



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 60359

(13) C2

(51) 7 C09J5/00

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

(54) КЛЕЮЧИЙ ОЛІВЕЦЬ НА ОСНОВІ МИЛЬНОГО ГЕЛЮ

1

2

(21) 2000106030

(22) 17 03 1999

(24) 15 10 2003

(86) PCT/EP99/01727, 17 03 1999

(31) 198 13 392 8

(32) 26 03 1998

(33) DE

(46) 15 10 2003, Бюл. № 10, 2003 р

(72) Маєр Вольфганг, DE, Клаук Вольфганг, DE

(73) ХЕНКЕЛЬ КОММАНДІТГЕЗЕЛЛЬШАФТ АУФ
АКЦІЕН, DE

(56) EP 0405329 A, 2 01 1991

US 3817887 A, 18 06 1974

EP 0506300 A, 30 09 1992

(57) 1 Клеючий олівець, що може бути виготовлений із водної композиції синтетичного полімеру з клеючими властивостями і мильного гелю як формотвірної каркасної субстанції, а також, при бажанні, інших допоміжних речовин, який відрізняється тим, що водна композиція синтетичного полімеру містить суміш поліуретану і полівінілпіролідону

2 Клеючий олівець згідно з п 1, який відрізняється тим, що водна композиція містить поліуретан у формі дисперсії, причому поліуретан є продуктом реакції щонайменше одного поліолу, щонайменше однієї багатофункціональної ізоціанатної складової, складової, здатної до утворення солей у лужному водному розчині, та/або неіонного гідрофільного модифікатора і, при необхідності, щонайменше одного подовжувача ланцюгів

3 Клеючий олівець згідно з одним із пунктів 1 або 2, який відрізняється тим, що водна дисперсія поліуретану містить продукт реакції, що складається з суміші поліолів, здатної до утворення солей у лужному розчині складової і поліізоціанату у співвідношенні OH NCO від 1,0 0,8 до 1,0 4,0, переважно від 1,0 1,1 до 1,0 2,0, особливо переважно

но від 1,0 1,1 до 1,0 1,8

4 Клеючий олівець згідно з одним із пунктів 1, 2 або 3, який відрізняється тим, що водна дисперсія поліуретану як поліол містить продукт реакції поліетерного та/або поліестерного поліолу

5 Клеючий олівець згідно з одним із пунктів 1-4, який відрізняється тим, що водна дисперсія поліуретану містить продукт реакції здатної до утворення солей дигідроксикарбонової кислоти

6 Клеючий олівець згідно з одним із пунктів 1-5, який відрізняється тим, що водна дисперсія поліуретану є продуктом реакції щонайменше одного дво- або трифункціонального аліфатичного ізоціанату

7 Клеючий олівець згідно з щонайменше одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що полівінілпіролідон має молекулярну масу щонайменше 10000

8 Клеючий олівець згідно з одним із пунктів 1-7, який відрізняється тим, що як мило, яке утворює гелюну структуру, він містить солі натрію жирних кислот природного чи синтетичного походження з кількістю атомів вуглецю від 12 до 22

9 Клеючий олівець згідно з одним із пунктів 1-8, який відрізняється тим, що як додаткові допоміжні речовини він містить водорозчинні пом'якшувачі, фарбники, пахучі речовини, смоли, консерванти та/або регулятори вмісту вологи

10 Спосіб виготовлення клеючого олівця згідно з одним із пунктів 1-9, який відрізняється тим, що складові, що утворюють мильний гель, і дисперсію поліуретану, а також полівінілпіролідон і допоміжні речовини змішують між собою, нагрівають до температури щонайменше 50 °C до утворення однорідної суміші, суміш заливають у форми і без механічного впливу дають охолонути з утворенням гелю

Винахід стосується клеючого олівця, що може бути виготовлений із водної композиції синтетичного полімеру з клеючими властивостями і мильного гелю як формотвірної каркасної субстанції, а також при бажанні інших допоміжних речовин

Клеючі олівці (клеї у вигляді стрижнів стійкої форми, які при проведенні по поверхні, що підлягає склеюванню, залишають клейку плівку) є сьогодні предметами повсякденного вжитку Вони містять водорозчинні або здатні диспергуватися у

(13) C2

(11) 60359

(19) UA

воді синтетичні полімери з клеючими властивостями, розчинені у водно-ограничній рідкій фазі разом із формотвірною каркасною субстанцією. Як каркасну субстанцію використовують, зокрема, лужні або амонієві солі аліфатичних карбонових кислот, особливо таких, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю. Якщо високоадгезивні водні композиції синтетичних полімерів з клеючими властивостями разом із невеликою кількістю каркасної субстанції на основі мила, одержаного із жирних кислот, нагріти до порівняно високої температури, зокрема, понад 50°C, і дати такому розчину охолонути, то суміш таких речовин застигає з утворенням більш чи менш твердого мильного гелю, в якому спочатку переважає формотвірна і порівняно жорстка міцельна структура. Це робить можливим виготовлення із таких мас стрижнів у закритих ковпачками гільзах. При терті міцельна структура руйнується і жорстка маса переходить у пастоподібний стан, в якому на передній план виступають клейкі властивості суміші речовин.

Найважливішим полімером з клейкими властивостями виявився спочатку описаний у патенті ФРН 1811466 полівинілпропілідон (ПВП). Хоча виготовлені на його основі клеючі олівці і забезпечують міцність, достатню для склеювання паперу, існує потреба у виготовленні універсальних клеючих олівців, які забезпечували б більшу міцність склеювання. Зокрема, має бути усунений недолік, який полягає в розклеюванні паперових виробів за несприятливих кліматичних умов. Для вирішення цієї проблеми як полімер із клейкими властивостями використовують поліуретан.

У європейському патенті EP 405329 описані тверді, здатні легко стиратися клеючі олівці на основі мильного гелю як формотвірної каркасної субстанції і водної дисперсії поліуретану як клейкої складової. Поліуретан є продуктом реакції поліолу або суміші поліолів, дво- чи багатофункціонального ізоціанату, складової, здатної до утворення солей у лужному водному розчині, та/або неіонного гідрофільного модифікатора і при необхідності подовжувача ланцюгів. Таким чином дійсно досягнуті значні покращення, але для спеціальних випадків ще не завжди достатні отримувані міцність і теплостійкість.

Тому в основу винаходу покладено задачу розробки позбавленої вказаних недоліків, стабільної за формою, здатної легко стиратися маси, яка відрізняється не тільки доброю оброблюваністю, але й придатними користувальними властивостями. Зокрема, поряд зі зручним нанесенням має бути забезпечена можливість початкового коригування положення склеюваних предметів і, не зважаючи на це, як висока клейкість, так і висока кінцева міцність і висока теплостійкість.

Рішення згідно з винаходом наведене у формі винаходу. Воно полягає в основному в тому, що як синтетичний полімер з клеючими властивостями використовується суміш поліуретану і полівинілпропілідону.

Клеючий олівець має "стабільну форму", оскільки маса, з якої він виготовлений, здатна при кімнатній температурі (20°C) утворювати стійкі геометричні тіла. Зокрема, клеючий олівець діаметром 16 мм повинен витримувати деформуюче наванта-

ження від 25 до 50 Н згідно з описаним нижче методом визначення міцності на стиснення при температурі 20°C.

Маса, з якої виготовлено клеючий олівець, має бути "здатною м'яко стиратися", з тим щоб на копіювальному папері 5015 Speziell Copier фірми Sonnecken при низькому тиску утворювалася рівномірна плівка без нерівностей (див. тест-метод "Стирання").

Під "водною композицією" слід розуміти водну суміш полімерів, незалежно від ступеню розподілення (справжній розчин, колоїдний розчин чи дисперсія).

Клеючі олівці згідно з винаходом містять поліуретан (ПУ) як клеючу полімерну складову. Поліуретан є продуктом реакції щонайменше одного поліолу, щонайменше одного багатофункціонального ізоціанату, складової, здатної до утворення солей у лужному водному розчині, та/або неіонного гідрофільного модифікатора і при необхідності подовжувача ланцюгів.

В смислі даного винаходу переважними вихідними матеріалами для клеючих олівців є дисперсії поліуретану, які мають зовнішній вигляд від непрозорих до прозорих, і в яких полімер може міститися щонайменше частково в розчині. При цьому вплив на ступінь розподілення через кількість іонних та/або неіонних складових відноситься до професійних знань фахівця в галузі поліуретанів. Таким чином, водна композиція містить поліуретан переважно у формі дисперсії.

Дисперсії поліуретану, використовувані в клеючих олівцях як синтетичні полімери, отримують із поліолу або суміші поліолів як суттєвого вихідного продукту. Загалом вважається, що ці поліолі мусять мати щонайменше два реакційноздатних атоми водню і бути лінійними, але можуть бути і розгалуженими, їх молекулярна маса становить від 300 до 40000, переважно від 500 до 20000. Можуть бути використані поліестерполіолі, поліацеталполіолі, поліетерполіолі, полігіоетерполіолі, поліамідполіолі або поліестерамідполіолі з 2-4 гідроксильними групами, які частково можуть бути заміщені аміногрупами. Перевагу мають поліуретани із поліетерних та/або поліестерних поліолів.

Як поліетерполіолі можуть бути названі, наприклад, продукти полімеризації етиленоксиду, пропіленоксиду, бутіленоксиду, а також продукти їх співполімеризації чи співполімеризації прививкою, а також поліестери, отримані конденсацією багатоатомних спиртів, амінів, поліамінів та аміноспиртів. Переважним поліетерполіолом є полтетрагідрофуран. Під полтетрагідрофураном тут маються на увазі поліетери, які теоретично чи практично можуть бути представлені шляхом розкриваючої кільце полімеризації тетрагідрофурану, і на обох кінцях ланцюга мають по гідроксильній групі. Придатні продукти мають ступінь олігомеризації від 1,5 до 150, переважно від 5 до 100.

Наступним переважним класом поліолів є полікарбонатполіолі. З них перевагу мають аліфатичні полікарбонатполіолі, тобто естери вугільної кислоти з дифункціональними спиртами з довжиною ланцюга C₂-C₁₀. Менш придатні полікарбонатполіолі на основі вугільної кислоти і бісфеналу-А.

Як поліацеталполіолі придатні, наприклад, сполуки, що можуть бути отримані із гліколів, таких як діетиленгліколь, триетиленгліколь, 4,4'-діоксетокси-дифеніл-диметилметан, гександіол і формальдегід. Шляхом полімеризації циклічних ацеталів можуть бути отримані також придатні поліацетали.

Як полііоетерполіолі можуть бути названі, зокрема, продукти конденсації тіодигліколю з самим собою та/або з іншими гліколями, дикарбоновими кислотами, формальдегідом, амінокарбоновими кислотами або аміноспиртами. В залежності від співучасника процесу полімеризації продуктами реакції є полііоетери, змішані полііоетери, полііоетерестери, полііоетерестераміди.

До поліестерних, поліестерамідних і поліамідних поліолів належать отримані із багатоатомних насичених і ненасичених карбонових кислот або їх англідридів і багатоатомних насичених і ненасичених спиртів, аміноспиртів, діамінів, поліамінів та їх сумішей переважно лінійні конденсати, а також, наприклад, політерефталати чи полікарбонати. Можуть бути використані також поліестери із лактонів, наприклад, із капролактону чи із підроксикарбонових кислот. Поліестери можуть містити гідроксильні чи карбоксильні кінцеві групи. Для їх утворення можуть бути використані як спиртові складові також високомолекулярні полімеризати чи конденсати, такі як, наприклад, поліетери, поліацетали, поліоксиметилени. Як поліольну складову водна дисперсія поліуретану містить переважно один реакційний продукт поліетерного та/або поліестерного поліолу.

Можуть бути використані також полігідроксильні сполуки, що вже містять уретанові чи карбамідні групи, а також при необхідності модифіковані натуральні поліолі, такі як рицинове масло. В принципі можуть бути використані також полігідроксильні сполуки, що містять основні атоми азоту, наприклад, поліалкоксильовані первинні аміни чи поліестери або поліетери, в яких приконденсовано алкіл-діетаноламін. Крім того, можуть бути використані поліолі, що можуть бути отримані шляхом повного чи часткового розкривання кілець епоксидованих тригліцеридів первинними чи вторинними гідроксильними сполуками, наприклад, продукти перетворення епоксидованого масла сої метанолом. Поліолі можуть також містити аміноспирти чи діаміни.

Як поліізоціанати для одержання використовуваних згідно з даним винаходом поліуретанів придатні всі ароматичні і аліфатичні діізоціанати, наприклад, 1,5-нафтилендіізоціанат, 4,4'-дифенілметандіізоціанат, 4,4'-дифенілдиметилметандіізоціанат, ді- і тетраалкіл-дифенілметандіізоціанат, 4,4'-добензилдіізоціанат, 1,3-фенілендіізоціанат, 1,4-фенілендіізоціанат, ізомери толуїлендіізоціанату, при необхідності в суміші, 1-метил-2,4-діізоціанато-циклогексан, 1,6-діізоціанато-2,2,4-триметил-гексан, 1,6-діізоціанато-2,4,4-триметилгексан, 1-ізоціанатометил-3-ізоціанато-1,5,5-триметил-циклогексан, хлоровані і бромовані діізоціанати, фосфорвмісні діізоціанати, 4,4'-діізоціанатофенілперфторетан, тетраметокси-бутан-1,4-діізоціанат, бутан-1,4-діізоціанат, гексан-

1,6-діізоціанат, дицикло-гексилметан-діізоціанат, циклогексан-1,4-діізоціанат, етилендіізоціанат, біс-ізоціанато-етиловий естер фталевої кислоти, а крім того поліізоціанати з реакційноздатними атомами галогену, такі як 1-хлорметилфеніл-2,4-діізоціанат, 1-бромметилфеніл-2,6-діізоціанат, 3,3-біс-хлорметилетер-4,4'-дифенілдіізоціанат. Сірковмісні поліізоціанати отримують, наприклад, шляхом перетворення 2 моль гексаметилпендіізоціанату 1 молем тіодигліколю або дигідроксидигексилсульфіду. Іншими важливими діізоціанатами є триметилгексаметилендіізоціанат, 1,4-діізоціанатобутан, 1,2-діізоціанатододекан і діізоціанат димерної жирної кислоти. Вказані вище ізоціанати можуть бути використані окремо або в суміші. Перевагу мають циклічні або розгалужені аліфатичні діізоціанати, такі як ізофорондіізоціанат, але також і гексаметилендіізоціанат. Особливу перевагу має тетраметилкілопдіізоціанат (TMXOI=TMKD). В менших кількостях можуть бути використані також трифункціональні ізоціанати. Водна дисперсія поліуретану є продуктом реакції щонайменше одного дво- чи трифункціонального аліфатичного ізоціанату.

При синтезі використовуваних згідно з даним винаходом дисперсій поліуретану можуть бути застосовані також подовжувачі ланцюгів з реакційноздатним атомом водню.

До подовжувачів ланцюгів з реакційноздатним атомом водню відносяться

звичайні насичені і ненасичені гліколі, такі як етиленгліколь або конденсати етиленгліколю, бутандіол-1,3, бутандіол-1,4, бутендіол, пропандіол-1,2, пропандіол-1,3, неопентилгліколь, гександіол, біс-гідроксиметил-циклогексан, діоксietокси-гідрокінон, біс-гліколевий естер терефталевої кислоти, ди-2-гідроксиетил-амід бурштинової кислоти, ди-N-метил-(2-гідрокси-етил)-амід бурштинової кислоти, 1,4-ди(2-гідрокси-метил-меркапто)-2,3,5,6-тетрахлорбензол, 2-метилпропандіол-(1,3), 2-метилпропандіол-(1,3),

аліфатичні, циклоаліфатичні і ароматичні діаміни, такі як етилендіамін, гексаметилендіамін, 1,4-циклогексилендіамін, бензидин, діаміно-дифенілметан, дихлор-діаміно-дифенілметан, ізомери фенілдіаміну, піразин, аміак, карбодіазид, дигідрозид адіпінової кислоти, дигідрозид себацінової кислоти, піперазин, N-метилпропілендіамін, діамінодифенілсульфон, діамінодіенілетер, діамінодифеніл-диметилметан, 2,4-діаміно-6-фенілтриазин,

аміноспирти, такі як етаноламін, пропаноламін, бутаноламін, N-метил-етаноламін, N-метилізопропаноламін,

аліфатичні, циклоаліфатичні, ароматичні і гетероциклічні моно- і діамінокарбонові кислоти, такі як гліцин, 1- і 2-аланін, 6-амінокапронова кислота, 4-аміномасляна, ізомерні моно- і діамінобензойні кислоти, ізомерні моно- і діамінонафтоїні кислоти.

Вода

Поліолі як подовжувачі ланцюгів мають молекулярну масу меншу, ніж 300. Слід підкреслити, що в рамках даного винаходу не може бути строго встановлено різниці між поліольми з молекулярною масою від 300 до 20000 і так званими "подовжувачами ланцюгів", оскільки перехід між цими

двома класами сполук не є чітким. Сполуки, що не складаються із багатьох мономерних ланок, але мають молекулярну масу понад 300, як, наприклад, 3,3'-дібром-4,4'-діамінодифенілметан, зараховуються до подовжувачів ланцюгів, так само як і пентаетиленгліколь, хоча останній за своїм складом є поліетердіолом.

Спеціальними подовжувачами ланцюгів зі щонайменше одним основним атомом азоту є, наприклад, моно-, біс- або поліоксалкільовані аліфатичні, циклоаліфатичні, ароматичні або гетероциклічні первинні аміни, такі як N-метилдіетаноламін, N-етилдіетаноламін, M-пропільдіетаноламін, N-ізопропільдіетаноламін, N-бутильдіетаноламін, N-ізобутильдіетаноламін, 1M-олеїлдіетаноламін, N-стеарилдіетаноламін, оксетильований амін кокосового масла, N-алільдіетаноламін, N-метилдіізопропаноламін, M-етилдіізопропаноламін, N-пропільдіізопропаноламін, N-бутильдіізо-пропаноламін, C-циклогексилдіізопропаноламін, N,N'-діоксетиланілін, N,N'-діоксетилтолуїдил, N,N'-діоксетил-1-амінопіридин, N,N'-діоксетилпиперазин, диметил-біс-оксетилпиперазин, N,N'-біс-(2-гідрокси-етил)-N,N'-діетил-гексагидро-р-фенілєндіамін, N-12-гідроксиетил-пиперазин, поліалкоксильовані аміни, такі як окси-пропільований метилдіетаноламін, крім того такі сполуки, як N-метил-N,N'-біс-3-амінопропіламін, N-(3-амінопропіл)-N,N'-диметилетилєн-діамін, N-(3-амінопропіл)-N-метилетаноламін, N,N'-біс-(3-амінопропіл)-N,N'-диметилетилєн-діамін, N,N'-біс(3-амінопропіл)пиперазин, N-(2-аміоетил)-пиперазин, N,N'-біс-оксиетилпропілєндіамін, 2,6-діамінопіридин, діетаноламід-ацетамід, діетаноламід-пропіонамід, N,N'-біс-оксиетил-феніл-тіосемікарбазид, N,N'-біс-оксиетил-метил-семі-карбазид, p,p'-біс-амінометилдобензилметиламін, 2,6-діамінопіридин, 2-диметиламіно-метил-2-метил-пропандіол-1,3.

Крім того, покладені в основу використовуваних згідно з винаходом дисперсій поліуретани містять важливу функціональну складову, яка надає здатність утворювати водний розчин. Як такі можуть бути використані дигідроксильні, а також діамінні сполуки, що містять здатні іонізуватися карбокси-, сульфо-, аміно- чи аміачні групи. Ці сполуки можуть бути або використані як такі, або ж одержані *in-situ*. Для введення в поліуретан сполук, що містять здатні іонізуватися групи карбонової кислоти, фахівець може додати до поліолів здатну утворювати сіль дигідроксикарбонову кислоту. Переважною дигідроксикарбоною кислотою є, наприклад, диметилпропіонова кислота.

Для введення груп сульфонової кислот, здатних утворювати солі, до поліолів може бути додана діаміноссульфонова кислота. Прикладами є 2,4-діамінобензолсульфонова кислота, а також N-(ω-аміно-алкан)-ω'-аміноалкансульфонові кислоти, описані у патенті FRH DE 2035732.

У використовуваних згідно з винаходом дисперсіях поліуретану полімери, якщо вони аніонно модифіковані, присутні у формі солей. В разі переважних полімерів, модифікованих карбоновими чи сульфовими кислотами, як протиіони містяться солі лужних металів, аміак або аміни, тобто, первинні, вторинні чи третинні аміни.

У смислі даного винаходу доцільним є використання нейтралізатора у стехіометричному співвідношенні або з надлишком відносно кислотних груп.

Тому групи, здатні утворювати солі, можуть бути частково або повністю нейтралізовані протиіонами. Можливий також надлишок нейтралізатора.

Поряд з модифікацією складовими, здатними утворювати солі, або замість неї здатність розчинятися у воді надає також неіонна модифікація. Для неіонної модифікації придатні у першу чергу моноспирти, отримані шляхом перетворення первинних спиртів етиленоксидом. Необхідна кількість неіонного модифікатора залежить від гідрофільності всієї системи, тобто, вона менша тоді, коли для синтезу полімерів уже використовуються поліолі на основі поліетиленгліколю. Верхня межа задана водостійкістю клейкої плівки. Так, наприклад, масова частка етиленоксиду відносно твердої речовини може становити до 85% поліуретану. При відмові від іонної модифікації звичайні значення лежать в діапазоні від 5 до 50 мас %. Однак, при сумісному використанні іонних модифікаторів може бути встановлене інше значення, менше від вказаного.

До того ж, як неіонні гідрофільні модифікатори можуть бути використані додатково монофункціональні спирти, зокрема етерифіковані багатфункціональні спирти. При цьому перевагу мають продукти перетворення спиртів з кількістю атомів вуглецю від 1 до 10 етиленоксидом в діапазоні молекулярної маси до 20000, переважно від 200 до 6000.

Для одержання поліуретанів, особливо придатних для цілей даного винаходу, перетворюються поліолі і надлишок діізоціанату з утворенням полімеру з прикінцевими ізоціанатними групами, причому умови і тривалість, а також температура реакції можуть змінюватися в залежності від конкретного ізоціанату. Фахівцям відомо, що реакційна здатність перетворюваних складових вимагає відповідної рівноваги між швидкістю реакції і небажаними побічними реакціями, які ведуть до забарвлення і зниження молекулярної маси. Типову реакцію здійснюють з перемішуванням при температурі від 50 до 120°C протягом 1-6 годин. Додаткові дані стосовно одержання придатних поліуретанів слід взяти із європейського патенту EP 405329, на який дається пряме посилання.

Використовувані для виготовлення клеючих олиств згідно з винаходом дисперсії поліуретану можуть бути одержані також без сумісного використання ацетону. Для цього можна виходити із переважних в смислі даного винаходу поліолів на основі політетрагідрофурану або його співполімерів з етиленоксидом чи пропіленоксидом, причому переважно використовуються низькомолекулярні поліолі, з молекулярною масою до 2000 чи до 1000. Потім поліолі перетворюються у присутності поліолу, що містить кислотні групи, наприклад, групи диметилпропіонової кислоти, у співвідношенні OH:NCO більшому, ніж 1:1,2, причому утворюються ще здатні перемішуватися смоли, які потім можуть бути безпосередньо дисперговані у воду.

В смислі даного винаходу доцільним є використання дисперсій поліуретану в діапазоні від прозорих до мутних. Для одержання в основному прозорих, тобто від просвічуваних мутних до прозорих, як вода, дисперсій поліуретану фахівець мусить дотримуватися певного співвідношення між складовими, здатними до утворення солей, і іншими речовинами, синтезуючими поліуретан. Так, для складової, здатної до утворення солей, доцільною є масова частка - у перерахунку на диметилполпропіонову кислоту - від 1 до 30%, переважно від 2 до 20%, особливо переважно від 10 до 18% відносно поліолу. Відносно твердої речовини поліуретану - у перерахунку на диметилполпропіонову кислоту - це становить від 5 до 35%, переважно від 5 до 20%, особливо переважно від 5 до 15%. Крім того, прозорість залежить від ступеню нейтралізації. При цьому фахівець кількома попередніми пробами може встановити, починаючи з якої кількості здатного до утворення іонів модифікатора або починаючи з якої кількості нейтралізатора досягається достатній ступінь прозорості. Загалом їх треба використовувати у якомога меншій кількості, оскільки в разі надлишку вони можуть погіршити водостійкість клейкої плівки.

При одержанні дисперсій поліуретану, необхідних для виготовлення клеючих олівців згідно з винаходом, фахівець має слідкувати за співвідношенням між гідроксильними групами і ізоціанатними групами. Це відношення може перебувати в діапазоні від 1,0/0,8 до 1,0/4,0. Переважним є відношення від 1,0/1,1 до 1,0/2,0, зокрема від 1,0/1,1 до 1,0/1,8. Водні дисперсії поліуретану з такими відношеннями особливо доцільні тоді, коли вони є продуктом реакції суміші поліолів, складової, здатної до утворення солей у лужному розчині і поліізоціанату.

Придатні дисперсії поліуретану можуть бути отримані у широкому діапазоні концентрацій. Перевагу мають композиції із масовою часткою твердої речовини від 20 до 80%, зокрема від 30 до 60%.

Загалом масова частка поліуретану у клеючому олівці має становити від 10 до 60%, зокрема від 15 до 35% відносно загальної маси полімерів, мила та інших допоміжних речовин і води.

Як другий полімер з клеючими властивостями згідно з винаходом використовується полівінілпіролідон (ПВП). Він мусить мати молекулярну масу щонайменше близько 10000, зокрема від близько 50000 до 3000000 і передовсім від близько 400000 до 1,5 млн. Масова частка ПВП має становити від 0,5 до 30%, переважно від 1 до 15% відносно загальної маси. Масова частка обох клейких полімерів разом має становити від 15 до 65%, переважно від 18 до 35%.

Клеючі олівці згідно з винаходом як мило для утворення гельної структури містять солі лужних металів, зокрема натрію, жирних кислот, що містять від 12 до 22 атомів вуглецю, природного чи синтетичного походження. Перевагу мають суміші жирних кислот з кількістю атомів вуглецю від 14 до 18. Масова частка натрієвих солей жирних кислот, тобто мила, відносно маси клеючого олівця становить від 2 до 20%, переважно від 3 до 12%.

У клеючих олівцях згідно з винаходом можуть

міститися звичайні для них допоміжні речовини, масова частка яких відносно маси олівця становить від 0 до 25%, ними є водорозчинні розм'якшувачі, фарбники, пахучі речовини, смоли, консерванти та/або регулятори вмісту вологи.

Однак, згідно з даним винаходом доцільною є відмова від використовуваних зазвичай у клеючих олівцях розм'якшувачів та/або регуляторів вмісту вологи, що є органічними водорозчинними розчинниками. Хоча при бажанні ці сполуки можуть міститися у незначних кількостях. При цьому мова йде про етери полігліколей, зокрема поліетилентгліколь і поліпропілентгліколь, причому поліетери, що мають перевагу, мають середню молекулярну масу в діапазоні від 200 до 4000, зокрема від 500 до 2000. Крім того, можуть залучатися також поліфункціональні спирти, такі як гліцерин, триметилпропан, пропілентгліколь, сорбіт, цукор полігліцерин, низькомолекулярні поліолізати крохмалю та/або поліетергліколи. Так, наприклад, при бажанні може бути використана суміш гліцерину і поліетилентгліколю. При цьому масова частка вказаних нелетких органічних розчинників відносно вмісту води у клеючому олівці має становити не більше 50%.

Крім того, можуть бути використані також інші допоміжні засоби, наприклад, речовини, що сприяють легкому і м'якому стиранню олівців. Такими речовинами є, наприклад, амінокарбонові кислоти та/або їх лактами. Придатні амінокарбонові кислоти чи їх лактами мають містити до 12 атомів вуглецю, зокрема, від 4 до 8 атомів вуглецю. Придатним для практичного використання представником цих речовин є епсилон-капролактам або похідна від нього 7-амінокапронова кислота. Масова частка використовуваних лактамів чи відповідних амінокарбонових кислот відносно загальної маси клеючого олівця становить зазвичай не більше, ніж 15%, наприклад, від 1 до 10%.

Іншими допоміжними засобами згідно з винаходом можуть бути пігменти, фарбники, антиоксиданти, пркї речовини, наповнювачі, пахучі речовини, консерванти, смоли, водорозчинні розм'якшувачі та/або регулятори вмісту вологи, їх масова частка відносно загальної маси клеючого олівця зазвичай незначна, тобто від 0 до 20%. Прикладами фарбників є залежні від pH і від температури фарбники, оптичні просвітлювачі, фарбники зі змінним кольором при нанесенні, зокрема у місці нанесення. Фарбник може бути розподілений у клеючому олівці рівномірно. Однак, можливе також структуроване забарвлення, наприклад, структура "серцевина-оболонка". Прикладами пігментів чи наповнювачів є графіт, тальк, діоксид титану, високодисперсна кремнева кислота (аерозил), бентоніт, воластоніт, крейда, оксид магнію і скловолокно. Іншими можливими домішками є, наприклад, декстрини, похідні целюлози і не деструктуровані похідні крохмалю. Клеючі олівці згідно з винаходом можуть містити також такі домішки, як маннани, зокрема, галактоманнани. Особливо придатними є галактоманнани із плодів рожкового дерева та із муки гуари. Незначна частка деструктурованих етерів крохмалю може бути замінена також деструктурованими маннанами.

Масові частки окремих складових у клеючому

олівці можуть бути такими 3-10% мила, 15-65% полімерів на основі поліуретану чи полівінілпіролідону і 0-25% допоміжних речовин. Решту до 100% доповнюють водою, її масова частка відносно загальної маси клеючого олівця становить від 35 до 65%, переважно від 45 до 55%.

Для виготовлення клеючих олівців згідно з винаходом складові мильного гелю і дисперсію поліуретану, а також полівінілпіролідон і допоміжні речовини змішують між собою, нагрівають до температури щонайменше 50°C, переважно до 100°C, (або до кипіння) до утворення однорідної суміші, суміш заливають у форми і без механічного впливу дають охолонути з утворенням гелю. Доцільним є ці суміші, які при вказаних температурах мають добру текучість, заливати безпосередньо у форми, зокрема у пльзи, і без механічного впливу дати їм застигнути до утворення бажаного гелю. Клеючий олівець зберігається у закритій ковпачком пльзі, наприклад, із поліопену. Хоча його клейкість дуже висока, він може переміщатися в цій оболонці.

Таким чином, клейкій масі згідно з винаходом можна дуже просто надати форми стрижнів і помістити у пльзи, які забезпечують зручне користування ними. Це формоутворення настільки просте, що користувач після використання первинного клеючого олівця шляхом нагрівання клейкої маси згідно з винаходом і заливання її у старі пльзи може виготовити зручні клеючі олівці. Тобто, пльзи для клеючих олівців є багаторазовими.

Оскільки клеючий олівець згідно з винаходом є твердим і може м'яко стиратися, йому може бути надана певна геометрична форма, зокрема форма циліндра. Циліндр може мати круглий, овальний чи багатокутний поперечний переріз, наприклад, в залежності від бажаної ширини поверхні, що підлягає покриттю клейкою плівкою. Можливі також блоки квадратної форми. Доцільність форми визначається вимогами до нанесення клейкої маси на поверхню.

Перевагою клеючих олівців згідно з винаходом є підвищена адгезійна міцність, тому вони можуть бути застосовані для склеювання не тільки паперу, а, зокрема, і картону, шпалер, шкіри, деревини, виробів на основі деревини, пластмаси, скла, металу, кераміки, піпсу, причому як для склеювання однорідних матеріалів, так і комбінацій вказаних матеріалів, зокрема, для дерева з поглинальною здатністю чи інших матеріалів, таких як картон, також і в комбінації з полівінілхлоридом, поліметилметакрилатом, полібутадієнстиролом, алюмінієм.

Завдяки високій адгезійній міцності при застосуванні на багатьох різноманітних матеріалах, клеючий олівець згідно з винаходом може використовуватися як "універсальний клей", до того ж, його нанесення із пльзи здійснюється просто і рівномірно. Конкретними прикладами є роботи ремісників-аматорів, для виконання яких міцності зви-

чайних клеючих олівців не достатньо приклеювання губчастої гуми до картону чи деревини.

Завдяки високій теплостійкості, такий клеючий олівець придатний також для приклеювання на вікна картинок, що зазнають прямої дії сонячних променів.

Хоча поліуретан і полівінілпіролідон є водорозчинними чи здатними диспергуватися у воді, таке клейове з'єднання має високу водостійкість. Так, наприклад, при відносній вологості повітря 80% і температурі 30°C ще залишається 20% початкової міцності.

Неправильно виконані клейові з'єднання чи залишки клею легко можуть бути видалені шляхом накривання потрібних місць на 10 хвилин тканиною, змоченою залуженою водою, клей розім'якується і його залишки легко витираються.

Клейка маса згідно з винаходом тужавіє швидко порівняно зі стандартними універсальними клеями, наприклад, при виконанні з'єднання деревини/ПВХ. Але ще залишається досить часу для коригування. Час придатності клею у відкритому стані становить від 10 до 120сек, переважно від 20 до 60сек.

Циліндрична форма клеючого олівця доцільна, коли клейка маса згідно з винаходом має наноситися вручну. В разі іншого способу нанесення може бути вигідніша інша форма, наприклад, квадратна у перерізі для покриття великих за площею поверхонь за допомогою машин.

Приклади

1. Вихідні речовини

1. Приготування розчинів чи дисперсій поліуретану

Одержання сировини для поліуретанового клею здійснюють ацетоновим способом, причому, можливі також застосування інших способів, наприклад, диспергування екструдованого розплаву преполімера (спосіб екструзії розплаву). Завантажують полізоціанати і діюві складові (поліетердіол і диметилпропіонову кислоту) і перемішують при температурі 65-100°C зі зворотним потоком до досягнення постійного значення NCO. По закінченні реакції при інтенсивному перемішуванні додають указану кількість води, яка містить розраховану кількість луку і, можливо, подовжувача ланцюгів. Забезпечення високих зусиль зсуву має велике значення для якості і особливо для однорідності дисперсії. Після перемішування протягом кількох годин розчинник відганяють, поки концентрація ацетону, не стане явно меншою, ніж 0,1, і поки не будуть досягнуті параметри в'язкості і вмісту твердих речовин, вказані в таблиці 1.

2. Використовують полівінілпіролідон (ПВП) зі значенням K=90 фірми ISP.

3. Епсилон-капролактамі.

4. Пальмітат натрію фірми Хенкель (Henkel).

Таблиця I

Номер поліуретану	I
Масова частка води	1363
Масова частка ТМКДІ	242
Масова частка поліпропіленгліколю (MG 400)	40
Масова частка поліпропіленгліколю (MG 1000)	300
Масова частка політетрагідрофурану (MG 850)	65
Масова частка диметилпропіонової кислоти	67
Масова частка NaOH (100%)	20
Вміст твердих речовин (%)	35
В'язкість при 20°C (мПа с)	3500

II Виготовлення стрижнів клеючих олівців

Стрижні клеючих олівців виготовляють шляхом змішування окремих складових із таблиці 1 при температурі 65-100°C з наступним заливанням у гільзи для охолодження, при необхідності додаванням невеликої кількості розведеного розчину ідкого натру встановлюють значення рН клейкої маси в діапазоні від 8 до 11

Таблиця II

Складова/ Властивості	Приклад 1	Приклад 2	Приклад 3	Приклад 4
Дисперсія поліуретану, % масова частка (м ч) (твердих речовин 35% м ч)	91	88	85	0
Полівінілпіролідон, % м ч	0	3	6	26+65 води
Епсилон-капролактан, % м ч	1	1	1	1
Пальмітат натрію	8	8	8	8
Міцність на розтяг і зсув, Мпа				
Зразок бук/бук	3	4	5,5	1,5
Зразок бук/ПВХ	2,2	3,3	5,2	1,3
Час придатності у відкритому стані, с	10	20	40	10
Час тужавіння, с	10	15	15	10
Теплостійкість, °C	55	75	100	100
Клейкість	Середня	Добра	Дуже добра	Дуже погана

III Дослідження

1) Границя міцності при стисненні

Під терміном "границя міцності при стисненні" слід розуміти максимальне навантаження, що досягається при руйнуванні стрижня при стисненні зусиллям, що діє паралельно поздовжній його вісі. Для вимірювання границі міцності при стисненні використовують випробувальний прилад моделі 464L з вимірювальною головкою 709 фірми Еріксен, Сімонхьофхен, Вупперталь (Erichsen, Simonhofchen, Wuppertal).

Зрізаний безпосередньо над поршнем стрижень клеючого олівця з мінімальною довжиною 30мм вставляють між двома фіксаторами, виконаними у вигляді дисків із непластифікованого ПВХ товщиною близько 10мм, що мають узгоджені з діаметром випробовуваного стрижня круглі заглиблення глибиною 3мм. Стрижень з фіксаторами встановлюють в центрі столика випробувального приладу. Висоту вимірювального інструменту узгоджують з висотою випробовуваного зразка. Вимірювальну головку зі швидкістю близько 70мм на хвилину переміщують у напрямку випробовуваного зразка. При досягненні максимального зусилля знімають показання цифрового індикатора. Клеючі олівці згідно з винаходом мають границю міцності при стисненні в діапазоні від 25 до 50 Н при діаметрі 16мм.

2) Час тужавіння

Для перевірки достатності клейких властивостей клеючого олівця для даного застосування здійснюють пробні склеювання за певних умов і оцінюють їх якість. Перевірку здійснюють таким чином.

Необхідну кількість крейдованого з одного боку білого хромового паперу (100г/м^2) і випробовуваних клеючих олівців щонайменше 24 години витримують при температурі 20°C і відносній вологості повітря 65%. Папір нарізують смужками шириною 5 см, довжиною близько 30см. По крейдованому боці такої паперової смужки, по можливості дотримуючись рівномірного зусилля, проводять двічі клеючим олівцем у поздовжньому напрямку, добираючись при цьому рівномірності нанесення. Відразу ж після цього на цю смужку не крейдованим боком накладають іншу паперову смужку, не оброблену клеєм, і розгладжують смужки рукою. Після цього роблять спробу повільно відокремити смужки одну від іншої. Час від моменту склеювання до моменту, коли відокремлення смужок можливе лише з відриванням паперу по всій ширині, і є часом тужавіння.

3) Час придатності у відкритому стані

Час придатності у відкритому стані охоплює інтервал часу від нанесення клею, протягом якого мають бути складені разом паперові смужки, щоб ще утворилося з'єднання, роз'єднати яке можна лише із повним розриванням паперу. Метод ви-

пробування відповідає методу випробування на час тужавіння, однак, після нанесення клею смужки складають разом лише через певний час. Починають з 15 секунд, додаючи в кожний наступний спробі ще по 15 секунд. В разі клеючих олівців з тривалим часом тужавіння, що мають прогнозований більш тривалий час придатності у відкритому стані, інтервали вибирають відповідно довші.

4) Стирання

Опис стирання є суб'єктивною оцінкою щонайменше двох фахівців-контролерів. При цьому користувачки властивості клеючих олівців характеризують і класифікують таким чином:

гладкий, еластичний, матовий, крихкий, намазуваний, твердий, м'який і витягуваний у нитку.

5) Міцність на розтяг і на зсув клейових з'єднань "дерево/дерево". Зразки із буку і ПВХ намазують клеєм і складають разом так, щоб намазані клеєм кінці перекривалися на 2 см (площа склеювання 2 см x 2,5 см). Зразки фіксують двома стрічками і через 24 години проводять вимірювання.

Виміряні значення наводять у Н/мм².

6) Теплостійкість

Клейове з'єднання виконують аналогічно випробуванню на розтяг і зсув. Зусилля стиснення становить 1,0 Н/мм².

Після досягнення кінцевої міцності через 3-5 днів витримання при кімнатній температурі зразки підвищують у камеру тепла. З'єднання навантажують спочатку вантажем вагою 1 кг. Температуру в камері протягом 30 годин ступінчасте підвищують від 30°C до 120°C. Стандартна програма підвищення температури протягом 30 годин від 30°C до 120°C, потім кожні 3 години на 10°C. Якщо з'єднання витримує вказану вагу протягом усієї програми, навантаження збільшують спочатку до 2 кг, а потім до 5 кг. Кожне випробування проводять щонайменше на 3 з'єднаннях для кожного клеючого олівця.

Теплостійкість клеючого олівця визначають шляхом порівняння виміряного часу з даними таблиці.

Таблиця

Год	0-3,0	3-6	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	21-24	24-27	27-30
°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C

7) Клейкість

Випробування здійснюють при нормальних кліматичних умовах (23°C, відносна вологість повітря 50%), в яких зразки із букової клеєної фанери витримували щонайменше 3 дні. Два зразки з розмірами 80 мм x 25 мм x 4 мм з перекриттям 20 мм по довжині, що відповідає площі перекриття 500 мм², намазують клеючим олівцем, протягом 5 секунд стискають із зусиллям 0,2 Н/мм² і відразу ж або через 2, 4, 6 чи 8 хвилин навантажують зрізуючим зусиллям 200 г. Випробування вважається витриманим, якщо зразки протягом однієї години не змістилися один відносно іншого.

В залежності від потрібного часу липкість оцінюють відповідно до такої градації:

Дуже добра	Відразу ж (0хв)
Добра	Між 0 і 2хв
Середня	Між 2 і 4хв
Погана	Між 4 і 6хв
Дуже погана	Більше, ніж 6хв

Результати випробувань (див. табл. II) свідчать, що клеючі маси, виготовлені згідно з винаходом із комбінації обох полімерів, мають кращу липкість і вищу теплостійкість, ніж клеючі маси на основі окремих полімерів.