); *C08F 2/48* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017119900, 06.06.2017
 (24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 06.06.2017
 Дата регистрации:
 30.05.2018
 Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 06.06.2017
 (43) Дата публикации заявки: 25.07.2017 Бюл. № 21
 (45) Опубликовано: 30.05.2018 Бюл. № 16
 Адрес для переписки:
 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, ВолгГТУ,
 отдел интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):
 Сидоренко Нина Владимировна (RU),
 Стяжина Татьяна Алексеевна (RU),
 Ваниев Марат Абдурахманович (RU),
 Новаков Иван Александрович (RU)
 (73) Патентообладатель(и):
 Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Волгоградский
 государственный технический университет"
 (ВолгГТУ) (RU)
 (56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2592597 C1, 27.07.2016. RU
 2551660 C1, 27.05.2015. RU 2284330 C1,
 27.09.2006. US 4836832 A1, 06.06.1989.
 Ю.В.ВЕТЮТНЕВА И ДР. Синтез
 фосфорсодержащих метакрилатов
 взаимодействием хлорангидридов кислот
 фосфора с глицидилметакрилатом, Известия
 ВолгГТУ, 2010, с. 83-85. WO 2012093995 A1,
 12.07.2012.

(54) Фотополимеризующая композиция для формирования негорючих покрытий

(57) Реферат:

Изобретение относится к фотополимеризующейся композиций, содержащей предварительно растворенный полимер, и может быть использовано для ускоренного формирования из них композиций с пониженной горючестью. Описана фотополимеризующаяся композиция для формирования негорючих покрытий, включающая компоненты при следующих соотношениях, мас.ч.:

полиуретановый каучук марки СКУ-8ТБ 22,5-27,5, диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина Э-181 77,5-72,5, диметакрилат Ф О М - 2 4 0 , 2 , 4 , 6 - триметилбензоилдифенилфосфиноксид 2, гексафторфосфат дифенилйодония 3. Техническим результатом изобретения является получение негорючих покрытий с улучшенными эластическими свойствами. 2 табл., 1 пр.

RU 2 6 5 5 9 7 3 C 2

RU 2 6 5 5 9 7 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09D 5/18 (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09D 4/00 (2006.01); *C09D 5/18* (2006.01); *C08F 2/48* (2006.01)(21)(22) Application: **2017119900, 06.06.2017**(24) Effective date for property rights:
06.06.2017Registration date:
30.05.2018

Priority:

(22) Date of filing: **06.06.2017**(43) Application published: **25.07.2017** Bull. № 21(45) Date of publication: **30.05.2018** Bull. № 16

Mail address:

**400005, g. Volgograd, pr. Lenina, 28, VolgGTU,
otdel intellektualnoj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Sidorenko Nina Vladimirovna (RU),
Styazhina Tatyana Alekseevna (RU),
Vaniev Marat Abdurakhmanovich (RU),
Novakov Ivan Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Volgogradskij gosudarstvennyj
tehnicheskij universitet" (VolgGTU) (RU)**(54) **PHOTOPOLYMERISABLE COMPOSITION FOR FORMATION OF NON-COMBUSTIBLE COATINGS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to photopolymerisable compositions containing a pre-dissolved polymer and can be used to speed up the formation of compositions with reduced combustibility. Described is a photopolymerisable composition for the formation of non-combustible coatings, comprising components at the following ratios: polyurethane rubber

grade SKU-8TB 22.5–27.5, diglycidyl ether of epichlorohydrin homo-oligomer E-181 77.5–72.5, dimethacrylate FOM-2 40, 2,4,6-trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide 2, diphenyliodonium hexafluorophosphate 3.

EFFECT: obtaining non-combustible coatings with improved elastic properties.

1 cl, 2 tbl, 1 ex

Изобретение относится к промышленности полимеризационных пластмасс, в частности к разработке реакционноспособных фотополимеризующихся композиций, содержащих предварительно растворенный полимер и может быть использовано для ускоренного формирования из них покрытий с пониженной горючестью.

5 Известно использование в составе композиций компонентов, содержащих атомы азота и атомы фосфора, которое приводит к проявлению синергизма и эффективно понижает горючесть материалов (Богданова В.В. Механизм синергического действия азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в синтетических и природных полимерах. / Богданова В.В., Кобец О.И. // Олигомеры-2015: Сборник трудов V Международной
10 конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. - Волгоград, 2015. - С. 47-59).

Известна реакционноспособная полимерная композиция с использованием азотсодержащих полимеров, предназначенных для получения материалов пониженной горючести, содержащая бутадиен-нитрильный каучук в сочетании с эпоксидными
15 смолами аминами и солью аммония (патент RU 2471830, МПК C08L 63/02, C08K 13/02, C08K 7/20, C09K 3/10, опубл. 10.01.2013).

Недостатком предлагаемого решения является длительность формирования отвержденного слоя (6 часов).

Известен состав для покрытия, содержащий в качестве компонентов растворной
20 реакционноспособной смеси уретановый термоэластопласт - продукт на основе полиэфира и диизоцианата, растворитель 1,3-диоксалан, аминный отвердитель, полиэтилсилоксановую жидкость и эпоксидную диановую смолу ЭД-20 (патент RU 2082737, МПК C09D 163/02, C09D 175/04, C09D 183/04, опубл. 19.11.1968).

Недостатком предлагаемого решения является использование большого количества
25 испаряющегося в процессе формирования покрытия растворителя, длительность сушки слоя (3-5 часов) и горючесть получаемого покрытия.

Известна фотополимеризующаяся композиция, включающая полисульфон на основе 2,2-бис(4-оксифенил)пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона с молекулярной массой 40000-56000, стирол, полимеризационноспособное соединение - продукт взаимодействия
30 дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом, и фотоинициатор - 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид (патент RU 2401845, МПК C08G 75/20, C08L 81/06, C08K 11/00, C08K 5/5397, C08K 5/01, опубл. 20.10.2010).

К причинам, препятствующим достижению требуемого технического результата, относятся следующие: использование в качестве растворителя стирола, образующего
35 при сополимеризации с продуктом взаимодействия дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом хрупкое покрытие, кроме того, образующийся при гомополимеризации полистирол горюч и ограничивает возможность повышения стойкости к воздействию пламени; использование ароматического полиэфира полисульфона положительно влияет* на стойкость к воздействию пламени, однако не
40 препятствует хрупкому разрушению покрытия и не может эластифицировать продукт полимеризации.

Наиболее близкой является фотополимеризующаяся композиция, включающая полисульфон, глицидиловый эфир в качестве полимеризационноспособного растворителя, эпоксидную диановую смолу на основе дифенилолпропана и
45 эпихлоргидрина в качестве полимеризационноспособного соединения и гексафторфосфат дифенилйодония в качестве фотоинициатора (патент RU 2592597, МПК C08L 81/06, C08F 291/18, C08F 2/48, опубл. 27.07.2016).

Недостатком композиции является горючесть полученных из нее покрытий,

обусловленная горючестью продуктов полимеризации глицидилового эфира крезола и эпоксидной диановой смолы на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина.

Задачей изобретения является разработка фотополимеризующейся композиции для получения защитных покрытий с пониженной горючестью.

5 Техническим результатом изобретения является получение негорючих покрытий с улучшенными эластическими свойствами.

Технический результат достигается при использовании фотополимеризующейся композиции для формирования негорючих покрытий, включающей полиуретановый каучук марки СКУ-8ТБ, реакционноспособный растворитель - диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина, в качестве полимеризационноспособного соединения диметакрилат ФОМ-2 - продукт взаимодействия дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом, молекулярной массы 417,2 г/моль, в качестве фотоинициаторов гексафторфосфат дифенилйодония и 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид, при следующем соотношении компонентов,
15 мас.ч.:

	Полиуретановый каучук марки СКУ-8ТБ	22,5-27,5
	Диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина Э-181	77,5-72,5
	Диметакрилат ФОМ-2	40
20	2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид	2
	Гексафторфосфат дифенилйодония	3

Сущность изобретения заключается в использовании растворной композиции, которую можно наносить, используя традиционные методы лакокрасочных технологий, и состав которой обеспечивает ускоренное получение нехрупких покрытий с пониженной
25 горючестью без использования летучих компонентов.

Применение полиуретанового каучука СКУ-8ТБ (ТУ 38.103468-80) обусловлено его способностью к эластификации получаемого покрытия, растворимостью в диглицидиловом эфире гомоолигомера эпихлоргидрина, наличием атомов азота в структуре, способствующих получению покрытия с пониженной горючестью, и
30 совместимостью получаемых растворов с продуктом взаимодействия дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом.

Применение диглицидилового эфира гомоолигомера эпихлоргидрина Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010) обусловлено возможностью получения на его основе совместного раствора с каучуком СКУ-8ТБ, совместимого с диметакрилатом ФОМ-
35 2, а также содержащимися в составе указанного диглицидилового эфира атомами хлора, снижающими горючесть покрытия.

Диглицидиловый эфир способен к образованию высокомолекулярных продуктов полимеризации за счет имеющихся двух эпоксидных групп.

Диметакрилат ФОМ-2, являющийся продуктом взаимодействия дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом, получаемый по ТУ-2435-349-
40 05763458-2003 (молекулярная масса 417,2 г/моль, содержание фосфора 7,43%, хлора 17,03%), способствует ускорению процесса фотополимеризации ввиду наличия двух двойных связей в метакрилатных фрагментах. Наличие фосфора и хлора, в сочетании с имеющимся в составе азотсодержащим полиуретановым каучуком СКУ-8ТБ и
45 хлорсодержащим диглицидиловым эфиром гомоолигомера эпихлоргидрина обеспечивает технический результат в части создания покрытий с пониженной горючестью.

Использование в заявляемой композиции двух фотоинициаторов обусловлено необходимостью создания условий, при которых в фотополимеризации задействованы

как глицидиловые группы диглицидилового эфира гомоолигомера эпихлоргидрина, так и метакриловые группы диметакрилата ФОМ-2.

Заявляемая композиция представляет собой одноупаковочный, стабильный при условии хранения в темноте, состав, способный при УФ-облучении к формированию адгезионно связанного с субстратом полимерного покрытия за 15 мин. Заявляемая композиция не содержит летучих компонентов, покрытие на ее основе превосходит аналоги по скорости формирования, а по сравнению с прототипом является более эластичным и негорючим.

Заявляемые интервалы по содержанию полиуретанового каучука СКУ-8ТБ обусловлены тем, что при содержании каучука менее 22,5 мас.ч. композиция низковязкая и склонна к стеканию с наклонных поверхностей. При содержании каучука СКУ-8ТБ более 27,5 мас.ч. получение однородного раствора за приемлемое время невозможно, то есть заграничные концентрации снижают технологичность композиции и препятствуют ее практическому применению.

Содержание диметакрилата ФОМ-2 менее 40 мас.ч. не позволяет достичь требуемого уровня сопротивления воздействию пламени, а превышение этого значения приводит к резкому падению совместимости компонентов, выражающемуся в росте вязкости, приводящему к утере композицией технологичности.

Количественное содержание фотоинициаторов обеспечивает получение бездефектного покрытия за время, не превышающее 15 мин. Снижение количества инициаторов замедляет процесс полимеризации, а получаемое покрытие характеризуется поверхностной липкостью. Увеличение количества фотоинициаторов ведет к получению покрытий с поверхностными дефектами вследствие слишком быстрой полимеризации в поверхностных слоях и неравномерно развивающихся усадочных процессах.

Рецептуры предлагаемых композиций, а также композиция по прототипу приведены в таблице 1.

Таблица 1

Компоненты композиций	Составы композиций, масс. ч.			
	Пример			Прототип
	1	2	3	
Полиуретановый каучук СКУ-8ТБ	22,5	25	27,5	-
Полисульфон	-	-	-	30
Диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина	77,5	75	72,5	-
Глицидиловый эфир УП-616	-	-	-	70
Диметакрилат ФОМ-2	40	40	40	-
Эпоксидная смола УД-128				50
2,4,6-Триметилбензоилдифенилфосфиноксид	2	2	2	-
Гексафторфосфат дифенилйодония	3	3	3	4

Свойства исходных композиций и продуктов фотополимеризации приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства композиций и готовых покрытий	Фотополимеризующиеся композиции			
	Пример			Прототип
	1	2	3	
Расслоение в исходной композиции	нет	нет	нет	нет
Доля улетучиваемой компоненты, %	0	0	0	0
Время, необходимое для формирования покрытия из готового раствора, мин.	15	15	15	15
Кислородный индекс	26,5	26,0	26,0	20
Относительное удлинение при разрыве, %	50	50	50	15

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что при условии применения композиций в соответствии с предлагаемыми рецептурами, обеспечивается получение покрытий, превосходящих прототип по характеристике сопротивления горению (кислородный индекс), эластичности, измеряемой по относительному удлинению, без применения летучих компонентов.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

К 22,5 г каучука СКУ-8ТБ и добавляют 77,5 г диглицидилового эфира гомоолигомера эпихлоргидрина. При нагревании до 60°C и периодическом перемешивании получают однородный раствор, в который добавляют 40 г диметакрилата ФОМ-2, 2 г фотоинициатора 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида и 3 г фотоинициатора гексафторфосфата дифенилйодония. Композицию дополнительно перемешивают. Наличие или отсутствие фазового расслоения определяют визуально.

Смесь свободнолитьевым методом наносят в толщине 0,4-0,6 мм на взвешенную силиконовую или фторопластовую подложку и подвергают облучению под действием полного спектра источника УФ-света типа ДРТ-400 с расстояния 25 см (энергетическая освещенность поверхности составляет 40 Вт/м²) в течение 8 мин. Затем подложку вместе с составом вновь взвешивают на аналитических весах и по разности масс определяют количество (долю) улетучившейся компоненты.

Далее, с целью наращивания толщины до 1-1,2 мм, наносят еще один слой (для получения и тестирования образцов в соответствии с ГОСТ 28157-89 (Пластмассы. Методы определения стойкости к горению)).

Аналогичным образом получают образцы с толщиной 2 мм для испытаний по ГОСТ 11262-80 и образцы толщиной 3 мм для определения кислородного индекса по ГОСТ 21793-76 (Пластмассы. Метод определения кислородного индекса).

Композиции по примерам 2 и 3 готовят аналогично, используя соотношения из таблицы 1.

Таким образом, фотополимеризующаяся композиция для ускоренного формирования покрытий защитного назначения, включающая полиуретановый каучук марки СКУ-8ТБ, реакционноспособный растворитель - диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина Э-181, полимеризационноспособное соединение - диметакрилат ФОМ-2 и фотоинициаторы гексафторфосфат дифенилйодония и 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид, при заявленном соотношении компонентов, позволяет получать негорючие покрытия с улучшенными эластическими свойствами.

(57) Формула изобретения

Фотополимеризующаяся композиция для формирования негорючих покрытий, включающая полиуретановый каучук марки СКУ-8ТБ, реакционноспособный растворитель - диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина, в качестве полимеризационноспособного соединения диметакрилат ФОМ-2 - продукт взаимодействия дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом, молекулярной массы 417,2 г/моль, в качестве фотоинициаторов гексафторфосфат дифенилйодония и 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

	Полиуретановый каучук марки СКУ-8ТБ	22,5-27,5
20	Диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина Э-181	77,5-72,5
	Диметакрилат ФОМ-2	40
	2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид	2
	Гексафторфосфат дифенилйодония	3

25

30

35

40

45