



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103017** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C08G 63/00
C08G 63/698 (2006.01)
C09J 175/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2010 10822	(72) Винахідник(и): Кузьменко Микола Якович (UA), Бугрим Марина Вадимівна (UA), Костіна Іна Володимирівна (UA), Кузьменко Олексій Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки: 08.09.2010	(73) Власник(и): Кузьменко Микола Якович, вул. Річкова, 4, м. Дніпропетровськ, 49019, Україна (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.09.2013	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 3 544 614, 01.12.1970 US 3 214 400, 26.10.1965 US 4 034 038, 05.07.1977 US 2 189 833, 13.02.1940 JP 3250020 A, 07.11.1991 JP 6033030 A, 08.02.1994
(41) Публікація відомостей про заявку: 12.03.2012, Бюл.№ 5	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.09.2013, Бюл.№ 17	

(54) ЗАСТОСУВАННЯ БОРВМІСНИХ КАРБОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОЛІГОЕСТЕРОСПИРТІВ ЯК СПИРТОВОЇ КОМПОНЕНТИ ПОЛІУРЕТАНОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ**(57) Реферат:**

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, а саме до борвмісних олігоестероспиртів, які можуть бути використані в складі поліуретанових композицій, для виготовлення високоміцних клеїв або герметиків в деревооброблювальній, будівельній, машино- і суднобудівельній, в аерокосмічній промисловості, агропромислому комплексі і ін. галузях господарчої діяльності.

Задачею винаходу є розробка нових поліуретанових композицій, використання яких дозволяє підвищити міцності характеристики клейових з'єднань.

Ця задача вирішується шляхом застосування як спиртової компоненти в складі поліуретанової композиції борвмісних карбофункціональних олігоестероспиртів, з молекулярною масою від 550 до 4500, отриманих реакцією етерифікації борної кислоти олігоестердіолами формули:



при співвідношенні 1:(2÷3) в молях.

Зразки клейових з'єднань на підставі такої композиції показують міцність на відрив на 14,13÷127,45 % вище, ніж зразки по ПРОТОТИПУ.

UA 103017 C2

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, а саме до поліуретанових композицій, які можуть бути використані як клейові або герметики в деревооброблювальній, будівельній, машино- і суднобудівельній, в аерокосмічній промисловості, агропромислового комплексу і ін. галузях господарчої діяльності.

5 Відома наповнена поліуретанова клейова композиція [Пат. 17166 А Україна. Наповнена клейова композиція / Кузьменко М.Я., Смольянінов Ю.Г., Скорий Е.І., Скирда В.М. (Україна) - № 94010234; заявл. 05.04.93; опубл. 18.03.97, Бюл. № 5], яка містить, в мас. час.:

спиртова компонента (ді-	
або поліол)	150,0÷550,0
ізоціанатний компонент	172,0÷309,0
антипірен	96,6÷257,0
пігмент	1,0÷100,0
наповнювач	0,1÷1719,22.

Однак, вироби з такої поліуретанової клейової композиції мають недостатню міцність, особливо при експлуатації в екстремальних умовах (наприклад, в умовах підвищених механічних напруг).

10 Найбільш близькою по технічній суті та ефекту, що досягається, до винаходу, що заявляється, є поліуретанова клейова композиція [Пат. 75436 Україна, МПК⁷ C04B 14/18, C04B 26/16 / Кузьменко М.Я., Бурмістр М.В., Кузьменко О.М., Бут В.В. (Україна) - № 2004021263; заявл. 20.02.04; опубл. 17.04.06, Бюл. № 4. - с. 3.77.1 ПРОТОТИП, яка містить, в мас. час.:

олігоестердіол	114,0÷1226,0
ізоціанатний компонент	240,57÷874,80
антипірен	0,1÷190,65
пігмент	0,1÷100,0
наповнювач	0,1÷1500,0.

15 Міцнісні властивості клейових з'єднань на основі такої композиції хоча і вище, ніж в попередньому технічному рішенні за рахунок наявності в спиртовій компоненті естерних груп, однак є недостатніми в умовах постійно зростаючих вимог промисловості, науково-технічного прогресу.

20 В основу винаходу поставлена задача розробки поліуретанової композиції з підвищеними міцнісними характеристиками клейових з'єднань на її основі, шляхом введення в будову спиртової компоненти атома комплексоутворювача, здатного до формування в затверділому клейовому шарі сітки міцних додаткових координаційних зв'язків.

25 Поставлена задача досягається тим, що у відомій поліуретановій композиції, яка включає спиртову, ізоціанатну компоненту, антипірен, пігмент та наповнювач, згідно з винаходом, як спиртову компоненту використовують борвмісні карбофункціональні олігоестероспирти (індивідуально або в суміші) з молекулярною масою від 550 до 4500, вмістом гідроксильних груп від 1,02 до 9,25 мас. %, які отримують етерифікацією борної кислоти олігоестердіолами загальної формули:



30 • де: x = 0÷1;
• R' - залишок аліфатичного, індивідуального, насиченого з первинними гідроксильними групами, діолу;

• R'' - залишок аліфатичної (насиченої або ненасиченої ряду C₂÷C₈) або ароматичної дикислоти або ангідриду дикислоти;

35 • R''' - залишок індивідуального або олігомерного, нормальної будови, насиченого діолу (поліоксіетилен-, поліоксіпропілен-, кополімер оксиду етилену або оксиду пропілену з тетрагідрофураном, поліокситетраметиленгліколю з молекулярною масою від 90 до 2000);

при співвідношенні борна кислота: олігоестердіол 1:(2÷3) в молях.

40 Сукупність ознак, що заявляється, дозволяє, у порівнянні з ПРОТОТИПОМ, підвищити міцності властивості клейових з'єднань на основі такої композиції за рахунок наявності в спиртовій компоненті атомів бору, здібних реалізувати в клейовому шарі або на кордоні додаткову сітку міцних координаційних взаємодій з атомами азоту і кисню, в уретанових, сечовинних, біуретових, алофанатних, естерних, етерних і ін. групах і зв'язках, яких достатньо в сформованій поліуретановій (або на кордоні клейових шар:субстрат) просторовій структурі.

45 В іншому, при затвердінні заявленої поліуретанової клейової композиції протікають ті ж самі хімічні реакції, що і при затвердінні композиції по ПРОТОТИПУ.

З періодичної літератури [Шварц Е.М. Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями. - Рига: Зинатне, 1968.-243 с.] відомо отримання реакцією етерифікації борної кислоти діолами (етилен-, 1,3-бутан-, 1,4-бутандіолами) карбофункціональних борвмісних спиртів і використання їх при вилученні бору з водневих розчинів його неорганічних солей у вигляді комплексних сполук.

Синтез карбофункціональних борвмісних олігоспиртів, з естерними групами в карбофункціональному радикалі, з періодичної літератури невідомий. Невідоме також застосування таких борвмісних карбофункціональних олігоестероспиртів як спиртової компоненти в поліуретанових композиціях.

Технічне рішення, що заявляється, ілюструється прикладами.

Як карбофункціональні борвмісні олігоестероспирти використовують олігоестероспирти, які отримують етерифікацією борної кислоти олігоестеродіолами вищенаведеної загальної формули:



• де: $x = 0 \div 1$;

• R' - залишок аліфатичного, насиченого, індивідуального діолу нормальної будови з ряду (етилен-, діетилен-, триетилен-, тетраетилен-, 1,4-бутилен-, 1,6-гексаметилен);

• R'' - залишок аліфатичної (насиченої або ненасиченої ряду $\text{C}_2 \div \text{C}_8$) нормальної будови або ароматичної (незаміщеної або заміщеної) дикислоти або ангідриду дикислоти;

• R''' - залишок індивідуального або олігомерного, нормальної будови, насиченого діолу (поліоксietiлен-, поліоксипропілен-, кополімер оксиду етилену або оксиду пропілену з тетрагідрофураном, поліокситетраметиленгліколю з молекулярною масою від 200 до 2000); при співвідношенні борна кислота: олігоестеродіол 1:(2÷3) в молях.

Як вихідну сировину при синтезі карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів використовують:

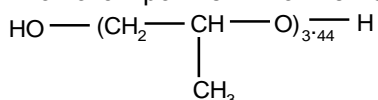
- як спиртову сировину:

• діетиленгліколь формули: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, ГОСТ 10136-77;

• триетиленгліколь формули: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$, ТУ 6-01-864-78;

• 1,4-бутандіол формули: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, ТУ 6-09-2822-78;

• поліоксипропіленгліколь з молекулярною масою 200, формули:



, ТУ 6-05-221-826-86 виробництва "Хімзавод", м. Володимир, Росія. Торгова марка "Лапрол 202";

• кополімер тетрагідрофурану з оксидом пропілену з молекулярною масою 1000, ТУ 6-05-021-266-80 виробництва Ферганський "Хімзавод" фуранових сполук, Узбекистан та ПО "Нижньокамськнафтохім", м. Нижньокамськ, Росія. Торгова марка "Лапрол 1002";

• поліокситетраметиленгліколь формули: $\text{HO} - [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{27.8} - \text{H}$, з молекулярною масою 2000, з вмістом гідроксильних груп 1,7 % мас, ТУ 6-05-1361-70, виробництва ВО "Полімерсинтез", м. Володимир, Росія. Торгова марка "Поліфуріт 2002";

- як кислотну сировину:

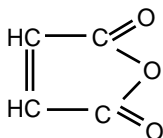
• борну кислоту формули: $\text{B}(\text{OH})_3$, ГОСТ 9656-75;

• янтарну кислоту формули: $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, ГОСТ 6341-75, $T_{\text{пл}} = 185^\circ\text{C}$;

• адипінову кислоту формули: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, ГОСТ 10558-80, $T_{\text{пл}} = 153^\circ\text{C}$;

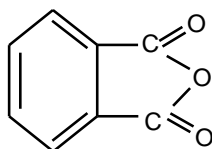
• себацинову кислоту, формули: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$, ГОСТ 15582-70, $T_{\text{пл}} = 134,5^\circ\text{C}$;

• малеїновий ангідрид, формули:



ГОСТ 10559-80, $T_{\text{пл}} = 54^\circ\text{C}$;

• фталевий ангідрид, формули:



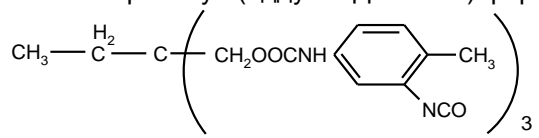
ГОСТ 5869-67, $T_{пл} = 131,6^{\circ}\text{C}$.

Всі спирти, ангідриди кислот і кислоти, перед використанням в реакції сушили від залишків адсорбованої води в вакуумтермошафі при -1 атм. і температурі $+60^{\circ}\text{C}$ 6÷8 год. (до досягнення наважкою постійної маси).

- Як ізоціанатну компоненту використовують як індивідуальні сполуки (ді- і поліізоціанати), так і форполімери, які отримують по відомій реакції уретаноутворення, шляхом взаємодії при $60\div 70^{\circ}\text{C}$ в повітрі азоту, в середовищі інертного, по відношенню до ізоціанатних груп, сухого розчинника, індивідуальних (ди-, три-, тетра-) або олігомерних спиртів з молекулярною масою від 60 до 400 з індивідуальними аліфатичними або ароматичними діізоціанатами при співвідношенні на один грам-еквівалент гідроксилвмісної сполуки один моль діізоціанату до досягнення розрахункової кількості вільних ізоціанатних груп. Однак, використання індивідуальних ізоціанатів потребує додаткових мір по техніки безпеки. Робота з олігомерними ізоціанатами більш безпечна і ширше використовується.

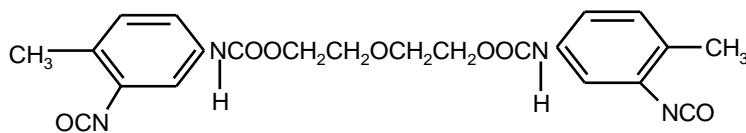
Тому, у нижченаведених прикладах, які підтверджують заявлене технічне рішення, як ізоціанатну компоненту використовують наступні:

а) форполімер на основі суміші ізомерів [2,4÷2,6 (65/35 % мас)] толуїлендіізоціанату та триметилпропану - (аддукт ТДІ ÷ ТМП) формули:



- вміст вільних -NCO груп на 100 % сполуку - 19,22 % мас.; грам-еквівалент - 218,8.
- вміст вільних -NCO груп на 60 % по масі розчин в циклогексаноні - 10,5; $d_{4}^{20} = 1120,0 \text{ кг/м}^3$; грам-еквівалент - 364,7; це рідина світло-жовтого кольору.

б) ізоціанатний форполімер на основі діетиленгліколю та суміші ізомерів [2,4÷2,6 (65/35 % мас.)] толуїлендіізоціанату - (аддукт ДУДЕГ-2) ТУ 6-55-33-89, формули:



який являє собою розчин діетиленглікольдіуретандіізоціанату у надлишку суміші ізомерів толуїлендіізоціанату.

Вміст вільних -NCO груп 29,0 % мас.; грам-еквівалент - 141,38; $d_{4}^{20} = 1187,0 \text{ кг/м}^3$; це рідина світло-жовтого кольору. Він може використовуватися безпосередньо, без розчинника.

в) поліізоціанат марки В (ТУ 113-03-375-75) з наступними характеристиками: $n_D^{20} = 1,6210$; $d_{4}^{20} = 1225,0 \text{ кг/м}^3$; масова доля вільних -NCO груп 29,6 % мас.; грам-еквівалент - 137,67; рухлива рідина темно-коричневого кольору.

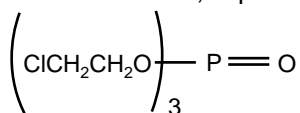
Його також можна використовувати в клейових композиціях безпосередньо, без розчинника.

Реакція взаємодії заявленого ряду карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів з поліізоціанатом безпосередньо іде дуже інтенсивно (час від початку змішування до гелеутворення складає 3÷5 хв., що суттєво обмежує галузі використання таких карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів в композиції з поліізоціанатом). Однак, нанесення такої композиції в промислових умовах можливо тільки механічним засобом, в якому компоненти будуть змішуватися безпосередньо на виході з сопла форсунки.

Для нівелювання в'язкості отримуваної поліуретанової композиції незалежно від структури використовуємого карбофункціонального борвмісного олігоестероспирту і формування клейового шару приблизно однакової товщини, в усіх випадках готували поліуретанові композиції у вигляді 50 % по масі розчину в розчиннику (циклогексаноні). Для цього, недостатню частину його вводять додатково. 50 % по масі розчин брали на зв'язуюче (карбофункціональний борвмісний олігоестероспирт + ізоціанатний компонент).

У випадку використання як ізоціанатної компоненти поліізоціанату введення розчинника суттєво (до 40÷60 хвилин) збільшує життєздатність композиції до гелеутворення, що спрощує її послідовне використання.

- Як антипірен використовують любі відомі антипірени, наприклад фосфорорганічні сполуки по ТУ 6-05-1611-78, окремо, формули:



5 трис(хлоретилокса)фосфат, який у заявленій поліуретановій клейовій композиції виконує функції:

- знижує в'язкість композиції, що дає змогу ввести в неї більшу кількість наповнювача і зробити її дешевшою і більш конкурентоспроможною;

- забезпечує клейовому з'єднанню чи виробам на основі такої композиції вогнестійкість;

10 - Як пігмент, для отримання зафарбованого клейового шару, використовують сухі неорганічні або органічні, інертні до -NCO груп пігменти (наприклад: сажу, графіт, двоокис титану, окис цинку, пудру алюмінію та ін.). Як приклад використовують окис цинку;

15 - Як наповнювач, для зменшення ціни поліуретанової клейової композиції, використовують різноманітні сухі наповнювачі, неорганічного або органічного походження, інертні до -NCO груп. Можуть бути використані: пісок кварцовий мікронізований (помелений), андезитова, маршалітова, діабазова мука, порошок титану, спучений перліт, спучений вермікуліт та ін. Як приклад використовують мікронізований кварцовий пісок.

20 Фізико-хімічні константи вихідних олігоестеродіолів, наведені в таблиці 1. Метод їх синтезу оприлюднено в роботі [Кузьменко, М.Я. Синтез, властивості та деякі шляхи використання низькомолекулярних олігоєфірдіолів / М.Я. Кузьменко, І.Г. Плошенко, В.В. Бугрим, В.В. Бут // Н.Т.Ж. Вопросы химии и химической технологии, г. Днепропетровск, ДВНЗ "УДХТУ".-1999. - № 2. - с. 34-36].

Фізико-хімічні константи отриманих карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, які підтверджують позитивність заявленого технічного рішення, наведені в таблиці 2.

В таблиці 2:

25 • сполуки 1÷3 характеризують собою приклади карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, отриманих при співвідношенні борна кислота: олігоестеродіол 1:2 (в молях), в яких змінюється природа діольної складової в карбофункціональному радикалі (сполука 1-1,4-бутандіол; сполука 2 - діетиленгліколь; сполука 3 - триетиленгліколь);

30 • сполуки 4÷7, 2 характеризують собою приклади карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, отриманих при співвідношенні борна кислота: олігоестеродіол 1:2 (в молях), в яких змінюється природа кислотної складової карбофункціонального радикалу (сполука 4 - янтарна кислота; сполука 2 - адипінова кислота; сполука 5 - себацинова кислота; сполука 6 - малеїновий ангідрид; сполука 7 - фталевий ангідрид);

35 • сполуки 2, 8 характеризують собою приклади карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, отриманих при різному співвідношенні борна кислота: олігоестеродіол взятих в реакцію етерифікації (сполука 2 - (1 до 2 в молях); сполука 8 -(1 до 3 в молях));

40 • сполуки 9÷12 характеризують собою приклади карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, отриманих при співвідношенні борна кислота: олігоестеродіол 1:2 (в молях), в яких для збільшення довжини карбофункціонального радикалу, використовують додатково залишок діолу - R''' - змінюючи його природу й довжину (сполука 9-1,4-бутандіол; сполука 10 - лапрол 202 (поліоксапропіленгліколь); сполука 11 - кополімер тетрагідрофурану з окисом пропілену (Лапрол 1002); сполука 12 - поліоксатетраметиленгліколь з молекулярною масою 2002 (поліфуріт 2002).

Приклад 1

45 Синтез карбофункціонального борвмісного олігоестероспирту № 2 табл. 2.

50 У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, термометром, трубкою для підводу інертного газу і насадкою Діна-Старка завантажують 61,81 г (1 моль або 3 г-екв) борної кислоти, 644 г (2 моля) ді(діетиленгліколь)адипінату (сполука № 2 табл. 1), 6 крапель каталізатору етерифікації - тетрабутоксититану і 470 мл толуолу для азеотропної відгонки води, що виділяється в реакції.

Реактор продувають інертним газом - азотом і при постійному мішанні нагрівають. Азеотропну відгонку води спостерігають в діапазоні температури суміші в реакторі від 97 °С до 130 °С.

55 Після припинення відгонки води суміш охолоджують до 110 °С і відганяють залишки толуолу, а потім, на кінцевій стадії, вакуумують при вакуумі 3÷5 мм рт. ст. і цій же температурі протягом 1÷1,5 години (до припинення зміни маси продукту і його показника заломлення), охолоджують, аналізують. В реакторі отримують 691,7 г (98,05 мас. % від теоретичного)

прозорої, ледь зафарбованої в світло-жовтий колір, в'язкої рідини, фізико-хімічні показники якої відповідають сполуці № 2 і наведені в таблиці 2. Сполуки 1÷8 отримують за аналогічним методом.

Приклад 2

5 Синтез карбофункціонального борвмісного олігоестероспирту № 9 табл. 2.

У чотиригорлий реактор, обладнаний мішалкою, термометром, трубкою для підводу інертного газу (азоту) і насадкою Діна-Старка (для азеотропної відгонки води, що виділяється в реакції) завантажують 90 г (1 моль) 1,4-бутандіолу, 292 г (2 моля) адипінової кислоти і 250 мл толуолу.

10 Реактор продувають азотом і при постійному мішанні нагрівають. Азеотропну відгонку води спостерігають при температурі суміші в реакторі від 120 °С до 160 °С.

Після припинення виділення води і досягнення вмісту кислотних груп на рівні 26,0÷26,1 мас. % (або по досягненні КЧ на рівні 324,3 (мг КОН/г) реакційну суміш охолоджують, завантажують в реактор додатково 180 г (2 моля) 1,4-бутандіолу. 250 мл толуолу. Знову при мішанні нагрівають в атмосфері азоту. Виділення води спостерігають при температурі суміші в реакторі від 120 °С до 160 °С. Після припинення виділення води і досягнення кислотного числа на рівні 1÷2 (мг КОН/г) суміш знов охолоджують до 50÷60 °С, завантажують у реактор 30,9 г (0,5 моля) борної кислоти, 250 мл толуолу і знов нагрівають.

20 В останньому випадку азеотропну відгонку води спостерігають при температурі суміші в діапазоні 110÷140 °С. Потім відганяють толуол при 110÷115 °С і на кінцевій стадії вакуумують суміш при цій же температурі і вакуумі 3÷5 мм рт. ст. протягом 1÷1,5 години (до припинення зміни маси продукту і його показника заломлення). Далі, вміст реактору охолоджують до кімнатної температури і аналізують. В реакторі отримують 497,8 г (98,3 мас. % від теоретичного) прозорої, ледь зафарбованої у світло-жовтий колір в'язкої рідини, фізико-хімічні показники якої відповідають сполуці № 9 і наведені в таблиці 2. Сполуки 10÷12 синтезовані за аналогічною методою.

В таблицях 3 і 4 наведені рецептури поліуретанової клейової композиції, які підтверджують отримання міцнісних характеристик клейових з'єднань на основі використаних карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів.

30 Для зручності інтерпретації даних експериментів, номери дослідних композицій і композицій по ПРОТОТИПУ в таблицях 3 і 4 ідентичні.

В таблиці 3 і 4:

• досліді 1÷6 характеризують собою приклади складів і зміну міцностних показників клейового шару на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП і карбофункціонального борвмісного олігоестероспирту № 2 табл. 2 в залежності від співвідношення -NCO/-ОН груп (внизу таблиці 3 строчка 10 - вказано таке співвідношення в г-екв/г-екв).

3 З отриманих дослідних даних бачимо, що залежність міцності клейового з'єднання від співвідношення -NCO/-ОН груп, в г-екв/г-екв (досліді 1÷6) носить екстремальний характер, з найбільш досягнутою міцністю на відрив на рівні 8,36 МПа при співвідношенні -NCO/-ОН=6/1 г-екв/г-екв.

40 Оскільки такий тип екстремальної залежності міцності клейових з'єднань від співвідношення -NCO/-ОН груп характерний для всіх поліуретанових клейових композицій заявленого ряду карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів (причому, при використанні будь-якої, взятої як ізоціанатний компонент, сполуки), то в таблиці 3, починаючи з досліді 7 і по 27 виключно, співвідношення компонентів (карбофункціональний борвмісний олігоестероспирт: ізоціанатний компонент) наведено для оптимального складу.

Таке, знайдене дослідним шляхом, оптимальне співвідношення наведено в таблиці 3 в рядку 10. При цьому, в клейовому з'єднанні, реалізується максимальна міцність на відрив;

50 • досліді 4, 8 характеризують собою приклади складу і зміни показників міцності клейових з'єднань на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП і карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, в структурі карбофункціонального радикалу, яких змінюється довжина оксіетиленового ланцюга діольної складової (а саме: в досліді 4 - діетиленглікольна; в досліді 8 - триетиленглікольна);

• досліді 4, 7 характеризують собою приклади складу і зміни показника міцності клейового з'єднання на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП і карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, в структурі карбофункціонального радикалу, яких змінюється природа діольної складової (в досліді 4 - діетиленглікольна; в досліді 7-1,4-бутиленглікольна);

55 • досліді 9, 4, 10÷12 характеризують собою приклади складу і зміни показника міцності клейового з'єднання на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП і карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, в структурі карбофункціонального радикалу, яких змінюється природа

кислотної складової (в досліді 9 - янтарна кислота; в досліді 4 - адипінова кислота; в досліді 10 - себацінова кислота; в досліді 11 - малеїновий ангідрид; в досліді 12 - фталевий ангідрид);

• досліді 4 та 13 характеризують собою приклади складу і зміни показника міцності клейового з'єднання на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП і карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, отриманих етерифікацією борної кислоти олігоестердіолом № 2 табл. 1 при різному співвідношенні (дослід 4 - при співвідношенні борна кислота: олігоестердіол № 2 табл. 1 дорівнює 1:2 в молях; дослід 13 - при співвідношенні 1:3);

• досліді 4, 14÷17 характеризують собою приклади складу і зміни показника міцності клейового з'єднання на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП і карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів різної довжини карбофункціонального ланцюга [дослід 4 (сполука № 2 табл. 2) на основі олігоестердіолу № 2 табл. 1 в структурі карбофункціонального радикалу; дослід 14 (сполука № 9 табл. 2) на основі олігоестердіолу № 8 табл. 1; дослід 15 (сполука № 10 табл. 2) на основі олігоестердіолу № 9 табл. 1; дослід 16 (сполука № 11 табл. 2) на основі олігоестердіолу № 10 табл. 1; дослід 17 (сполука № 12 табл. 2) на основі олігоестердіолу № 11 табл. 1];

• досліді 7, 4, 8, 9 і 18÷21 характеризують собою приклади складу і зміни показника міцності клейового з'єднання при власному співвідношенні -NCO/-ОН груп в г-екв/г-екв на основі одних і тих же карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів, але при використанні ізоціанатних компонентів різної природи (досліді 7, 4, 8, 9 - на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП; досліді 18÷21 - на основі аддукту ДУДЕГ-2);

• досліді 4 і 22 характеризують собою приклади складу і зміни показника міцності клейового з'єднання на основі карбофункціональної сполуки № 2 табл. 2 та аддукту ТДІ ÷ ТМП (дослід 4) і поліізоціанату (дослід 22);

• досліді 4, 23÷25 характеризують собою приклади складу і зміни показника міцності клейового з'єднання на основі композиції, в яку введено до 30 % мас. (від суми карбофункціональний борвмісний олігоестероспирт № 2 табл. 2 + ізоціанатний компонент) антипірену (дослід 4 - (на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП) антипірену немає; дослід 24 - (на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП) антипірену 30 % мас.; досліді 23, 24, 25 відрізняються тим, що в них міняється ізоціанатна компонента: дослід 23 - аддукт ДУДЕГ-2; дослід 24 - аддукт ТДІ ÷ ТМП; дослід 25 - поліізоціанат);

• досліді 4, 26 - характеризують собою приклади складу і зміни показника міцності клейового з'єднання на основі аддукту ТДІ ÷ ТМП і сполуки № 2 табл. 2 ненаповненого - дослід 4 і наповненого - дослід 26 (наповнювач - пігмент, антипірен на верхньому заявленому кордоні);

• дослід 27 характеризує собою приклад складу композиції в якій однаковому еквівалентному співвідношенні як спиртову компоненту використовують суміш карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів № 2 і № 7 (таблиця 2), а саме (0,5 г-екв. сполуки № 2+0,5 г-екв. сполуки № 7).

Для порівняння як ПРОТОТИП наведена поліуретанова клейова композиція на основі олігоестердіолу № 2 табл. 1, клейове з'єднання на основі якої по ПРОТОТИПУ показало дуже високу міцність - 3,68 МПа.

Як ізоціанатну компоненту по ПРОТОТИПУ використовують аддукт ТДІ ÷ ТМП.

Приклад 3

Технологія приготування поліуретанових клейових композицій та клейових з'єднань на їх основі

Технологія приготування поліуретанових композицій складалась в наступному. В скляну або поліетиленову ємність об'ємом 0,5 л завантажують рецептурну кількість кожного з наведених в таблиці 3 компонентів в указаній кількості і ретельно гомогенізують на протязі 3÷5 хвилин. Отриману клейову композицію склянкою паличкою наносять в один шар на кожну з склеюваних поверхонь. Намащені зразки витримують на повітрі 40÷45 хвилин, для випаровування в повітря основної маси розчинника. Після чого, намащеними поверхнями складають "хрест-на-хрест" і поміщають в пристрій, який забезпечує питомий тиск 0,1 МПа і витримують 24 години при 20 °С, а потім 4 години в термошафі при 100 °С (для прискорення структурування поліуретанової системи). Затверділі зразки виймають зі шафи і пристрою, охолоджують до кімнатної температури і через 24 години випробовують на міцність (на відрив) на машині МРС-250 при швидкості розходження затисків 18 мм/хв.

Показники міцності отриманих клейових з'єднань являють собою середньоарифметичну величину з п'ятьох паралельних дослідів.

Технологія отримання клейового з'єднання по ПРОТОТИПУ аналогічна.

Приготування наповненої клейової композиції складалось в наступному: спочатку готують суміш рідких компонентів шляхом ретельної гомогенізації суміші протягом 3÷5 хвилин, потім додають пігмент, наповнювач і знов ретельно гомогенізують суміш 3÷5 хвилин. Далі як описано вище.

5 Як зразки для склеювання використовують прямокутні паралелепіпеди розміром 20×20×60 мм, які виготовляють з деревини породи "дуб", кімнатно-сухої вологості (6÷8 %).

Дослідні поліуретанові клейові з'єднання можливо отверджувати і при кімнатних умовах. Однак в такому випадку витримка збільшується до 10 діб не менше, а показники на 30÷40 % нижче.

10 Аналізуючи отримані дослідні дані по міцності клейових з'єднань на відрив (таблиці 3 і 4), бачимо, що в усіх випадках, дослідні зразки клейових з'єднань показують набагато вищі міцнісні характеристики в порівнянні з ПРОТОТИПОМ, а саме 4,2÷8,37 МПа проти 3,68 МПа у зразка по ПРОТОТИПУ, тобто на 0,52÷4,69 МПа або на 14,13÷127,45 % вище.

Наступне технічне рішення промислово використовуємо.

15

Таблиця 1

Фізико-хімічні константи вихідних олігоестеродіолів, формули:
 $\text{HOR'OOOCR}''-(\text{COOR}''\text{OOOCR}'')_x-\text{COOR}'\text{OH}$

№ п/п	-R'-(залишок діолу)	-R''-(залишок кислоти або ангідриду)	-R'''-(залишок діолу)	x	Вихід, % мас.	$\eta_{\text{д}}^{20}$	d_4^{20} кг/м ³	КЧ, мг КОН/г	-ОН, % мас.		Молекулярна маса (ебуліоскопічна)		Г-екв знайд.
									знайдено	розраховано	знайдено	розраховано	
1	1,4-бутан-діолу	адипінової кислоти	-	0	99,0	1,4625	1112,0	1,74	11,40	11,72	298,2	290,1	144,0
2	Діетилен-гліколю	адипінової кислоти	-	0	98,0	1,4635	1159,7	0,95	10,20	10,60	333,3	322,0	166,7
3	Триетилен-гліколю	адипінової кислоти	-	0	98,5	1,4641	1164,1	2,90	8,00	8,30	425,0	410,2	215,5
4	Діетилен-гліколю	янтарної кислоти	-	0	98,6	1,4640	1217,2	1,40	11,70	11,60	290,6	294,1	147,1
5	Діетилен-гліколю	себацінової кислоти	-	0	98,4	1,4643	1172,5	3,5	9,08	8,99	374,4	378,2	189,1
6	Діетилен-гліколю	малеїнового ангідриду	-	0	96,4	1,4856	1258,8	0,42	11,30	11,60	300,9	292,1	156,0
7	Діетилен-гліколю	фталевого ангідриду	-	0	96,9	1,5149	1244,6	2,90	9,50	9,90	357,9	342,2	178,9
8	1,4-бутан-діолу	адипінової кислоти	1,4-бутан-діолу	1	98,9	закристалізов.	закристалізов.	0,63	6,89	6,94	493,5	490,2	246,7
9	1,4-бутан-діолу	адипінової кислоти	Лапрол-202	1	98,7	1,4645	1081,5	0,48	5,78	5,66	588,2	600,2	294,1
10	1,4-бутан-діолу	адипінової кислоти	Лапрол-1002	1	99,2	1,4570	1028,1	2,90	2,85	2,43	1192,9	1400,2	596,5
11	1,4-бутан-діолу	адипінової кислоти	Поліфуріт-2002	1	98,0	1,4536	1027,7	2,40	1,58	1,42	2151,9	2400,2	1075,9

Таблиця №2. Фізико-хімічні константи використаних карбофункціональних борвмісних олігоестероспиртів:

№ п/п	- R ¹ - (залишок діолу)	- R ² - (залишок кислоти або ангідриду)	- R ³ - (залишок діолу)	Співвідношення борна кислота : олігоестеродіол (в молях)	Вихід, % мас.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ , кг/м ³	-ОН, % мас.		-В, % мас.		Молекулярна маса (ебуліоскопічна)		КЧ, мг. КОН/г	Г-екв. знайд.
								знайд.	розрах.	знайд.	розрах.	знайд.	розрах.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	1,4-бутандіолу	адипінової кислоти	—	1:2	98,1	1,4710	закрис-талізов.	8,30	8,41	1,76	1,78	614,5	606,1	2,50	204,82
2	Диетилен-гліколю	адипінової кислоти	—	1:2	98,2	1,4701	закрис-талізов.	7,60	7,61	1,61	1,61	671,1	670,1	0,95	223,7
3	Триетилен-гліколю	адипінової кислоти	—	1:2	98,5	1,4720	закрис-талізов.	6,00	6,03	1,27	1,28	850,0	846,2	2,90	283,3
4	Диетилен-гліколю	янтарної кислоти	—	1:2	97,8	1,4720	закрис-талізов.	8,30	8,30	1,76	1,76	614,1	614,1	2,90	204,8
5	Диетилен-гліколю	себацінової кислоти	—	1:2	99,1	1,4674	закрис-талізов.	6,36	6,52	1,35	1,38	801,9	782,2	0,42	267,3
6	Диетилен-гліколю	малеїнового ангідриду	—	1:2	96,6	1,4841	закрис-талізов.	8,00	8,36	1,70	1,77	637,5	610,1	0,42	212,5
7	Диетилен-гліколю	фталевого ангідриду	—	1:2	97,9	1,5210	закрис-талізов.	6,95	7,18	1,47	1,52	733,8	710,1	2,90	244,6
8	Диетилен-гліколю	адипінової кислоти	—	1:3	98,8	1,4734	1181,8	8,95	9,1	2,04	2,18	487,9	496,1	0,42	189,9
9	1,4-бутандіолу	адипінової кислоти	1,4-бутандіолу	1:2	98,3	закрис-талізов.	закрис-талізов.	4,40	4,63	0,93	0,98	1159,1	1102,3	0,63	386,4
10	1,4-бутандіолу	адипінової кислоти	Лапрол-202	1:2	97,2	1,4660	закрис-талізов.	4,48	4,81	0,97	1,02	1113,5	1060,2	0,48	379,5
11	1,4-бутандіолу	адипінової кислоти	Лапрол-1002	1:2	98,6	1,4580	закрис-талізов.	2,34	2,74	0,50	0,58	2179,5	1860,2	2,90	726,5
12	1,4-бутандіолу	адипінової кислоти	Поліфуріт 2002	1:2	98,3	1,4550	закрис-талізов.	1,70	1,78	0,36	0,38	3000,0	2860,2	2,40	1000,0

Таблиця 3

Рецептури поліуретанових клейових композицій (дослідних і по ПРОТОТИПУ), в масових частках на 100 % речовину

№ п/п	Компоненти	ПРО-ТОТИП	Дослідні склади								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Поліізоціанат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Аддукт ТДІ ÷ ТМП (на 100 % речовину)	38,27	65,64	87,52	109,40	131,28	153,16	175,04	109,40	109,40	109,40
3	Аддукт ДУДЕГ-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Розчинник, який вноситься з ізоціанатом	25,53	43,77	58,36	72,95	87,54	102,13	116,72	72,95	72,95	72,95
5	Олігоестеродіол № 2 табл. 2.	15,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Додатковий розчинник (циклогексанон)	28,34	43,24	51,53	58,82	66,11	73,40	80,69	56,93	62,60	56,93
7	Окис цинку	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Мікронізований кварцовий пісок	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Трис(хлоретил)оксифосфат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Карбофункціональний борвмісний олігоестероспирт з табл. 2:	- сполука 1	-	-	-	-	-	-	20,48	-	-
		- сполука 2	-	22,37	22,37	22,37	22,37	22,37	-	-	-
		- сполука 3	-	-	-	-	-	-	-	28,33	-
		- сполука 4	-	-	-	-	-	-	-	-	20,48
		- сполука 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		- сполука 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		- сполука 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		- сполука 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		- сполука 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		- сполука 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		- сполука 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		- сполука 12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Співвідношення -NCO/-ОН груп в г-екв/г-екв	1,75/1,0	3,0/1,0	4,0/1,0	5,0/1,0	6,0/1,0	7,0/1,0	8,0/1,0	5,0/1,0	5,0/1,0	5,0/1,0
12	Антипірен, в % мас. до (олігоестероспирт + ізоціанат)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Дослідні склади

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	96,37	-	-
131,28	131,28	109,40	153,16	87,52	131,26	153,16	175,04	-	-	-	-	-	-	109,40	-	109,40	109,40
-	-	-	-	-	-	-	-	113,42	56,72	70,90	70,90	70,90	70,90	-	-	-	-
87,54	87,54	72,95	102,13	58,36	87,54	102,13	116,72	-	-	-	-	-	-	72,95	-	72,95	72,92
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70,11	65,40	63,01	71,27	61,85	80,83	123,68	158,32	133,9	82,87	93,27	91,38	93,27	91,38	58,82	118,74	58,82	50,91
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,00	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	130,00	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27,98	39,53	35,62	39,53	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,48	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22,37	-	22,37	22,37	22,37	22,37	22,37	11,185
-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,15	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	20,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	21,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	24,46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,28
-	-	-	18,99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	38,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	37,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	72,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6,0/1,0	6,0/1,0	5,0/1,0	7,0/1,0	4,0/1,0	6,0/1,0	7,0/1,0	8,0/1,0	8,0/1,0	4,0/1,0	5,0/1,0	5,0/1,0	5,0/1,0	5,0/1,0	5,0/1,0	7,0/1,0	5,0/1,0	5,0/1,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,0	30,0	30,0	-

Таблиця 4

Міцнісні характеристики клейових з'єднань через
24 години витримки при 25±2 °С + 4 години при 100 °С (в МПа)

ПРО-ТО-ТИП	Дослідні склади																										
	1	2		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
3.68	6.08	7.61	8.08	37.5	04.2	7.39	6.32	6.45	47.4	04.56	6.60	5.34	5.65	3.57	7.05	6.60	6.66	15.85	24.97	8.63							

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

Застосування борвмісних карбофункціональних олігоестероспиртів, індивідуально або в суміші, з молекулярною масою від 550 до 4500, вмістом гідроксильних груп від 1,02 до 9,25 мас. %, отриманих етерифікацією борної кислоти олігоестердіолами загальної формули:



10

- де: x = 0-1;
- R' - залишок аліфатичного, індивідуального, насиченого з первинними гідроксильними групами, діолу;
- R'' - залишок аліфатичної, насиченої або ненасиченої ряду C₂-C₈, або ароматичної дикислоти або ангідриду дикислоти;

15

- R''' - залишок індивідуального або олігомерного, нормальної будови, насиченого діолу: поліоксіетиле-, поліоксипропіле-, кополімер оксиду етилену або оксиду пропілену з тетрагідрофураном, поліокситетраметиленгліколю з молекулярною масою від 90 до 2000, при співвідношенні борна кислота:олігоестердіол 1:(2-3) в молях, як спиртової компоненти поліуретанової композиції.

20

Комп'ютерна верстка С. Чулій

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

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