



УКРАЇНА

(19) UA (11) 39207 (13) C2

(51) 7 C09D4/06, C09D5/08,
C08L75/04МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ, ЩО ПОЛІМЕРИЗУЄТЬСЯ

(21) 96010288

(22) 24.01.1996

(24) 15.06.2001

(46) 15.06.2001, Бюл. № 5, 2001 р.

(72) Єфанова Віра Василівна

(73) ЄФАНОВА ВІРА ВАСИЛІВНА

(56) Патент SU № 1825514, 1995.

(57) 1. Полимеризуемый композиционный материал для нанесения преимущественно защитных покрытий, содержащий метилметакрилат, полибутилметакрилат, полиизоцианат, перхлорвиниловую смолу, инициатор полимеризации, катализатор полимеризации, амин и модифицирующую добавку, **отличающийся** тем, что он содержит модифицирующую добавку в виде алифатических многоатомных спиртов, или сложных эфиров таких спиртов и ортофосфорной кислоты, или смеси указанных спиртов и указанных фосфатов этих спир-

тов, причем указанные ингредиенты взяты в следующем соотношении, мас. ч.:

Метилметакрилат (ММА)	100
Полибутилметакрилат (ПБМА)	3-65
Полиизоцианат (ПИ)	1-75
Перхлорвиниловая смола (ПХС)	0,1-50
Инициатор полимеризации (ИП)	0,1-15
Катализатор полимеризации (КП)	0,05- 5
Амин	0,01-5
Модифицирующая добавка (МД)	0,1-15.

2. Полимеризуемый композиционный материал по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве амина он содержит 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин (меламин).

3. Полимеризуемый композиционный материал по п. 2, **отличающийся** тем, что в качестве амина он содержит смесь меламина и бис-(4-амино-3-хлорфенил)-метана.

Изобретение относится к качественному и количественному составу полимеризуемых композиций на основе метилметакрилата, которые предназначены:

для нанесения преимущественно кислото- и щелочестойких и износостойких защитных покрытий на металлические, железобетонные и бетонные изделия типа:

- резервуаров для хранения;
- внутренних и наружных поверхностей трубопроводов для транспортировки и
- автомобильных и железнодорожных цистерн и судовых танков для перевозки растворов кислот и щелочей,

в качестве основы антикоррозионных и антиобрастающих покрытий днищ и гребных винтов судов (предпочтительно морских и особенно предпочтительно — типа "река-море"),

в качестве основы коррозионно-стойких электроизоляционных защитных покрытий гальванических ванн и т.п.;

в качестве клея или герметика преимущественно для соединения металлических изделий между собой или с бетоном и для герметизации (в частности, гидроизоляции) стыков металлических, бетонных и железобетонных конструкций.

Покрытия из (или на основе) предлагаемого материала могут быть нанесены как на заключительных этапах изготовления или строительства защищаемых изделий или сооружений, так и в ходе их ремонта (в том числе, под водой).

При этом предлагаемый материал может быть использован как непосредственно в качестве лака, так и в сочетании с подходящими преимущественно тонкодисперсными наполнителями.

Как видно из описания области применения, потребность в материалах согласно изобретению имеет массовый характер.

Соответственно, эти материалы должны удовлетворять комплексу систематически ужесточающихся трудновосприимчивых требований.

Действительно, желательно, чтобы эти материалы:

во-первых, обеспечивали как можно больший защитный эффект в конкретных условиях применения;

во-вторых, могли быть изготовлены из коммерчески доступных ингредиентов;

в-третьих, практически не требовали затрат энергии на отверждение нанесенных "сырых" покрытий.

Раздельное выполнение указанных требований не представляет существенных затруднений.

Действительно, общеизвестна способность олигоэфиров или смесей акриловых моно- и полимеров, широко используемых в качестве основы полимеризуемых композиционных материалов, отверждается при комнатной, а нередко – и при существенно более низкой температуре (см., например: US Patent 2452669, 1949; Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – М.: Изд. АН СССР, 1959).

Хорошо известна и их высокая химическая стойкость к действию большинства неорганических и органических кислот и щелочей (см., например, Поляков К.А. Неметаллические химически стойкие материалы. – М.: Госхимиздат, 1950).

Однако для повышения атмосферо-, водо- и износостойкости и достижения иных специфических эффектов в полимеризуемые композиции обычно вводят наполнители и/или реакционно-способные добавки, которые трудно назвать иначе, чем экзотическими.

Например, для повышения коррозионной стойкости готовых покрытий в олигоэфирные полимеризуемые композиции вводят от 10 до 100 массовых частей (далее – м.ч.) стеклянных хлопьев, средняя толщина которых может быть выбрана в пределах 0,5-5,0 мкм, а средний диаметр – в пределах 100–400 мкм, либо смесь 10–70 м.ч. указанных стеклянных хлопьев со 10–150 м.ч. чешуйчатых же металлических пигментов (см. US Patent 4363889).

Получение таких наполнителей весьма трудоемко.

Несколько более доступны на рынке химически стойкие наполнители типа слюдоподобных железоксидных пигментов (Carter E. Micaceous iron oxide pigment in high performance coating // POLYMER PAINT COLOUR JOURNAL, 1986, v. 176, № 4164, p. 226, 228, 232, 234).

Однако их применение существенно удорожает защищаемые от коррозии изделия или инженерные сооружения и, следовательно, целесообразно только в тех случаях, когда возможные потери от выхода таких изделий или сооружений из строя превосходят затраты на защиту.

Поэтому в основном внимание производителей материалов для нанесения антикоррозионных покрытий направлено на разработку таких полимеризуемых композиционных материалов, которые как можно более полно удовлетворяли бы выше указанному комплексу требований.

Как правило, эти композиции, созданные с участием автора предлагаемого ниже нового изобретения, предусматривали использование в качестве наполнителя базальтовой чешуи и сложных полимеризуемых комплексов (см., в частности, Патенты СССР № 1825510, 1825511, 1825514, 1831870 и 1831871 и Патент России № 2028347).

Из числа полимеризуемых композиционных материалов такого типа к предлагаемому наиболее близка реакционноспособная композиция, состоящая из полимеров, мономеров, инициаторов полимеризации и других активных ингредиентов, известная из описания изобретения "Водо- и трещиностойкая полимерная композиция" (Патент СССР № 1831870).

Эта полимеризуемая композиция содержит, мас. ч.:

Метилметакрилат	100
Полибутилметакрилат	5–100
Полиизоцианат	10–70
Перхлорвиниловая смола	0,1–50
Инициатор полимеризации	0,1–10
Катализатор полимеризации	0,05–2
Дивинилбензол	0,5–15
Диэтаноламинмалеинат	0,01–1,5
Амин	0,1–5

Такая композиция оказывается весьма эффективна при изготовлении материалов для защитных покрытий повышенной теплостойкости с использованием в качестве наполнителя от 5 до 400 мас. ч. активированной базальтовой чешуи. При этом повышение теплостойкости достигалось использованием комплексной модифицирующей добавки, содержащей дивинилбензол как сшивающий агент и диэтаноламинмалеинат как преимущественно поверхностно-активное вещество и, одновременно, как средство частичного блокирования химической активности полиизоцианата.

Однако даже будучи взята в виде лака, то есть без наполнителя, известная композиция обладает тем меньшей жизнеспособностью, чем выше температура окружающей среды и чем активнее используемый наполнитель. Так, при температуре порядка 18–25 град. С ее жизнеспособность не превышает 30 мин.

Далее, поскольку дивинилбензол способен к интенсивной радикальной полимеризации даже при низких (менее 0 град.С) температурах, а диэтаноламинмалеинат плохо совместим с основными ингредиентами полимеризуемой композиции и потому не может заметно ослаблять химическую активность полиизоцианата, поскольку процессы сшивки образующихся цепей полиметилметакрилата дивинилбензолом и образования полиуретана протекают в существенной степени независимо один от другого.

В итоге затрудняется формирование однородных по качеству покрытий на значительных по площади (порядка 10 и более кв.м) изделиях или сооружениях.

В связи с изложенным в основу изобретения положена задача путем усовершенствования качественного состава и изменения соотношения ингредиентов создать такой полимеризуемый композиционный материал, который как в чистом виде, так и в присутствии активного наполнителя обеспечивал бы получение более однородных по качеству коррозионно-стойких покрытий на крупногабаритных изделиях и инженерных сооружениях, преимущественно эксплуатируемых в условиях тропического климата.

Поставленная задача решена тем, что полимеризуемый композиционный материал для нанесения преимущественно защитных покрытий, содержащий метилметакрилат, полибутилметакрилат, полиизоцианат, перхлорвиниловую смолу, инициатор полимеризации, катализатор полимеризации, амин и модифицирующую добавку, согласно изобретению, содержит модифицирующую добавку в виде алифатических многоатомных спиртов, или сложных эфиров таких спиртов и ортофосфорной кислоты, или смеси указанных спир-

тов и указанных фосфатов этих спиртов, причем указанные ингредиенты взяты в следующем соотношении, мас. ч.:

Метилметакрилат (ММА)	100
Полибутилметакрилат (ПБМА)	3–65
Полиизоцианат (ПИ)	1–75
Перхлорвиниловая смола (ПХС)	0,1–50
Инициатор полимеризации (ИП)	0,1–10
Катализатор полимеризации (КП)	0,05–5
Амин	0,01–5
Модифицирующая добавка (МД)	0,1–15

Примечание: указанные в скобках сокращения употребляются в дальнейшем в одних и тех же ясных из вышеприведенного текста значениях.

Указанные многоатомные спирты, или их фосфаты, или смеси таких спиртов и их фосфатов хорошо совместимы с остальными ингредиентами предложенного полимеризуемого композиционного материала, а их использование при соблюдении указанного соотношения позволяет не только эффективно ослаблять химическую активность полиизоцианатов и тем самым существенно увеличивать жизнеспособность композиции в целом, но и получить – путем регулирования скорости отверждения – трехмерную структуру из поперечно сшитого полиуретана и линейных макромолекул полиметилметакрилата, которые случайным образом распределены в объеме полиуретана и служат "арматурой". Естественно, что предложенный полимеризуемый композиционный материал пригоден для получения однородных по качеству покрытий на больших по площади изделиях или сооружений и что такие покрытия могут быть изготовлены как в виде лаковых пленок, так и с использованием произвольных твердых дисперсных наполнителей.

Первое дополнительное отличие состоит в том, что полимеризуемый композиционный материал, согласно изобретению, состоит из трех предназначенных для смешивания его компонентов раздельно упакованных и раздельно сохраняемых частей, из которых часть 1 содержит метилметакрилат, полибутилметакрилат, перхлорвиниловую смолу, катализатор полимеризации, амин и указанную модифицирующую добавку, часть 2 – полиизоцианат и часть 3 – инициатор полимеризации.

Тем самым обеспечивается наибольшая стабильность предложенной композиции при хранении в условиях высокой температуры и влажности, которые характерны для тропических и субтропических зон.

Второе дополнительное отличие состоит в том, что полимеризуемый композиционный материал, согласно изобретению, в качестве амина содержит 2,4,6-триамино-1,3,5-триазин (меламин).

Этот амин оказывается наиболее эффективным средством регулирования скорости отверждения (и, соответственно, жизнеспособности) предложенного полимеризуемого композиционного материала, содержащего модифицирующую добавку согласно изобретению (особенно в том случае, когда в ее составе присутствуют фосфаты многоатомных спиртов). Кроме того, использование этого амина улучшает тепло- и атмосферостойкость защитных покрытий.

Третье дополнительное отличие состоит в том, что полимеризуемый композиционный мате-

риал, согласно изобретению, в качестве амина содержит смесь меламина и бис-(4,-амино-3-хлорфенил)-метана (диамет-Х).

Указанная смесь аминов применительно к предложенной полимеризуемому композиционному материалу оказывается наиболее эффективным сшивателем полиизоцианата, практически полностью блокирующим изоцианатные группы и, тем самым, исключая появление газовых включений внутри покрытий и взаимодействие готового покрытия с кислородом и влагой воздуха.

Далее сущность изобретения поясняется: конкретными примерами состава предложенного полимеризуемого материала (см. таблицу 1), описанием способа его изготовления, примерами нанесения покрытий и результатами сравнительных испытаний.

Как видно из таблицы 1, примеры 1 и 8 относятся к композициям, в которых соотношение ингредиентов выходит за пределы заявляемого диапазона; примеры 2 и 7 – к композициям, в которых соотношение ингредиентов соответствует границам заявленного диапазона; прочие примеры задают соотношения в границах заявленного диапазона, а пример 9 относится к наилучшему варианту воплощения изобретательского замысла по Патенту СССР 1831870 и приведен здесь для сравнения.

Очевидно, что указанные в таблице конкретные ингредиенты никоим образом не ограничивают возможности реализации изобретательского замысла.

Действительно:

в качестве многоатомных алифатических спиртов наряду с указанными могут быть использованы бутандиол, тетриты типа L- или D-эритритов и пентиты типа L- или D-арабитов и их алкилзамещенные производные, гекситы, поливиниловый спирт и т.д.;

в качестве сложных эфиров многоатомных алифатических спиртов и фосфорной кислоты наряду с указанными могут быть использованы фосфаты перечисленных в предыдущем абзаце спиртов;

в качестве инициаторов полимеризации наряду с указанными могут быть использованы и иные органические перекиси и гидроперекиси, диазоамино-, азо- и азотиосоединения, тетраэны и т.д.;

в качестве катализаторов полимеризации наряду с указанными могут быть использованы, метиланилин, органические соли двухвалентного железа и т.д.;

в качестве аминов наряду с указанными могут быть использованы коммерчески доступные трибензил- и диметилбензиламин.

Выбор конкретных ингредиентов указанного типа в соответствии с изобретательским замыслом может осуществить специалист, имеющий обычные знания в химии и технологии полимеров и обычный опыт в лакокрасочном производстве.

Способ изготовления предложенного полимеризуемого композиционного материала в общем случае включает три основных этапа:

на первом этапе готовят смесь метилметакрилата, полибутилметакрилата, перхлорвиниловой смолы и выбранных для конкретного слу-

чая катализатора полимеризации, амина и модифицирующей добавки, для чего:

- расчетные количества порошкообразных полибутилметакрилата и перхлорвинилового смолы смешивают,

- полученную смесь растворяют в полном объеме метилметакрилата (обычно при перемешивании и, если необходимо ускорить растворение, при повышенной до 40–45 град. С температуре) и

- в полученный вязкий раствор полимеров вносят расчетные количества выбранных катализатора полимеризации, амина и модифицирующей добавки;

на втором этапе в полученную ранее смесь вносят расчетное количество полиизоцианата и заготовку реакционной смеси вновь тщательно перемешивают и

на заключительном третьем этапе вносят инициатор полимеризации и вновь тщательно перемешивают полученную реакционную смесь во избежание локального перегрева.

Полученный полимеризуемый композиционный материал может быть затем известным для специалистов образом использован:

- либо как лак для нанесения защитных покрытий,

- либо как водо-, кислото- и щелочестойкий клей или герметик (в том числе для ремонтных работ под водой),

- либо как связующее для антикоррозионных и/или износостойких красок, содержащих искусственные пигменты преимущественно из кислото- и щелочестойких минералов типа базальта,

- либо как связующее для получения армированных, например волокнистыми материалами, пластических масс для изготовления оболочечных конструкций или для ремонта преимущественно тонколистовых металлических изделий (в частности, палубных настилов и переборок морских и речных судов).

Смесь ингредиентов, полученная на первом этапе, может длительно храниться (не менее полугод в тропическом климате) как часть 1-я предложенного композиционного материала, а полиизоцианат и избранный инициатор полимеризации в требуемых дозах могут храниться отдельно, соответственно, как 2-я и 3-я части этого же материала. Такие части могут быть затем смешаны непосредственно перед использованием. Конкретные составы указанных частей для любого из указанных применений в соответствии с изобретательским замыслом могут быть подобраны химиком, имеющим обычный опыт работы.

Естественно, что в условиях, предусматривающих введение каких-либо дисперсных наполнителей, их расчетные количества могут быть внесены либо на первой стадии приготовления полимеризуемого композиционного материала (как ингредиент его 1-й части), либо *ex tempore*.

В случаях же использования наполнителей типа нитей, жгутов из филаментных волокон или нитей, технических тканей или трикотажа, их покрытие (для приклеивания) или пропитку целесообразно проводить непосредственно перед укладкой (или выкладкой) на защищаемую поверхность

(или форму), используя полностью подготовленный полимеризуемый композиционный материал.

В соответствии с рецептурами 1–8 и рецептурой 9 согласно таблице 1 были изготовлены не-наполненные образцы предложенного полимеризуемого композиционного материала и, соответственно, образцы наполненного базальтовыми чешуйками полимеризуемого композиционного материала-прототипа, а именно:

для испытаний на жизнеспособность – в виде свежеприготовленных в химических стаканах емкостью 150 мл полимеризуемых композиций массой 100 г каждая;

для определения удельной ударной вязкости – в виде отвержденных в течение 10 суток при комнатной температуре брусков размерами 100x10x5 мм соответственно по длине, ширине и толщине;

для определения адгезии к металлической подложке – в виде клеевых прослоек отвержденной в течение 10 суток полимерной массы толщиной около 80–100 мкм между склеенными по меньшим торцам стальными деталями, которые имели форму ступенчатых цилиндров длиной 25 мм, диаметром 35 мм и толщиной 5 мм в части, используемой впоследствии для зажима в разрывной машине, и диаметром 25 мм – в остальной части;

для определения скорости коррозии в 3% водном растворе хлорида натрия – в виде покрытий из испытуемого материала толщиной около 0,8 мм, которые занимали примерно половину площади каждой пластины из низкоуглеродистой стали длиной 100, шириной 60 и толщиной 3 мм;

для определения термостойкости на дериватографе PAULIK–PAULIK–ERDI (Hungary) – в виде микродоз (с исходной массой до 0,5 г каждая) залитых в стандартные тигли и отвержденных в течение 10 суток проб.

Указанные образцы были использованы для испытаний по следующим методикам:

жизнеспособность определяли общеизвестным путем по времени, которое протекало от момента введения в предложенную композицию инициатора полимеризации до момента гелеобразования;

удельную ударную вязкость определяли на стандартном маятниковом копре (в частности по ГОСТ 4647–80 "Пластмассы");

адгезию к металлической подложке определяли на разрывных машинах (в частности по ГОСТ 14760–69 "Метод определения прочности при отрыве");

скорость коррозии в 3% водном растворе хлорида натрия определяли на лабораторной установке, обеспечивающей снятие электрохимических потенциодинамических кривых с последующим расчетом скорости коррозии по широко известной специалистам формуле (см., например, Дамаскин Б.Б., Петри О.А. Электрохимия. – М.: Высшая школа, 1987);

термостойкость на указанном дериватографе определяли путем непрерывного контроля массы образцов по мере плавного повышения температуры со скоростью 6 град./ч.

Результаты сравнительных испытаний предложенного и известного композиционных материалов, представляющие собою среднее арифмети-

ческое для стандартных серий образцов, представлено в таблице 2.

Промышленная применимость.

Промышленная применимость предложенного полимеризуемого композиционного материала преимущественно в условиях тропического климата очевидно следует из данных, приведенных в таблице 2.

Как видно из нее, жизнеспособность предложенного полимеризуемого композиционного материала при 40 град.С в одном из примеров достигает 45 минут, а в худшем из примеров оказывает-

ся не менее 25 минут, тогда как известная композиция в тех же условиях превращается в непригодный для нанесения покрытий гель в течение 5 минут. Тем самым создаются предпосылки для получения существенно более однородных по физико-механическим свойствам покрытий.

Далее, при незначительном преимуществе в сравнении с известной композицией по адгезионной прочности и термостойкости, предложенный композиционный материал оказывается существенно более стойким к удару и стойким в коррозионно-активной среде.

Таблица 1

Примеры составов полимеризуемых композиционных материалов

Наименование ингредиентов	№№ примеров и расход ингредиентов, м. ч.		
	1	2	3
Метилметакрилат (ММА)	100	100	100
Полибутилметакрилат (ПБМА)	2,0	3,0	20,0
Полиизоцианат (ПИ)	0,08	1,0	10,0
Перхлорвиниловая смола (ПХС)	0,08	0,1	0,9
Инициатор полимеризации (ИП):			
– перекись бензоила (ПБ)	0,07	0,1	–
– перекись лаурила (ПЛ)	–	–	4,0
Катализатор полимеризации (КП):			
– диметиланилин (ДМА)	0,02	–	–
– диметилпаратолуидин (ДМПТИ)	–	0,05	0,07
Амин:			
– дицианэтилдиэтилентриамин (ДЦЭТ)	–	0,01	0,9
– меламин	0,009	–	0,2
– диамет-Х	–	–	0,05
Модифицирующая добавка (МД):			
– 1,6-гександиол (ГДО)	0,08	–	–
– сорбит	–	0,1	2,0
– монофосфат ксилита (МФК)	–	–	3,0
– 1,3-дифосфат глицерина (ДФГ)	–	–	–

Продолжение табл. 1

	№№ примеров и расход ингредиентов, м. ч.					
	4	5	6	7	8	9
ММА	100	100	100	100	100	100
ПБМА	25	35	45	65	67	35
ПИ	25	40	60	75	78	30
ПХС	5,0	15	25	50	52	15
ИП:						
– ПБ	4,0	–	8,0	–	11	4,9
– ПЛ	–	8,0	–	10	–	–
КП:						
– ДМА	1,0	–	4,0	–	6,0	0,3
– ДМПТИ	–	2,0	–	5,0	–	–
Амин:						
– ДЦЭТ	–	–	–	–	–	0,5
– меламин	1,4	2,0	3,0	4,5	6,0	–
– диамет-Х	0,08	0,1	1,2	0,5	–	–
МД:						
– ГДО	–	–	–	–	16	–
– сорбит	–	3,0	9,0	–	–	–
– МФК	4,0	–	–	15	–	–
– ДФГ	–	7,0	–	–	–	–
Дивинилбензол	–	–	–	–	–	5,5
Диэтаноламинмалеинат	–	–	–	–	–	0,1
Актив. базальт. чешуя	–	–	–	–	–	70

Таблица 2

Результаты сравнительных испытаний отвержденных композиционных материалов

Номера примеров по табл.1	Контролируемые свойства и единицы измерения			
	Жизнеспособность при 40 град.С, мин	Удельная ударная вязкость, кДж/кв.м	Адгезия к металлической подложке через 10 суток выдержки, МПа	
			в воде	на воздухе
1	7	24,8	43,8	43,1
2	25	25,6	46,3	45,9
3	30	27,7	48,1	47,8
4	45	29,8	51,6	51,4
5	35	28,6	46,8	48,7
6	32	27,4	45,2	49,4
7	27	26,6	46,5	46,3
8	21	26,1	43,3	44,7
9	5	14,3	39,5	42,2

Продолжение табл. 2

Номера примеров по табл.1	Контролируемые свойства и единицы измерения		
	Скорость коррозии металлической подложки в 3% растворе NaCl при 25 град. С, мкм/год	Температура, град. С	
		начала потери массы (термодеструкции)	соответствующая потере 0,5 % массы
1	0,0713	236,4	225,8
2	0,0673	227,5	229,3
3	0,0363	237,5	239,8
4	0,0321	240,7	243,5
5	0,0384	238,2	239,6
6	0,0421	237,6	238,4
7	0,0492	236,4	237,8
8	0,0583	238,5	241,7
9	0,7310	218,8	221,4

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

