



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 84511

(13) C2

(51) МПК (2006)

C09J 175/06

C09J 7/00

C08G 18/42 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІЕТЕРУРЕТАНУ ЯК КЛЕЮ З ПОСТІЙНОЮ ЛИПКІСТЮ

1

(21) а200707881

(22) 12.07.2007

(24) 27.10.2008

(46) 27.10.2008, Бюл.№ 20, 2008 р.

(72) ШЕВЧЕНКО ВАЛЕРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
КЛИМЕНКО НІНА СЕРГІЙВНА, UA, ВОРТМАН МА-
РИНА ЯКІВНА, UA, БОНДАРЕНКО ПАВЛО ОЛЕК-
САНДРОВИЧ, UA, ІВАНОВА ТАМАРА САВІШНА,
UA, ТРИГУБ СВІТЛАНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA
(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ, UA

(56) SU 912743, 15.03.1982

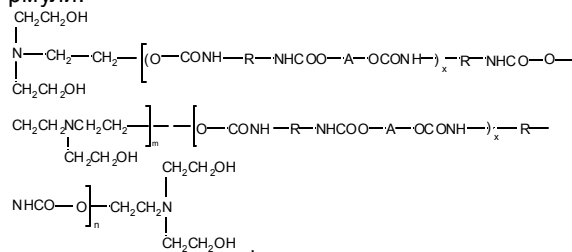
UA 94010236 C2, 28.12.1994

JP 01275687, 06.11.1989

JP 3294378 A, 25.12.1991

JP 8027243 A, 30.01.1996

2

(57) Застосування поліетеруретану загальної фо-
рмули:де R = (CH₂)₆, 4,4-C₆H₄CH₂C₆H₄, 2,4-2,6-CH₃C₆H₃,

A - залишок простого або складного олігоетеру,

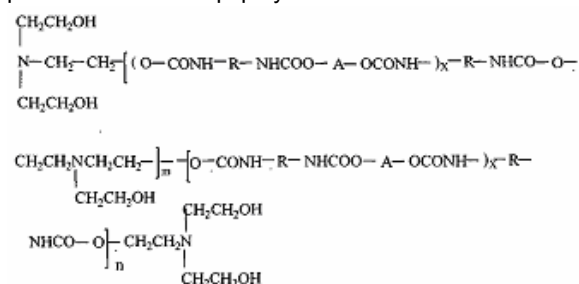
n/m = 0,1-0,25,

x = 1-2,

MM = 6850-15000,

як клею з постійною липкістю.

Винахід відноситься до хімічних сполук, а саме до синтезу сполук класу поліуретанів- поліетеруретанів загальної формули:

де R = (CH₂)₆, 4,4-C₆H₄CH₂C₆H₄, 2,4-2,6-CH₃C₆H₃

A - залишок простого або складного олігоетеру

n/m = 0,1-0,25

x = 1-2,

MM 6850-15000 як клей з постійною липкістю.

Вказаний поліетеруретан як клей з постійною липкістю призначений при склеюванні полімерних матеріалів з полімерними та металічними субстратами в автомобільній промисловості та інших галузях господарства.

Відомі поліетеруретани, які використовуються як клеї з постійною липкістю у вигляді липких стрічок та листів в різних галузях техніки [1]. Їх отримують із олігоетердіолів та діізоціанатів з додаванням речовин, які надають липкість, а також стабілізаторів, пігментів, пластифікаторів. Ці поліуретани використовують як липкі клеї, які стійкі до дії неполярних розчинників [2].

Однак вказані поліетеруретани як клеї постійної липкості характеризуються відносно низькими показниками адгезійної міцності при склеюванні субстратів різної природи, має високу адгезію до поліетилену, який використовують для тимчасового захисту липкого клейового шару, що потребує, з однієї сторони, використання клейового покриття безпосередньо після його формування, а з іншої- розробка спеціальних антиадгезійних покриттів для тимчасового захисту липкого клейового шару, що ускладнює технологію переробки виробів з липким клейовим шаром. Крім того, даний поліетеруретановий липкий клей характеризуються багатокомпонентністю використаних вихідних сполук, складною технологією отримання.

(13) C2

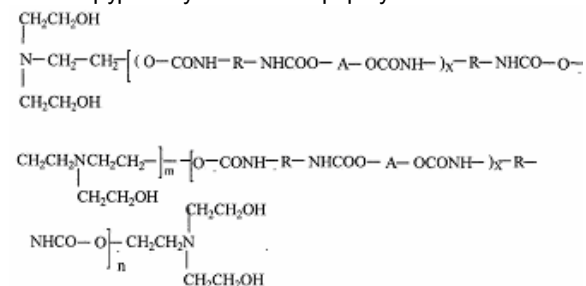
(11) 84511

(19) UA

Найбільш близьким до даного винаходу є липкий клей на основі поліуретану реїленів, отриманий із поліоксіпропіленгліколю ММ 2000, 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату та ММ 10000-15000 [3] з хорошими адгезійними та когезійними характеристиками.

Завданням винаходу є синтез поліетеруретану, вказаної вище формули та застосування його як клею з постійною липкістю, який характеризується підвищеними адгезійними та когезійними характеристиками.

Поставлене завдання досягається синтезом поліетеруретану загальної формули



де R = (CH₂)₆, 4,4'-C₆H₄CH₂C₆H₄, 2,4-2,6-CH₃C₆H₃-A-залишок простого або складного (олігоетеру

n/m = 0,1-0,25

x = 1-2,

ММ 6850-15000 як клей з постійною липкістю.

Поліетеруретани вказаної вище формули одержують шляхом взаємодії олігоетердіолів з діізоціанатами з наступною реакцією отриманого продукту з кінцевими ізоціанатними групами (уретановими форполімерами) з подовжувачем ланцюгу-триетаноаміном в органічному розчиннику. Як олігоетердіоли використовують прості або складні олігоетердіоли молекулярної маси 1000-5000 (поліоксіпропіленгліколь, поліокситетраметилгліколь, полідіетилгліколядипінат), як діізоціанат-гексаметилендіізоціанат, 2,4-2,6-толуїлендіізоціанат, 4,4'-дифенілметандіізоціанат при мольному співвідношенні діізоціанату до олігоетердіолу 1,15-2,0. Як подовжувач ланцюгу використовують триетаноамін, мольне співвідношення подовжувача ланцюгу до уретанового форполімеру 1,01-1,50. Органічним розчинником обрано речовину з групи ацетон, метилетилкетон, етилацетат, толуол, диметилформамід та інші інертні по відношенню до ізоціанату розчинники. Поліетеруретани одержують у вигляді 60-80% розчинів у вказаних розчинниках.

Будова отриманого клею на основі поліетеруретану підтверджується даними ІЧ-спектроскопії: з'являються смуги поглинання CO-NH уретанової групи 1640 см⁻¹, OH груп 3400 см⁻¹, COO - 1680 см⁻¹ та ароматичного кільця 1590-1620 см⁻¹.

Запропонований поліетеруретан як клей з постійною липкістю отримують наступним чином.

Приклад 1

Суміш 40г (0,02 моля) поліокситетраметилгліколю (молекулярна маса 2000) та 6,96г толуїлендіізоціанату (0,04 моля) (суміш ізомерів 2,4-2,6 в співвідношенні 65/35) витримують при постійному перемішуванні без доступу вологи повітря на про-

тязі 1,5 години при 90°C. Отриманий продукт з кінцевими ізоціанатними групами (уретановий форполімер) розчиняють при кімнатній температурі в 34г диметилформаміду, при постійному перемішуванні додають до отриманого розчину розчин 4,44г (0,03 моля) триетаноаміну в 12мл диметилформаміду та реакційну масу перемішують при 40-45°C до завершення реакції. ММ продукту 15000, x=2, n/m=0,25.

Із отриманого 60% розчину поліетеруретану у вигляді клею з постійною липкістю ракельним способом формують клейовий шар на лавсановій плівці товщиною, висушують при 60-70°C до повного видалення розчинника та отримують клейовий шар товщиною 50мкм, який дублюють немодифікованою поліетиленовою плівкою та проводять випробування. Опір відслаюванню (адгезійна характеристика) отриманої плівки від алюмінієвої пластини під кутом 180° визначають після витримки 2 години при 20°C, швидкість руху зажиму 100мм/хв, опір статичному зсуву (характеризує когезію) визначають при 20°C з поверхні алюмінієвої пластини (площина склеювання 2х3см) під дією грузу 0,5кг. Опір відслаювання дорівнює 48од, опір статичному зсуву дорівнює 3,5кгс/см.

Приклад 2

При постійному перемішуванні без доступу вологи повітря витримують суміш 60г (0,03 моля) поліоксіпропіленгліколю (молекулярна маса 2000) та 10,44г толуїлендіізоціанату (0,06 моля) при 100°C протягом 4 годин. Отриманий уретановий форполімер розчиняють при кімнатній температурі в 28г метилетилкетону і до нього додають розчин 4,44г (0,03 моля) триетаноаміну в 5г диметилформаміду. Реакційну масу витримують при 50-60°C до завершення реакції.

Із отриманого 70% розчину поліетеруретану у вигляді клею з постійною липкістю (молекулярна маса 14900, x=2, n/m=0,25) ракельним способом формують клейовий шар на лавсановій плівці товщиною 50мкм, висушують при 60-70°C до повного видалення розчинника та отримують клейовий шар товщиною 50мкм, який дублюють немодифікованою поліетиленовою плівкою та проводять випробування. Опір відслаювання дорівнює 34од, опір статичному зсуву дорівнює 3,2кгс/см.

Приклад 3

35г поліоксіпропіленгліколю (молекулярна маса 1000) (0,035 моля) та 6,86г гексаметилендіізоціанату (0,04 моля) витримують при постійному перемішуванні без доступу вологи повітря при 89-100°C. Отриманий уретановий форполімер розчиняють в 10,5г диметилформаміду та отриманий розчин обробляють 1,32г триетаноаміну (0,009 моля) при кімнатній температурі. Реакційну масу витримують при 40°C до завершення реакції. Із отриманого 80% розчину поліетеруретану у вигляді клею з постійною липкістю (молекулярна маса 13900, x=6, n/m=0,25) ракельним способом формують клейовий шар на лавсановій плівці товщиною 50мкм, висушують при 60-70°C до повного видалення розчинника та отримують клейовий шар товщиною 50мкм, який дублюють немодифікованою поліетиленовою плівкою та проводять

випробування. Опір відслаювання дорівнює 40 год, опір статичному зсуву дорівнює 3,0 кгс/см.

Приклад 4

Уретановий форполімер, отриманий реакцією 60г полідиетилєнглїкольадїпінату (молекулярна маса 3000) (0,02 моля) та 6,96г толуїлендіїзорціанату (0,04 моля) розчиняють в 25г етилацтату, обробляють при кімнатній температурі розчином 4,44г триетаноламіну (0,03 моля) в 8г диметилформаміду. Реакційну масу витримують при 40-45°C до завершення реакції. Із отриманого 60% розчину поліетеруретану у вигляді клею з постійною липкістю (молекулярна маса 6850 $x=2$, $n/m=0,25$) раке-льним способом формують клейовий шар на лавсановій плівці товщиною 50мкм, висушують при 60-70°C до повного видалення розчинника та отримують клейовий шар товщиною 50мкм, який дублюють немодифікованою поліетиленовою плівкою та проводять випробування. Опір відслаювання дорівнює 38 год, опір статичному зсуву дорівнює 2,8 кгс/см.

Приклад 5

Уретановий форполімер, отриманий реакцією 50г поліоксіпропіленглїколю (молекулярна маса 2000) (0,025 моля) та 6,53г толуїлендіїзорціанату (0,038 моля) розчиняють в 25г диметилформаміду, обробляють при кімнатній температурі розчином 1,78г триетаноламіну (0,0012 моля) в 7г диметилформаміду. Реакційну масу витримують при 30-35°C протягом 2-3 годин до завершення реакції. Із отриманого 70% розчину поліетеруретану у вигляді клею з постійною липкістю (молекулярна маса 9800, $x=1$, $n/m=0,25$) раке-льним способом формують клейовий шар на лавсановій плівці товщиною 50мкм, висушують при 60-70°C до повного видалення розчинника та отримують клейовий шар

товщиною 50мкм, який дублюють немодифікованою поліетиленовою плівкою та проводять випробування. Опір відслаювання дорівнює 36 год, опір статичному зсуву дорівнює 3,1 кгс/см.

Приклад 6

Уретановий форполімер, отриманий взаємодією 50г поліоксітетраметилєнглїколю (молекулярна маса 2100) (0,024 моля) та 9,00г 4,4-дифенілметандїїзоціанату (0,036 моля) розчиняють в 48г диметилформаміду, додають до нього при кімнатній температурі розчин 4,44г триетаноламіну (0,03 моля) в 6г етилацтату. Реакційну масу витримують при 30-35°C протягом 2-3 годин до завершення реакції. Із отриманого 70% розчину поліетеруретану у вигляді клею з постійною липкістю (молекулярна маса 11010 $x=1$, $n/m=0,1$) раке-льним способом формують клейовий шар на лавсановій плівці товщиною 50мкм, висушують при 60-70°C до повного видалення розчинника та отримують клейовий шар товщиною 50мкм, який дублюють немодифікованою поліетиленовою плівкою та проводять випробування. Опір відслаювання дорівнює 3,3 кгс/см, опір статичному зсуву дорівнює 42 год.

Запропонований поліетеруретан має хорошу адгезію до різних полімерних матеріалів- (полівінілхлориду, АБС-пластики, поліетилєнтерєфталат, поліамід), до металів- (алюміній, залізо, мідь), дерева, кафелю, скла, що дозволяє використовувати ці субстрати для нанесення поліетеруретанів з метою одержання липкого клейового шару та захисту його поліетиленом.

В таблиці подані адгезійні та когезійні властивості липкого клею різного складу.

Таблиця

Адгезійні та когезійні властивості липкого клею

Показники	Клей за прикладами						
	Відомий	1	2	3	4	5	6
Опір при відслаїванні, кгс/см	1,5-2,8	3,5	3,2	3,0	2,9	3,1	3,3
Опір статичному зсуву, год.	20	48	34	40	38	36	42
Опір при відслаїванні захисної поліетиленової плівки, кгс/см	0-0,05	0-0,05	0-0,05	0-0,05	0-0,05	0-0,05	0-0,05

Як видно з даних таблиці, адгезійні та когезійні показники липкого клею- опір при відслаюванні та опір статичному зсуву значно перевищують аналогічні показники відомого клею, зберігаючи при цьому опір при відслаюванні захисної поліетиленової плівки.

Література:

1. Патент СРСР №718015 С08L75/04, 1976.
2. Патент ФРГ №1904102 С09J3/16, 1976.
3. Авторське свідоцтво СРСР №912743, С09J3/16, 1981. (прототип).