



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114850** (13) **U**
(51) МПК (2017.01)

C08K 5/00

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 75/06 (2006.01)

C08L 75/08 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2016 09164	(72) Винахідник(и): Савельєв Юрій Васильович (UA), Марковська Людмила Антоновна (UA), Ахранович Олена Рудольфівна (UA), Савельєва Ольга Олексіївна (UA), Пархоменко Наталія Йосипівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 01.09.2016	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 27.03.2017	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАН УКРАЇНИ, Харківське шосе, 48, м. Київ-160, 02160 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.03.2017, Бюл.№ 6	

(54) ПОЛІУРЕТАНОВА КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Поліуретанова композиція для захисного покриття містить преполімер (ТДІ+Л-1000), розчинник і поліізоціанат (ПІЦ). Додатково містить як подовжувач ланцюга екзополісахарид (ЕкПС).

UA 114850 U

Корисна модель належить до композицій на основі високомолекулярних сполук з використанням неорганічних і органічних компонентів, зокрема поліуретанової композиції, що містить поліоліну і ізоціанатну складові, природні компоненти, і призначена для застосування на підприємствах міністерств будівництва, архітектури та житлово-комунального господарства, транспорту, в хімічній, легкій, харчовій промисловості, як захисне покриття, яке здатне розкладатися в умовах навколишнього середовища після завершення терміну його використання.

Відома поліуретанова композиція для захисного покриття на основі прекурсорів - продукту взаємодії 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату і триметилпропану (ТДІ+ТМП) за мольного співвідношення 3:1, етилацетату (ЕА), металоорганічного каталізатора ацетилацетонату цинку $[Zn(AA)_2]$ і подовжувача ланцюга (ПЛ) поліетеру з молекулярною масою (ММ) 1000 за загального масового співвідношення прекурсорів (ТДІ+ТМП):ПЛ:ЕА=100:60:70 [1].

Поліуретанова композиція для захисного покриття за відомим складом має високі показники адгезійної та когезійної міцності та фунгіцидні властивості.

Недоліком поліуретанової композиції такого складу є те, що після виконання своїх функцій вона не руйнується під дією техногенних деструкуючих факторів навколишнього середовища, що й призводить до забруднення довкілля.

Найбільш близькою поліуретановою композицією що заявляється, за складом і досягнутими результатами є поліуретанова композиція на основі преполімеру - продукту взаємодії 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) і поліетеру Л-1000 за співвідношення ТДІ: Л-1000=2:1, каталізатора ацетилацетонату цинку $[Zn(AA)_2]$, лінійного поліізоціанату (ПІЦ) і розчинника (Р-етилацетату) за загального масового співвідношення преполімеру (ТДІ+Л-1000):ПІЦ:Р=100:10-15:100 [2].

Поліуретанова композиція для захисного покриття даного складу має високу еластичність, достатньо високі показники адгезійної і когезійної міцності та водостійкість, високу життєздатність.

Недоліком поліуретанової композиції даного складу є те, що після завершення терміну її використання вона не знищується під дією агресивних факторів довкілля, а продовжує існувати у вигляді довгоживучих відходів, що спричиняє непоправні збитки живій природі.

В основу корисної моделі поставлена задача створення поліуретанової композиції для захисного покриття, яка набуває здатності до деградації під дією різних деструкуючих факторів навколишнього середовища після завершення терміну її використання при забезпеченні високих показників міцності, водостійкості, термостійкості та збереженні технологічних властивостей, тобто стабільності властивостей у часі, високої життєздатності їхніх розчинів (не менше 10 місяців).

Поставлена задача вирішується тим, що містить преполімер (ТДІ+Л-1000), розчинник і поліізоціанат (ПІЦ), згідно з корисною моделлю, додатково містить як подовжувач ланцюга екзополісахарид (ЕкПС) за співвідношення реакційноздатних груп $NCO:OH=1:1$ при такому складі компонентів, мас. ч.:

преполімер (ТДІ+Л-1000)	100
ПІЦ	10,0-15,0
розчинник	100
ЕкПС	1,34-50,0.

Як екзополісахарид містить ксантан нативний ($K_{сн}$) або бактерійну целюлозу у вигляді екстракту в диметилсульфоксиді (4,58 %) (БЦ)

Як розчинник містить етилацетат (ЕА) або ксилол.

Як поліізоціанат (ПІЦ) містить продукт на основі дифенілметандіізоціанату

Вирішення технічної задачі корисної моделі забезпечується поліуретановою композицією (ПУК) для захисного покриття, в структуру якої вводять реакційноздатні екзополісахариди, що дає можливість при збереженні технологічних властивостей надавати одержуваному поліуретановим композиціям здатність до деградації під дією агресивних деструкуючих факторів навколишнього середовища після завершення терміну її використання

Суть корисної моделі пояснюється такими прикладами.

Приклад 1.

Поліуретанову композицію для захисного покриття одержують наступним чином, мас.ч.:

Спочатку синтезують преполімер (ТДІ+Л-1000), для цього в реактор поміщають ТДІ (26) і при температурі 60 °С та інтенсивному перемішуванні додають Л-1000 (74), перемішують до отримання 6,21 % кінцевих ізоціанатних груп (20 хвилин), додають поліізоціанат (ПІЦ) (10), інтенсивно перемішують, додають подовжувач ланцюга екзополісахарид ксантан нативний ($K_{сн}$) (9,5) за співвідношення реакційно здатних груп $NCO:OH=1:1$ за температури 60 °С та інтенсивного перемішування протягом 60 хвилин, додають етилацетат (ЕА) (100), реакційну

суміш інтенсивно перемішують до гомогенності (10-15) хвилин і герметично закривають. Отримують розчин поліуретанової композиції для захисного покриття у вигляді прозорої рідини світло жовтого кольору.

5 Склад та співвідношення реагентів поліуретанової композиції для захисного покриття (приклади 1-7) наведені в табл. 1.

Життєздатність ПУК для захисного покриття визначали візуально, методом спостереження кожної доби до желе утворення. Для визначення життєздатності використовували зразки захисної поліуретанової композиції, запропонованого складу, із вмістом різних екзополісахаридів, які поміщали в хімічні склянки темного кольору з притертими пробками (для 10 забезпечення герметичності) ємністю 150 мл в кількості 120-130 мл композиції.

Термостійкість зразків плівок поліуретанової композиції (ПУК) для захисного покриття визначали методом деріватографії по кривій втрати ваги. Температуру початку деструкції вважали температуру втрати 1 мас. % ваги.

15 Фізико-механічні властивості поліуретанової композиції для захисного покриття, запропонованого складу, випробували наступним чином: когезійні властивості - по межі міцності при розтягу а та відносне видовження є визначали [3]. Відтворення значень показників перевіряли за результатами більше 5 паралельних випробувань, вологопоглинання і паропроникність визначались згідно з [4].

20 Дослідження деградації ПУК для захисного покриття здійснювали у відповідності з методикою, що дозволяє моделювати процеси, які відбуваються в природних умовах [5]. Досліджувані зразки інкубували в контейнери з ґрунтом (рН=7,3; відносна вологість 60 %, T=12-25 °C) на термін від 30 до 360 діб. Визначення мікрофлори ґрунту показало наявність грибів родів *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Біологічну активність ґрунту визначали за інтенсивністю розкладання лляного полотна [6]. Швидкість деградації контролювали за втратою маси зразків 25 через визначені проміжки часу.

Дію кислого та лужного середовищ визначали, витримуючи зразки ПУК для захисного покриття в 0,1 н розчинах HCl та KOH відповідно протягом 30-ти денного терміну за кімнатної температури.

30 Як показують результати дослідження введення різних концентрацій ксантану в ПУК для захисного покриття приводить до збільшення фізико-механічних властивостей, які погіршуються за введення 33,3 % ксантану в склад запропонованої захисної поліуретанової композиції (табл.2), але при цьому вологопоглинання збільшується від 3 до 7 разів, що говорить про здатність до деградації ПУ, в структуру макроланцюга яких вбудовано КС. Наявність БЦ в структурі макроланцюга захисної поліуретанової композиції для захисного покриття навіть в 35 такій малій кількості (1,32 %) приводить до незначного збільшення руйнівної напруги, деякого зменшення еластичності і також значного (більше ніж в 2 рази табл. 2) збільшення паропроникності та вологопоглинання. Цей факт може говорити про здатність таких ПУ композицій до деструктивних процесів.

40 Результати досліджень показують, що внаслідок інкубації в ґрунт поліуретанові композиції для захисного покриття із вмістом в структурі макроланцюга ЕкПС піддаються деструктивним процесам і деградує значно більше вихідної поліуретанової композиції (без ЕкПС) (табл. 3).

Процес деградації збільшується із збільшенням вмісту ЕкПС в ПУК для захисного покриття. Так втрата маси ПУК для захисного покриття за вмісту в ній Кс 33,3 % після 10-ти місячного інкубування в ґрунті становить 26,62 %, що у 8,8 разів перевищує цей показник вихідної ПУК. 45 Присутність бактерійної целюлози в ПУК для захисного покриття у визначеній кількості (1,32 %) не значно впливає на процес деградації поліуретанової композиції і втрата його маси після 10-ти місячного інкубування в ґрунті становить 3,70 %, що 1,2 разів перевищує значення вихідної ПУК.

50 Результатами дослідження встановлено (табл. 3), що ПУК для захисного покриття з вмістом реакційно здатних природних компонентів (ЕкПС), які вбудовуються в структуру макроланцюга ПУ композицій, набувають здатність до деградації у мовах навколишнього середовища.

Перевагою ПУК для захисного покриття, запропонованого складу, в порівнянні з прототипом є те, що запропонована з поліуретанова композиція, в структуру якої вводять реакційно здатні екзополісахариди, що дає можливість при збереженні технологічних властивостей надавати 55 одержуванім поліуретановим композиціям здатність до деградації під дією агресивних деструкуючих факторів навколишнього середовища після завершення терміну її використання.

Поліуретанова композиція для захисного покриття, запропонованого складу, рекомендується для застосування в хімічній, легкій, харчовій промисловості, на підприємствах будівництва, архітектури та житлово-комунального господарства, транспорту, як захисна

композиція, що набуває здатності до деградації під дією агресивних деструкуючих факторів навколишнього середовища після завершення терміну її використання.

Джерела інформації:

- 5 1. Патент № 37906 Україна, МПК⁸ C08J 3/20, C08L 75/00. Спосіб одержання поліуретанової композиції для захисного покриття // Ю.В. Савельєв, Л.А. Марковська, Н.Й. Пархоменко, О.О. Савельєва - Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України. Опубл. 10.12.2008 Бюл. № 23.
- 10 2. Патент № 38576 Україна, МПК⁸ C08J 3/20, C08L 75/00. Спосіб одержання поліуретанової композиції для захисного покриття // Ю.В. Савельєв, Л.А. Марковська, Н.Й. Пархоменко, О.О. Савельєва - Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України. Опубл. 12.01.2009 Бюл. № 1. - [прототип]
3. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. - М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. - 8 с.
- 15 4. ГОСТ 22900-78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения.
5. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П., Власова Г.М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов / Биотехнология. - 2005, № 4. - С. 47-54.
- 20 6. Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. - 320 с.

Таблица 1

Склад поліуретанової композиції для захисного покриття, мас. ч.

№ п/п	Преполімер ТДІ+Л-1000	ЕкПС		ПІЦ	Каталізатор Zn(AA) ₂	Розчинник	
		Кс _н	БЦ _{екс}			ЕА	Ксилол
1	100	9,5	-	10,0	-	100	-
2	100	28,6	-	15,0	-	-	100
3	100	50,0	-	10,0	-	100	-
4	100	50,0	-	15,0	-	-	100
5	100	-	1,34	10,0	-	100	-
6	100	-	1,34	15,0	-	-	100
7 вих.	100	-	-	10,0	-	100	-
Прототип	100	-	-	10,0	2,0	100	-

Таблица 2

Властивості поліуретанової композиції для захисного покриття запропонованого складу

№ п/п	ПУК	Фізико-механічні властивості				Термостій- кість	Життєз- датність у часі
		Когезійна міцність	Відносне видовжен- ня	Паропроник- ність	Вологопог- ливання		
		σ, МПа	ε, %	П і, мг/см ² год.	%	°C	Місяці
1	ПУК/Кс _н -9 %	24,7	300	0,58	2,08	180	≥10
2	ПУК/Кс _н -22,2 %	21,3	310	0,58	4,67	182	≥10
3	ПУК/Кс _н -33,3 %	14,4	80	0,7	4,2	183	≥10
4	ПУК/Кс _н -33,3 %	15,1	80	0,72	4,3	183	≥10
5	ПУК/БЦ _{екс} -1,32 %	21,5	300	1,53	1,4	180	≥10
6	ПУК/БД _{екс} -1,32 %	21,8	300	1,55	1,44	180	≥10
7	ПУК вих.	20,0	333	0,6	0,65	180	≥10
Прототип	-	20,0	350	0,6	0,67	230	10

Таблиця №3

Визначення деградації пінополіуретаном композиції для захисного покриття, запропонованого складу

№ зразку ПУ композ.	ПУК	Вміст складових		Втрата маси після витримки у ґрунті, %						Втрата маси після гідролізу, %	
		Кс, %	БЦ, %	1 міс.	2 міс.	4 міс.	6 міс.	8 міс.	10 міс.	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН
1	ПУК/Кс _н	9,0	0	1,86	2,39	2,5	2,9	3,90	3,93	0	1,06
2	ПУК/Кс _н	22,2	0	4,4	6,44	6,75	6,46	7,71	8,125	1,55	3,25
3	ПУК/Кс _н	33,3	0	10,48	12,22	20,59	23,53	24,49	26,62	5,41	5,07
4	ПУК/Кс _н	33,3	0	10,52	12,24	20,63	23,75	24,61	26,69	5,48	5,27
5	ПУК/БЦ _{екс}	0	1,32	1,43	2,7	2,84	2,97	3,24	3,70	0,8	0,52
6	ПУК/БЦ _{екс}	0	1,32	1,45	2,73	2,86	2,99	3,27	3,72	0,82	0,53
7	ПУК вих.	-	-	1,56	2,63	2,60	2,63	2,66	3,03	0	3,64
Прототип	-	-	-	1,42	1,93	2,08	2,45	2,51	2,73	0	2,07

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 1. Поліуретанова композиція для захисного покриття, що містить преполімер (ТДІ+Л-1000), розчинник і поліізоціанат (ПІЦ), яка **відрізняється** тим, що додатково містить як подовжувач ланцюга екзополісахарид (ЕкПС) за співвідношення реакційноздатних груп NCO:OH=1:1, при такому складі компонентів, мас. ч.:
- преполімер (ТДІ+Л-1000) 100
ПІЦ 10,0-15,0
розчинник 100
ЕкПС 1,34-50,0.
- 10 2. Поліуретанова композиція для захисного покриття за п. 1, яка **відрізняється** тим, що як екзополісахарид містить ксантан нативний (Кс_н) або бактерійну целюлозу у вигляді екстракту в диметилсульфоксиді (4,58 %) (БЦ).
3. Поліуретанова композиція для захисного покриття за п. 1, яка **відрізняється** тим, що як поліізоціанат (ПІЦ) містить продукт на основі дифенілметандіізоціанату.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601