



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75777 (13) C2

(51) МПК (2006)
C09J 11/02
C09J 4/00
C08K 3/36 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНИЙ КЛЕЙ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ

1

2

(21) 20040705559

(22) 21.11.2003

(24) 15.05.2006

(86) PCT/EP03/13058, 21.11.2003

(31) 103 02 416.6

(32) 21.01.2003

(33) DE

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Блюменшайн Міхаель, DE, Шютц Карло, DE, Данн Ксенія, DE, Зеттлер Роланд, DE

(73) РЬОМ ГМБХ УНД КО. КГ, DE

(56) JP 2000 299326 A, 24.10.2000

DATABASE WPI Section Ch, Week 199409
Derwent Publication Ltd., London, GB; Class A12,
AN 1994-072083 XP002277699DATABASE WPI Section Ch, Week 199249
Derwent Publication Ltd., London, GB; Class A18,
AN 1992-403477 XP002277700

(57) 1. Полімеризаційний клей, що містить такі домішки:

а) 1-10мас.% порошку кремнієвої кислоти з середнім розміром частинок від 1мкм до 10мкм як матувальний засіб; і

б) 1-10мас.% порошку кремнієвої кислоти з середнім розміром частинок від більше 10мкм до 200мкм як формувач структури, причому сумарний вміст матувального засобу і формувача структури в клеї становить менше ніж 11мас.%.

2. Полімеризаційний клей за п.1, який відрізняється тим, що він додатково містить протипінний засіб.

3. Полімеризаційний клей за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що як матува-

льний засіб він містить пірогенну кремнієву кислоту.

4. Полімеризаційний клей за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що він містить щонайменше два формувачі структури з різними розмірами частинок.

5. Полімеризаційний клей за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що він містить 1-5мас.% матувального засобу.

6. Полімеризаційний клей за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що він містить 1-5мас.% формувача структури.

7. Полімеризаційний клей за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що він містить 3мас.% матувального засобу.

8. Полімеризаційний клей за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що він містить 3мас.% формувача структури.

9. Полімеризаційний клей за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що він додатково містить фарбник.

10. Застосування полімеризаційного клею за одним із попередніх пунктів для виготовлення склеєних виробів, що складаються із щонайменше одного матованого предмета і одного іншого предмета.

11. Застосування за п.10, яке відрізняється тим, що матеріалом матованого предмету є акрилонітрил-бутадієн-стирол (АБС), целюлозоацетатбутират (ЦАБ), полістирол (ПС), полікарбонат (ПК), поліетилентерефталатгліколь (ПЕТГ), полівінілхлорид (ПВХ), співполімер стирол/α-стирол (С/МС), ненасичений поліестер (НП) або дерево.

Винахід стосується клеючих речовин, зокрема, полімеризаційної клеючої речовини та її застосування.

Із естетичних, а також дизайнерських і світлотехнічних міркувань часто для меблів чи будівель використовують не прозорі листи скла, а поверхні із матованого скла. Матоване скло виготовляють з використанням струменів піску, травлення або

склеювання матованими плівками.

Матуванню піддають також прозорі синтетичні матеріали. Прикладом є матований поліметилметакрилат (ПММА). ПММА, як і скло, також може бути матований шляхом механічної чи хімічної обробки. Інший метод полягає у полімеризації метилметакрилату (ММА) між матованими аркушами скла. При екструзії литної маси поліметилметак-

(13) C2
(11) 75777
(19) UA

рилату можна шляхом додавання світлорозсіювальних частинок також досягти оптичного ефекту матування. При застиганні розплаву і пов'язаною з цим усадкою термічно більш стабільні світлорозсіювальні частинки зумовлюють утворення матової структурованої поверхні.

Склеювання матованих виробів, зокрема виробів із ПММА, досі могло бути здійснене лише з використанням полімеризаційних клеїв.

Полімеризаційні клеї на основі поліметилметакрилату відомі і є на ринку [див., наприклад, EP 548 740 або EP 675 184]. При цьому йдеться, наприклад, про розчини поліметилметакрилату в метилметакрилаті, так званий сироп, який полімеризують за допомогою ініціатора полімеризації. Під ініціатором полімеризації розуміють ініціатор радикальної полімеризації, наприклад, ультрафіолетовий ініціатор, редокс-ініціатор або ініціатор радикальної полімеризації, що активується теплом чи світлом. Клей може бути нанесений, наприклад, у V-подібний шов між склеюваними деталями, де він полімеризується і утворює особливо міцне з'єднання.

Присутні на ринку багатокомпонентні клейові системи (наприклад, ACRIFIX® 190, фірми ROHM GmbH & Co KG, D-64293 Darmstadt), в яких сироп поліметилметакрилат/метилметакрилат перебуває окремо від ініціатора полімеризації, наприклад ароматичного аміну і бензоїлпероксиду. При використанні обидва компоненти змішують, деаерують, щоб уникнути утворення бульбашок, і наносять між деталями, що підлягають склеюванню, де реактивна суміш затверджується з утворенням міцного клейового з'єднання. Багатокомпонентні клейові системи можуть додатково містити каталізуючі сполуки, такі як оксиди металів і/або уповільнюючі реакцію сполуки, такі як похідні молочної кислоти, які в комбінації з використовуваним ініціатором полімеризації впливають на тривалість полімеризації і на якість клейового з'єднання.

Такі полімеризаційні клеї придатні для склеювання деталей, виготовлених, наприклад, із таких матеріалів, як акрилнітрил-бутадиєн-стирол (АБС), целюлозо-ацетатбутират (ЦАБ), полістирол (ПС), полікарбонат (ПК), полівінілхлорид (ПВХ), співполімер стирол/□-стирол (С/МС), ненасичений поліестер (НП), але особливо - для деталей із поліметилметакрилату.

Склеювання матованого ПММА звичайними полімеризаційними клеями веде до утворення блискучих клейових швів, тому що затверділі полімеризаційні клеї мають блискучу поверхню. Внаслідок цього виділяються саме зони швів, які не повинні привертати увагу користувача склеєних виробів.

Найближчим аналогом винаходу є [патент Японії JP 4 300 980], який розкриває полімеризаційну клеючу речовину з добавкою частинок кремнієвої кислоти діаметром менше 100нм, щоб додати затверділій клеючій речовині матовий вигляд.

Задачею даного винаходу є розширення асортименту полімеризаційних клейових речовин для склеювання матових продуктів.

Поставлена задача вирішується полімеризаційною речовиною, що клеїть, утримуючим:

а) 1-10мас.% порошку кремнієвої кислоти із

середнім розміром зерен від 1мкм до 10мкм як матуючого засобу; і

б) 1-10мас.% порошку кремнієвої кислоти із середнім розміром зерен від більше 10мкм до 200мкм як структурної основи;

при цьому матуючий засіб і структурна основа разом складають не більше 11мас.% по відношенню до полімеризаційної клеючої речовини.

Крім того, об'єктом винаходу є застосування полімеризаційної клеючої речовини згідно з винаходом для виготовлення склеєного блоку, щонайменше, з одного матового предмета і ще одного предмета.

Полімеризаційна клеюча речовина згідно з винаходом, переважно на основі поліметил(мет)акрилату, можна застосовувати для склеювання, особливо, термопластичних пластмас, причому після затвердіння вона має матову поверхню, підігнану до матовості матеріалів, що склеюються.

Кремнієва кислота із середнім розміром зерен від 1мкм до 10мкм, наприклад, від 1мкм до 8мкм або від 1мкм до 9мкм, переважно від 4мкм до 7мкм, або від 4мкм до 6мкм, яка виступає в ролі матуючого засобу, знижує глянець поверхні затверділої клеючої речовини. Якщо розмір зерен вибирається набагато менше 1мкм, то це не приводить до бажаного ефекту матування. Поверхня виявляється гладкою і глянсовою. Крім того, при використанні високодисперсного порошку кремнієвої кислоти із середнім розміром зерен менше 1мкм полімеризаційна клеюча речовина стає дуже густою, що перешкоджає використанню.

Одначе для досягнення матового вигляду поверхні самого матувального засобу не достатньо. Сам матувальний засіб надає поверхні затверділого клею тьмяного вигляду.

Матована поверхня завжди має певну шершавість. Тому, по-друге, додають кремнієву кислоту із середнім розміром частинок від більше 10мкм до близько 200мкм. Кремнієва кислота в такій формі служить формувачем структури.

Якщо до клею додавати лише формувач структури, то бажаного ефекту матування досягти не вдасться. Поверхня затверділого клею має на вигляд шовковисто-блискучу структуру.

Розмір частинок формувача структури задає шершавість поверхні затверділого клею. Вона може бути узгоджена із шершавістю склеюваних пластмасових деталей.

При склеюванні пластин пластичних мас, які одержані за допомогою відливу на протравлене скло і тому мають матову поверхню усе ж таки з невеликою шорсткістю, для структурної основи вибирається переважно розмір зерен від 11 до 20мкм або від 12 до 20мкм, переважно від 14 до 18мкм.

Якщо ж склеюванню підлягають пластмасові листи, одержані методом екструзії, і до формувальної маси додавали світлорозсіювальні частинки, які після екструдкування і висихання з'являються на поверхні, то вибирають розміри частинок формувача структури в діапазоні від 25мкм до 100мкм, зокрема від 40мкм до 80мкм, узгоджені із шершавістю поверхні, заданою світлорозсіювальними частинками. Можна користуватися грубим прави-

лом: розмір частинок має відповідати приблизно подвійній середній висоті нерівностей шершавої поверхні.

Якщо вибрати розмір частинок значно більшим, ніж 200мкм, то поверхня затверділого клею буде мати вигляд не матової, а шершавої.

Відповідний винаходу клей безбарвно просвічується. Тому він придатний для склеювання листів незалежно від їх кольору. Клейовий шов оптично пасує до основи, тобто до склеюваних пластмасових листів.

В разі потреби з дизайнерських міркувань клей можна зафарбувати відповідними домішками.

Крім того, кремнієва кислота інертна, вона не набухає і не піниться.

При виготовленні клею окремі домішки та інші складові перемішують між собою. Перемішуваний так званий сироп клею, по-перше, в'язкий. По-друге, внаслідок додавання кремнієвої кислоти він є також тіксотропним. Ці дві властивості сприяють тому, що повітряні бульбашки, що утворюються при перемішуванні складових мішалкою, не можуть безперешкодно зникати. Повітряні бульбашки слід видаляти із сиропу перед використанням клею, оскільки інакше будуть утворюватися неоднорідні структури клею з порожнинами і бульбашками на поверхні клейового шва. Вони можуть негативно впливати на естетичність вигляду, а також на міцність клею. Тому до клейового сиропу додають протипінний засіб і перемішують з іншими складовими. Завдяки цьому утворені бульбашки досить швидко спливають на поверхню і лопаються. Тому відстояний певний час клейовий сироп звільняється від бульбашок.

Часто використовують протипінні засоби для лакувальних систем, що містять розчинник. Вони базуються, як правило, на руйнуючих піну полімерах і полісилоксанах. Однак більш придатні співполімеризати алкілвінілестерів з полярними похідними алкілвінілестерів, [описані в EP 0 379 166]. Для відповідного винаходу полімеризаційного клею використовують переважно протипінні полімери, розчинені в діізобутилкетоні (93мас.%) і розчиннику Стоддарда (4мас.%), причому використовують розчинник Стоддарда Nota P із вмістом бензолу менш, ніж 0,1мас.%. Використовуваний переважно, наявний на ринку протипінний засіб називається ВУК 060N; він поставляється фірмою ВУК-CHEMIE GmbH, Wesel, Deutschland (м.Везель, Німеччина). Протипінний засіб використовують у кількості від 0,3 до 1мас.%, переважно від 0,8 до 1мас.%.

Завдяки використанню протипінного засобу повітряні бульбашки, утворені при перемішуванні сиропу, спливають на його поверхню і лопаються.

Доцільним виявилось використання для матувального засобу пірогенної кремнієвої кислоти. Осаджена кремнієва кислота як матувальний засіб зумовлює жовтуватий відтінок. Для формувача структури може бути використана як осаджена, так і пірогенна кремнієва кислота. Хоча при використанні для формувача структури осадженої кремнієвої кислоти і проявляється жовтуватий відтінок, він настільки слабкий, що може бути прийнятним.

Негативний вплив мають також усі додатково оброблені види кремнієвої кислоти. Воски, нане-

сені на поверхню, зафарблюють клей при затвердінні в жовтий колір.

Для покращення узгодження полімеризаційного клею з поверхневою структурою склеюваних матеріалів може бути застосована комбінація щонайменше двох формувачів структури з різними розмірами частинок.

Як уже вказувалося вище, сумарний вміст матувального засобу і формувача структури становить менше, ніж 11мас.% відносно маси полімеризаційного клею. При перевищенні верхнього значення вказаного діапазону клейовий сироп стає в'язкотекучим. При виході за нижню межу вказаного діапазону матувальний ефект, як правило, надто слабкий. До клейового сиропу додають переважно від 1 до 5мас.% як матувального засобу, так і формувача структури. Ідеальним для обох речовин виявився вміст 3мас.%.

Полімеризаційний клей може бути використаний зокрема для виготовлення склеєних виробів, що складаються із щонайменше одного матованого предмета і одного іншого предмета. Він придатний для склеювання деталей, виготовлених, наприклад, із таких матеріалів, як акрилнітрил-бутадієн-стирол (АБС), ацетатбутират целюлози (ЦАБ), полістирол (ПС), полікарбонат (ПК), поліетилентерефталатгліколь (ПЕТГ), полівінілхлорид (ПВХ), співполімер стирол/α-стирол (С/МС), ненасичений поліестер (НП) або дерево, але особливо - для деталей із ПММА.

Нижче винахід пояснюється детальніше з використанням прикладів виконання.

Приклад 1

Як перший приклад виконання описується клей для листів ПММА, які виготовлені шляхом лиття на травлене скло, і тому хоча і мають матову поверхню, але з дуже низькою шершавістю. Виготовлений клей мав наведений нижче склад. Значення процентів наведені стосовно маси.

Доля мас. %	Компонент
52,19%	Метилметакрилат (рідкий мономер)
22,4%	Поліметилметакрилат
0,01%	Стабілізатор (4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол)
0,3%	Прискорювач (N,N-біс(2-гідроксипропіл)-р-толуїдин-дипрокси-р-толуїдин)
3%	Зшивач (тетраетиленглікольдиметакрилат)
0,2%	Регулятор (2-етилгексилтіогліколат)
0,1%	УФ-абсорбер (2-гідрокси-4-метоксибензофенон)
15%	Розріджувач (метилметакрилат, рідкий мономер) для встановлення потрібної в'язкості
3%	Матувальний засіб (пірогенна кремнієва кислота з середнім розміром частинок 6-7мкм)
3%	Формувач структури (осаджена кремнієва кислота з середнім розміром частинок 14-18мкм)
0,8%	Протипінний засіб (на основі полісилоксану)

Зшивач підтримує зшивання полімерних ланцюгів. Регулятор пригнічує полімеризацію, завдяки чому молекулярна вага залишається в заданому діапазоні. Світлозахисна складова адсорбує ультрафіолетові промені і забезпечує трохи краще тверднення поверхні.

Стабілізатор запобігає завчасній полімеризації. Вона має відбутися лише у момент обробки. Для цього до клейового сиропу додавали підходящий каталізатор чи отверджувач у кількості 3-6 %, переважно 3 %, і перемішували до зникнення види-

мих шлірів. Звичайним каталізатором є 5-процентний розчин дибензоїлпероксиду у діізобутилфталаті.

Суміш можна зважити прямо у посудині, а потім перемішати. Для диспергування порошку кремнієвої кислоти потрібна диспергувальна мішалка, наприклад з дисольверною пластиною, що має зуби, орієнтовані як угору, так і вниз. Суміш при температурі близько 22°C протягом 5-10 хвилин перемішували зі швидкістю 6-8000об./хв.

Після додавання каталізатора година тверднення чи полімеризації становить від 50 до 55 хвилин. Vikat-температура розм'якшення становить 78 або 95°C, якщо клей після тверднення протягом 5 часів витримувати при температурі 80°C. Вміст мономерного залишку становить 3,9% або 0,5% після теплової обробки.

Дослід зі склеюванням впритул листів ПММА показав дуже високу міцність клейового шва. У ході випробування навантаженням розламувався не клейовий шов, а склеєні листи.

При вимірюванні границі міцності на розтяг і зсув згідно з DIN 53283 клейового шва товщиною 1,2мм між двома аркушами ПММА отримано значення 40МПа, тобто значно вище, ніж типово необхідне значення 15МПа.

При вимірюванні блиску для визначення матовості згідно з DIN 67530 для матованих листів ПММА у цьому прикладі виконання під кутом 20° отримано значення блиску 0,3. Для отвердненого клею це значення становило 0,2. Клей без додавання матувального засобу і формувача структури мав значення блиску 52. Тобто введенням домішок досягнуто прекрасного узгодження з блиском склеєних листів ПММА.

При вимірюванні шершавості поверхні згідно з DIN 4768 для матованих листів ПММА цього прикладу виконання отримано усереднене значення висоти нерівностей близько 13мкм. Для отвердненого клею отримано значення близько 8мкм. Клей без домішування матувального засобу і формувача структури має висоту нерівностей 0,15мкм. І з цієї точки зору досягнуто прекрасного узгодження

з властивостями склеєних листів ПММА.

Описані кількісні вимірювання дозволяють здійснити оптимізацію складу клею для якомога точнішого узгодження зі склеюваним матеріалом.

Приклад 2

Як другий приклад виконання винаходу описується клей для листів ПММА, які отримані методом екструзії, і містять світлорозсіювальні частинки. Такі листи мають значну шершавість поверхні.

Склад клею відповідає складу клею з прикладу 1 виконання з тією різницею, що як формувач структури використана осаждена кремнієва кислота з середнім розміром частинок 70-100мкм.

Після додавання каталізатора година тверднення чи полімеризації становить близько 45 хвилин. Vikat-температура розм'якшення становить 77 або 97°C, якщо клей після тверднення протягом 5 годин витримувати при температурі 80°C. Вміст мономерного залишку становить 4,8% або 0,7% після теплової обробки.

Дослід зі склеюванням листів ПММА також показав дуже високу міцність клейового шва. І в цьому разі в ході випробування навантаженням розламувався не клейовий шов, а склеєні листи.

При вимірюванні границі міцності на розтяг і зсув згідно з DIN 53283 клейового шва товщиною 1,2мм між двома аркушами ПММА отримано значення 37МПа, тобто значно вище, ніж типово необхідне значення 15МПа.

При вимірюванні блиску для визначення матовості згідно з DIN 67530 для матованих листів ПММА в цьому прикладі виконання під кутом 20° отримано значення блиску 1. Для затверділого клею це значення становило 0,6. Тобто введенням домішок досягнуто прекрасного узгодження з блиском склеєних листів ПММА.

При вимірюванні шершавості поверхні згідно з DIN 4768 для матованих листів ПММА цього прикладу виконання отримано усереднене значення висоти нерівностей близько 23мкм. Для затверділого клею отримано значення близько 24мкм. І з цієї точки зору досягнуто прекрасного узгодження з властивостями склеєних листів ПММА.