



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114851** (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 09165	(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, розчинник і подовжувач ланцюга, причому містить преполімер на основі прекурсор - продукту взаємодії 2,4(2,6) - толуїлендіізоціанату (ТДІ) триметилпропану (ТДІ/ТМП) за мольного співвідношення 3:1 відповідно в етилацетаті (ЕА) за співвідношення прекурсор (ТДІ/ТМП):ЕА=(7:3) і поліетеру Л-1000 за співвідношення прекурсор (ТДІ/ТМП/ЕА):Л-1000=1,25:1. Та додатково містить як подовжувач ланцюга екзополісахарид (ЕкПС) за співвідношення реакційно здатних груп NCO:ОН=1:1.

UA 114851 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, що здатне розкладатися в умовах навколишнього середовища після завершення терміну його використання.

Відома поліуретанова композиція, яка містить суміш простого і складного олігоефіртриолів і толуїдедіізоціанат за загального мольного співвідношення $\text{OH:NCO}=1:2$ [1].

Поліуретанова композиція для покриття, має достатньо високі фізико-механічні характеристики та зносостійкість.

Недоліком цієї поліуретанової композиції є низькі показники адгезії до поверхні, яка потребує захисту та низька водостійкість та дуже низька здатності до деградації в умовах довкілля.

Відома поліуретанова композиція, яка є продуктом взаємодії толуїлендіізоціанату (ТДІ), в якому розчинена перхлорвінілова смола (ПХВС) за співвідношення (0,3-2,5:10) % мас. відповідно, з складним поліефіром (П-2200) і простим поліефіром (Л-3003) із вмістом (0,1-1,0) % мас. аеросилу за мольного співвідношення складного і простого поліефірів (0,2-1,0:1,0) і загального співвідношення $\text{NCO:OH}=(2,1-2,2):1$ [2].

Поліуретанова композиція має покращену адгезійну міцність, наприклад до сталі 136 кг/см², та стійкість до розшарування.

Недоліком поліуретанової композиції такого складу є недостатньо високі показники міцності та невисока водостійкість і термостійкість, а також після виконання своїх функцій вона не знищується під дією агресивних факторів довкілля, що й призводить до забруднення навколишнього середовища.

Найбільш близькою до поліуретанової композиції, що заявляється, за складом і досягнутими результатами є поліуретанова композиція на основі прекурсор - продукту взаємодії 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату і триметилпропану (ТДІ+ТМП) за мольного співвідношення 3:1 відповідно в етилацетаті (ЕА) за співвідношення прекурсор (ТДІ+ТМП):ЕА=(7:3), металоорганічного каталізатора ацетилацетонату цинку $[\text{Zn}(\text{AA})_2]$ і подовжувача ланцюга поліетеру з молекулярною масою (ММ) 1000 в етилацетаті при співвідношенні (6:4) відповідно [3].

Поліуретанова композиція для захисного покриття даного складу має високу адгезійну і когезійну міцність та водостійкість, фунгіцидні властивості та 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 довго живучих 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, розчинник і подовжувач ланцюга, згідно з корисною моделлю, містить преполімер на основі прекурсор - продукту взаємодії 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) триметилпропану (ТДІ/ТМП) за мольного співвідношення 3:1 відповідно в етилацетаті (ЕА) за співвідношення прекурсор (ТДІ/ТМП):ЕА=(7:3) і поліетеру Л-1000 за співвідношення прекурсор (ТДІ/ТМП/ЕА): Л-1000=1,25:1 та додатково містить як подовжувач ланцюга екзополісахарид (ЕкПС) за співвідношення реакційноздатних груп $\text{NCO:OH}=1:1$ при наступному складі компонентів, мас. ч.:

преполімер ТДІ/ТМП/Л-1000	100
розчинник	100
ЕкПС	10,0-50,0.

Як екзополісахарид містить ксантан нативний (Kc_n) або бактерійну целюлозу у вигляді екстракту в диметилсульфоксиді (4,58 %) (БЦ)

Як розчинник містить етилацетат (ЕА) або ксилол.

Досягнення технічної задачі корисної моделі забезпечується поліуретановою композицією для захисного покриття, в структуру якої вводять реакційноздатні екзополісахариди, що дає можливість при збереженні технологічних властивостей надавати одержуванним 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 одержують наступним чином, мас.ч.: Спочатку синтезують прекурсор, для цього в реактор поміщають ЕА (30) і при температурі 55 °С додають ТМП, отримують розчин при інтенсивному перемішуванні і додають поступово ТДІ при мольному співвідношенні (ТДІ+ТМП)=3:1 відповідно і співвідношенні (ТДІ+ТМП):ЕА=(70:30) мас. ч., інтенсивно перемішують 20 хвилин, охолоджують прекурсор (ТДІ+ТМП) перемішуванням до кімнатної температури, додають поліетер Л-1000 при співвідношенні (1,25:1) відповідно, інтенсивно перемішують до гомогенності (15-20) хвилин, додають подовжувач ланцюга екзополісахарид ксантан нативний ($K_{сн}$) (10) за співвідношення реакційноздатних груп $NCO:OH=1:1$ за температури 60 °С інтенсивного перемішування протягом 60 хвилин, додають етилацетат (ЕА) (70), 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.

Склад та співвідношення реагентів поліуретанових композицій прикладів 1-7 наведені в табл. 1.

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

Термостійкість зразків плівок захисної поліуретанової композиції визначали методом деріватографії по кривій втрати ваги. Температуру початку деструкції вважали температуру втрати 1 мас. % ваги.

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 [4]. Відтворення значень показників перевіряли за результатами більше 5 паралельних випробувань; вологопоглинання і паропроникність визначались згідно з [5].

Дослідження деградації ПУ композиції для захисного покриття здійснювали у відповідності до методики, що дозволяє моделювати процеси, які відбуваються в природних умовах [6]. Досліджувані зразки інкубували в контейнери з ґрунтом ($pH=7,3$; відносна вологість 60 %, $T=12-25$ °С) 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 [7]. Швидкість деградації контролювали за втратою маси зразків через визначені проміжки часу.

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

Проведені дослідження показали, що показники міцності поліуретанових композицій (ПУК) для захисного покриття із вмістом ЕкПС дещо нижчі ніж вихідної ПУК та прототипу (табл. 2), але залишаються на високому рівні, наприклад, когезійна міцність ПУ композиція із вмістом 22 % $K_{сн}$ становить 28,7 МПа. Введення різних концентрацій $K_{сн}$ майже не впливає на показники паропроникності, але значно підвищується вологопоглинання (2,5-4,0 р.). Присутність навіть невеликої (1,03 %) БЦ в ПУК приводить до значного (в 3 рази) підвищення паропроникності та вологопоглинання (табл. 2). Цей факт може говорити про здатність таких ПУ композицій до деструктивних процесів.

Результати досліджень (табл. 3) показують, що внаслідок інкубації в ґрунт поліуретанові композиції із вмістом в структурі макроланцюга ЕкПС піддаються деструктивним процесам і деградує значно більше вихідної поліуретанової композиції (без ЕкПС) та прототипу. Процес деградації збільшується із збільшенням вмісту ЕкПС в запропонованій ПУ композиції. Так втрата маси ПУК за вмісту в ній $K_{сн}$ 22,0 % після 10-ти місячного інкубування в ґрунті становить 15,39 %, що у 5,64 разів перевищує цей показник прототипа. Присутність бактерійної целюлози в ПУК у визначеній кількості (1,03 %) також впливає на процес деградації поліуретанової композиції і втрата його маси після 10-ти місячного інкубування в ґрунті становить 8,55 %, що 3 рази перевищує показники деградації прототипу.

Показники деструкції за втратою маси ПУ композицій після гідролізу становлять при вмісті $K_{сн}$ 22 % 3,3 % в кислому та 4,74 % в лужному середовищах відповідно і при вмісті БЦ 1,03 %

5,34 % в кислому та 7,33 % в лужному середовищах відповідно при деградації вихідної ПУК за таких умов 0 % та 3,64 % відповідно, тобто, запропоновані ПУК піддаються деградації під дією кислого та лужного середовищ і на рівень деградації ПУ композицій лужне середовище більш впливає, ніж кисле.

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

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

15 Поліуретанова композиція для захисного покриття, запропонованого складу, рекомендуються для застосування в хімічній, легкій, харчовій, промисловості, на підприємствах міністерств 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.

20 Джерела інформації:

1. А.С. № 1274285 СССР, МКИ C08G 18/06, C09J 3/16. Способ получения однокомпонентного клея. // Р.А. Веселовский, А.А. Дегтярева, Л.А. Марковская. - Институт химии высокомолекулярных соединений АН Украины. Оpubл. 1984.

25 2. А.С. № 1676247 СССР, МКИ C08G 18/06, C09J 175/04. Способ получения клеевой композиции. // Р.А. Веселовский, А.А. Дегтярева, Л.А. Марковская, Ж.И. Шанаев - Институт химии высокомолекулярных соединений АН Украины. Оpubл. 1991.

3. Патент № 37906 Україна, МПК⁸ C08J 3/20, C08L 75/00. Спосіб одержання поліуретанової композиції для захисного покриття // Ю.В. Савельев, Л.А. Марковська, Н.Й. Пархоменко, О.О. Савельева - Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України. Оpubл. 10.12.2008 Бюл. № 23. - [прототип]

4. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. - М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. - 8 с.

5. ГОСТ 22900-78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения.

35 6. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П., Власова Г.М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов / Биотехнология. - 2005. - № 4. - С. 47-54.

7. 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, запропонованого складу мас. ч.

№ п/п	Преполімер ТДІ /ТМП/Л- 1000	ЕкПС		Форполімер ТДІ+ТМП	Подовж. ланцюга	Каталі- затор	Розчинник	
		Кс _н	БЦ _{екс}				ЕА	Ксилол
1	100	10	-	-	-	-	100	-
2	100	30	-	-	-	-	-	100
3	100	50	-	-	-	-	100	-
4	100	50	-	-	-	-	-	100
5	100	-	40	-	-	-	100	-
6	100	-	40	-	-	-	-	100
7 вих.	100	-	-	-	-	-	100	-
Прототип	-	-	-	100	40	2,0	100	-

Таблиця 2

Властивості поліуретанової композиції для захисного покриття, запропонованого складу

-	Склад ПУК	Фізико-механічні властивості				Термостій- кість	Життє- здатність у часі
		Когезійна міцність	Відносне видовжен- ня	Паропроник- ність	Вологопог- ливання		
		σ , МПа	ϵ , %	P_i , мг/см ² год.	%	°C	Місяці
1	ПУК/Кс _н -5,4 %	38,5	40	0,52	2,45	180	≥10
2	ПУК/Кс _н -14,62 %	34,6	40	0,46	3,7	182	≥10
3	ПУК/Кс _н -22,0 %	28,7	15	0,42	0,96	183	≥10
4	ПУК/Кс _н -22,0 %	28,9	15	0,43	0,97	183	≥10
5	ПУК/БЦ _{екс} -1,03 %	33,7	42	1,54	3,9	180	≥10
6	ПУК/БЦ _{екс} -1,03 %	33,72	42	1,55	3,91	180	≥10
7	ПКУ вих.	40,8	80	0,49	0,95		
Прото- тип	-	42,0	10	0,51	0,94	230	10

Таблиця 3

Визначення деградації пінополіуретаном композиції для захисного покриття запропонованого складу

№ зразку ПУ компол.	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	5,4	0	6,25	7,33	7,69	7,96	8,0	8,65	3,125	4,26
2	ПУК/Кс _н	14,62	0	7,76	8,0	10,07	10,20	11,22	11,41	3,01	3,97
3	ПУК/Кс _н	22,0	0	10,64	10,71	12,77	13,12	14,02	15,30	3,23	4,74
4	ПУК/Кс _н	22,0	0	10,72	10,87	12,81	13,15	14,06	15,39	3,25	4,76
5	ПУК/БЦ _{екс}	0	1,03	2,73	2,78	5,53	7,97	8,29	8,53	5,34	7,33
6	ПУК/БЦ _{екс}	0	1,03	2,80	2,83	5,54	8,02	8,31	8,55	5,36	7,35
7	ПУК вих.	-	-	5,68	7,27	7,69	7,87	8,54	9,76	3,05	2,60
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, розчинник і подовжувач ланцюга, яка **відрізняється** тим, що містить преполімер на основі прекурсор - продукту взаємодії 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) триметилпропану (ТДІ/ТМП) за мольного співвідношення 3:1, відповідно, в етилацетаті (ЕА) за співвідношення прекурсор (ТДІ/ТМП):ЕА=(7:3) і поліетеру Л-1000 за співвідношення прекурсор (ТДІ/ТМП/ЕА):Л-1000=1,25:1 та додатково містить як подовжувач ланцюга екзополісахарид (ЕкПС) за співвідношення реакційноздатних груп NCO:ОН=1:1, при наступному складі компонентів, мас. ч.:

преполімер ТДІ/ТМП/Л-1000 100
розчинник 100
ЕкПС 10,0-50,0.

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).

15

3. Поліуретанова композиція для захисного покриття за п. 1, яка **відрізняється** тим, що як розчинник містить етилацетат (ЕА) або ксилол.

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