

Изобретение относится к полиуретановым полимерам и клеевым композициям на их основе, которые могут быть использованы в обувной, резино-технической, химической, машиностроительной, автомобильной и других отраслях промышленности для склеивания различных типов кож, синтетических материалов, тканей, резин и др., а также для изготовления различных полимерных материалов.

Известны полиуретановые полимеры (ПП) и клеевые композиции на их основе, включающие полиуретановые полимеры на основе кристаллизующихся сложных полиэфиров и ароматических диизоцианатов, отвердитель изоцианатного типа, органический растворитель и целевые добавки (Пат. ФРГ 3126842, 1983, C09J3/16, C08J18/76, C08J5/12; Пат. ГДР 207102, 1984, C08J18/06, C09J3/16; Ас. СССР 352923, 1972, C09J3/16; Ас. СССР 897823, 1982, C09J3/16, C09J3/12).

Однако, использование одних кристаллизующихся сложных полиэфиров для получения полиуретановых полимеров, а также использование известных целевых добавок к клеевым композициям (КК) не позволяет увеличить время сохранения липкости клеевых слоев (и, следовательно, расширить технологические возможности применения клея), их первоначальную схватываемость и достигать высокие показатели прочности склеивания натуральной кожи с рядом полимерных материалов.

Известна клеевая композиция, включающая полиуретановый полимер на основе аморфного бифункционального сложного полиэфира (Ас. СССР 952872, 1982, C08J18/08, C09J3/16). Однако КК на основе этого ПП по своим технологическим параметрам имеет очень узкую область применения, не обеспечивает требований методик склеивания на обувных предприятиях и высоких значений прочности склеивания различных материалов.

Известна также КК, содержащая ПП на основе смеси сложных кристаллизующегося и аморфного полиэфиров (Ас. СССР 1694617 А1, 1991, C09J175/06). Недостатками ее являются нестабильность свойств при хранении, нерегулируемость процесса синтеза ПП, невысокая прочность склеивания натуральной кожи с различными полимерными материалами.

Наиболее близкой к изобретению по технической сущности является клеевая композиция, включающая ПП на основе смеси поли-1,4-бутиленгликольадипината (ПБА) и трехфункционального полиэфира в мас. соотношении 100 : 0,5 - 100 : 5,0 (м.ч.), соответственно, при мольном соотношении NCO/OH = 1,01/1,04 (моля) [1]. В качестве изоцианатного компонента использован толуилنديизоцианат 65/35 или 80/20 (ТДИ). ПП синтезируют реакцией полиольного и изоцианатного компонентов в отсутствие растворителей с добавлением оловоорганического катализатора при температуре (100 - 105)°С в течение примерно 3 часов с последующей выдержкой в течение не менее 1 суток при температуре (20 ± 5)°С. Клеевую композицию готовят растворением полученного твердого ПП в этилацетате или смеси его с другим растворителем и введением отвердителя изоцианатного типа.

Недостатками данной клеевой композиции являются недостаточные липкость клеевых слоев после термоактивации и время ее сохранения, недостаточная прочность первоначального схватывания склеиваемых поверхностей, завышенная температура активации клеевых слоев, недостаточное время жизнеспособности КК с отвердителем. КК характеризуется нерегулируемостью свойств ПП в процессе его синтеза, а также имеет недостаточно широкую область применения как по технологическим методикам склеивания, так и по ассортименту склеиваемых материалов.

Технической задачей заявляемого изобретения является создание клеевой композиции, свободной от указанных недостатков: увеличение липкости клеевых слоев после их термоактивации, увеличение прочности первоначального схватывания склеиваемых поверхностей, увеличение времени жизнеспособности, снижение температуры активации клеевых слоев, достижение регулируемости свойств ПП в процессе его синтеза, расширение области применения КК.

Поставленная задача решена тем, что используемый для синтеза полиуретанового полимера полиольный компонент наряду с поли-1,4-бутиленгликольадипинатом и трехфункциональным полиэфиром впервые дополнительно содержит бифункциональный сложный аморфный полиэфир при массовом соотношении его с основным кристаллизующимся полиэфиром (поли-1,4-бутиленгликольадипинатом) 0,4 : 100 - 5,0 : 100 (мас.ч.), соответственно, и полиуретановый полимер получают при мольном соотношении NCO/OH = 1,03 - 1,10 в растворе этилацетата или смеси его с другими растворителями, и клеевая композиция впервые содержит смесь полиуретановых полимеров, имеющих различную характеристическую вязкость ($[\eta]$) полимера, а также дополнительно содержит один компонент из каждой нижеперечисленной группы модификаторов, и имеет следующий состав, мас.ч.:

Полиуретановый полимер с $[\eta]$ =
(0,50 - 0,77)дл/г 6 - 8

Полиуретановый полимер с $[\eta]$ =
(0,77 - 1,20)дл/г 14 - 12

Этилацетат или смесь его с другим
инертным органическим
растворителем 80

Изоцианатный отвердитель 0,2 - 2,0

Модификаторы групп:

М-1: продукт взаимодействия

полимера с ароматическим

диизоцианатом, например:

Продукт взаимодействия поли-1,4-

бутиленгликольадипината или

полиокситетраметилэтиленгликоля, или

полидиэтиленгликольадипината с

ароматическим диизоцианатом при

мольном соотношении NCO/OH = 0,5 - 3,0

0,5 - 2,0

М-2: неорганический наполнитель,
например: Каолин или аэросил или
окислы металлов (магния или
титана или цинка), или гидроокись
алюминия, или хлористый литий 1,0 - 1,5

М-3: гидроксилсодержащее
органическое соединение,
например:
Этиленгликоль или 1,4-бутандиол,
или глицерин, или сорбит, или
глюкоза 0,05 - 0,50

М-4: термопластичный полимер
(или олигомерная смола)
алифатического или
ароматического строения,
например:
Ацетобутират целлюлозы, или
полистирол, или
полибутилметакрилат, или
эпоксидная смола типа ЭД-20, или
перхлорвиниловая смола 0,5 - 3,0

Введение в известную КК новых компонентов и обнаруженный их концентрационный состав, изменение мольного соотношения реагирующих веществ и условий реакции при получении полиуретанового полимера - все эти приемы сообщают известной КК новые качества, позволяющие существенно отличить заявляемую КК от известной:

1. Заявляемая КК характеризуется улучшенной липкостью клеевых слоев после их термоактивации и более высокой начальной прочностью схватывания поверхностей.

2. Температура активации поверхностей с нанесенными слоями клея снижена до 85 - 90°C (против 100 - 120°C) для известной КК.

3. Условия получения ПП позволяют регулировать к требуемому направлению свойства полимера на любой стадии его получения. Этот эффект достигается тем, что реакцию получения ПП проводят в растворе органического растворителя (или смеси растворителей) при мольном соотношении $\text{NCO}/\text{OH} = 1,03 - 1,10$. При этом, в процессе синтеза возможно учесть влияние различных факторов (качество сырья, наличие примесей в исходных растворителях и т.д.), а также после окончания реакции вводить жидкие или сыпучие модификаторы для придания КК нужных свойств.

4. Время жизнеспособности заявляемой КК с отвердителем значительно превышает таковое для известной КК.

5. Заявляемая КК имеет более широкую область применения:

а) по технологии склеивания - использование КК позволяет осуществлять склеивание как с термоактивацией, так и без нее не только в условиях ручного малопроизводительного цикла производства, но и на некоторых конвейерных линиях.

б) по ассортименту склеиваемых материалов - так, заявляемую КК можно дополнительно применять для склеивания материалов, для которых использование известной КК или не обеспечивает достаточную прочность склеивания (например, натуральная кожа с некоторыми типами монолитных резин и термоэластопластов и др. материалы), или совсем не дает эффекта склеивания, например, пленочного, монолитного или пористого поливинилхлорида (ПВХ) и резины с металлами; жесткого или эластичного пластика, пенополиуретана (ППУ) с деревом и др. При этом, достигается более высокая прочность склеивания тех материалов, для которых использовалась известная КК.

Полиольным компонентом при синтезе ПП является смесь сложного бифункционального кристаллизующегося полиэфира, например, поли-1,4-бутиленгликолядипината, трехфункционального полиэфира, например, полиоксипропилентриола (ПОПТ) и бифункционного сложного аморфного полиэфира, например, полидиэтиленгликолядипината (ПДА).

Полиизоцианатным компонентом - ароматические диизоцианаты, например, толуилендиизоцианат 65/35 или 80/20.

В качестве катализатора используют оловоорганический, например, дибутилоловодилаурат, а растворителем служит этилацетат или смесь его с другими растворителями (МЭК, толуол, ацетон) в соотношении от 80 : 20 до 95 : 5% соответственно, с содержанием влаги не более 0,05%.

Полиуретановые полимеры (полимерная основа клея) синтезируют по следующей общей методике.

В трехгорлый реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником и помещенный в нагретую до (80 - 90)°C масляную баню, загружают ТДИ, ПОПТ и часть катализатора, перемешивают, вводят часть растворителя в количестве, удобном для перемешивания (примерно 40% - й раствор полимера), загружают ПБА, ПДА и остальную часть катализатора и продолжают перемешивание при нагревании. Примерно через 3 часа проверяют вязкость раствора. Если вязкость пробы раствора, разбавленной чистым этилацетатом до содержания полимера 20%, имеет значение 0,7 - 2,0 Па·с, то реакцию считают оконченной. Если значение вязкости ниже, то продолжают реакцию, подпитывая смесь соответствующим реакционным компонентом до достижения указанной вязкости раствора. Затем охлаждают реакционную смесь до температуры (25 ± 10)°C.

Весовые и мольные соотношения реагентов, а также характеристическая вязкость в диметилформамиде (ДМФ) синтезированных ПП представлены в табл.1.

Далее на основе полученного ПП следует приготовление клеевой композиции:

Полученный раствор ПП смешивают с аналогично полученным раствором ПП, отличающимся другим значением характеристической вязкости полиуретана примерно в следующем соотношении:

- I $\eta_{sp}/c = 0,50 - 0,77$ (30 - 40%)
- II $\eta_{sp}/c = 0,77 - 1,20$ (70 - 60%)

В концентрированный раствор ПП вводят при перемешивании модификатор группы М-1, перемешивают в течение получаса и загружают этилацетат до содержания полимера $(20 \pm 2)\%$. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 - 2 час.

Полученный раствор смешивают с остальными модификаторами групп М-2, -3, -4 в произвольном порядке, и перемешивают в течение 2 - 3 час.

Составы клеевых композиций по предлагаемому изобретению представлены в табл.2.

Непосредственно перед склеиванием в отобранную порцию КК вводят отвердитель изоцианатного типа, например, полиизоцианат Б (ТУ 113 - 03 - 38 - 106 - 90) в количестве (0,5 - 2,0)%.

Склеивание образцов и испытания свойств клеевых соединений осуществляли в лабораторных условиях по РД 17 - 06 - 157 - 89, а в производственных условиях - при склеивании деталей из различных материалов по действующим на данных предприятиях технологиям и нормативным документам.

Следующие технологические показатели в процессе склеивания использованы из практически обувных предприятий:

- липкость клеевых слоев после термоактивации считается удовлетворительной, если прижатые друг к другу склеиваемые детали остаются в фиксированном состоянии и самопроизвольно не смещаются или нет их расслаивания (хотя бы частичного). Если детали местами сдвигаются или частично расслаиваются, и их приходится дополнительно придерживать, сжимая, перед прессованием, то в этом случае липкость считается недостаточной;

- начальная прочность схватывания считается повышенной, если после термоактивации для разъединения плотно прижатых вручную склеиваемых деталей требуется приложить значительное усилие рук. Если эти детали перед прессованием разъединяются почти без усилия, то начальную прочность схватывания считают слабой;

- временем сохранения жизнеспособности КК считают промежуток между временем введения отвердителя в КК и моментом появления в растворе крупных сгустков и потери его текучести.

Свойства КК представлены в табл.3.

Использование данного изобретения позволит:

- осуществлять получение клея в условиях регулирования его свойств на любой стадии, что свидетельствует о надежности пути получения и возможности практически полного исключения брака получаемого продукта;

- уменьшить температуру активации при склеивании и тем самым экономить электроэнергию и уменьшать деформируемость и преждевременное старение склеиваемых материалов;

- универсально использовать КК по различным типам технологий склеивания;

- увеличить прочность крепления и снизить количество бракованных изделий при склеивании;

- значительно расширить ассортимент склеиваемых материалов.

Освоен выпуск опытно-промышленных партий КК, которые были использованы при производстве обуви, мебели, специальных материалов в различных отраслях промышленности Украины.

Источники информации

1. Патент Украины №19757, кл. C09J175/04, опубл. 1997.

Т а б л и ц а 1

Полиуретановые полимеры на основе ТДИ и полиольного компонента

№ п/п	Условия получения и свойства ПП		
	Количество сложного аморфного полиэфира в полиольном компоненте, грамм на 100 грамм ПБА	Мольное соотношение NCO/OH-групп	Характеристическая вязкость полимера в ДМФ при (25±0,1)°С, дл/г
1 (по прототипу	–	1,03	0,84
2	0,25	1,03	0,80
3	0,40	1,03	0,86
4	2,30	1,03	0,70
5	5,00	1,03	0,52
6	6,15	1,03	0,60
7	2,30	1,02	0,66
8	2,30	1,05	0,82
9	2,30	1,08	0,87
10	2,30	1,10	0,92
11	2,30	1,13	1,33
12	0,40	1,05	0,88
13	0,45	1,10	1,20
14	5,00	1,10	0,80
15	5,00	1,01	0,47
16	6,15	1,14	1,18
17	0,25	1,09	0,95

Т а б л и ц а 2

Примеры составов клеевых композиций

№ примеров	№ поли- уретанового полимера (ПП)	Содержание в мас.ч. на 100 мас. ч. ПП компонента, взятого из групп				Приме- чание
		М-1	М-2	М-3	М-4	
1	2	3	4	5	6	7
1	1	–	–	–	–	По прото- типу
2	2	1,5	1,5	0,1	1,0	Возможно
3	3	1,5	1,5	0,1	1,0	частичное
4	4	1,5	1,5	0,1	1,0	осаждение
5	5	1,5	1,5	0,1	1,0	компонен-
6	6	1,5	1,5	0,1	1,0	тов группы
7	7	1,5	1,5	0,1	1,0	М-2
8	8	1,5	1,5	0,1	1,0	
9	9	1,5	1,5	0,1	1,0	

10	10	1,5	1,5	0,1	1,0
11	11	1,5	1,5	0,1	1,0
12	8	0,3	0,5	0,03	0,5
13	8	0,5	1,0	0,05	1,0
14	8	2,0	1,3	0,2	2,0
15	8	3,0	1,5	0,5	3,0
16	8	3,8	2,0	0,8	4,0
17	8	1,0	1,5	0,07	1,5
18	8	3,0	1,05	0,4	2,5
19	8	0,5	1,0	0,5	1,0
20	12	1,0	1,1	0,1	1,4
21	13	0,5	1,0	0,5	1,5
22	14	0,2	0,07	0,5	1,0
23	15	0,5	0,05	0,4	1,0
24	16	0,5	1,0	0,5	0,8
25	17	2,0	1,2	0,1	1,5
26	ПП-2С*	0,5	1,0	0,05	1,0
27	ПП-2С	2,0	1,5	0,1	1,0
28	ПП-4С**	0,3	0,5	0,03	0,5
29	ПП-4С	0,5	1,0	0,05	1,0
30	ПП-4С	1,5	1,5	0,1	1,5
31	ПП-4С	2,0	1,5	0,2	1,0
32	ПП-4С	3,0	1,5	0,5	3,0
33	ПП-4С	3,5	2,5	1,0	4,0

*ПП-2С - смесевой продукт, например, из двух ПП:
 $((\text{ПП-5:ПП-10})=(30:70)\%)$

**ПП-4С - смесевой полупродукт, например, из четырех ПП:
 $((\text{ПП-4:ПП-5}):(\text{ПП-3:ПП-10}))=((15:15):(20:50))\%$

Т а б л и ц а 3

Свойства клеевых композиций "Полиотол"														
№ при- меров КК	Время жизне- способ- ности, час	Темпе- ратура актива- ции, °С	Липкость клеевых слоев	Началь- ная проч- ность схваты- вания	Прочность склеивания при расслаивании по ГОСТ 9292-82, Н/см (характер разрушения)*									Возмо- жность исполь- зования по раз- личным техно- логиям склеи- вания
					Натуральная кожа с подошвой из			Искожа- -ТЭП	Синтети- ческая кожа-ПУ	Металл** с		Дерево** с		
					ТЭП	Моно- литная резина	ПВХ			различ- ными типами резин	ПВХ	различ- ными типами плас- тика	ППУ	
1 (по прото- типу)	2	120	Недо- стат.	Слаб.	50 (адг.)	27 (адг)	62 (см)	61 (см)	48 (см)	Неуд.	Неуд.	Неуд.	Неуд.	Нельзя
2	4	115	Недо- стат.	Норм.	52 (адг.)	48 (адг)	65 (см)	66 (см)	50 (см)	Неуд.	Удовл.	Неуд.	Удовл.	Нельзя
3	6	95	Удовл.	Повыш.	81 (см)	70 (см)	93 (см)	87 (см)	95 (см)	Удовл.	Удовл.	Удовл.	Удовл.	Можно
4	> 8	90	Удовл.	Повыш.	122 (см)	88 (см)	105 (ког)	98 (см)	111 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
5	> 10	80	Удовл.	Норм.	63 (см)	45 (см)	68 (см)	72 (ког)	55 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
6	> 10	80	Удовл.	Слаб.	54 (адг)	41 (см)	59 (см)	58 (см)	45 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
7	> 8	90	Удовл.	Норм.	59 (см)	57 (см)	62 (см)	58 (см)	42 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
8	> 8	90	Удовл	Повыш.	131 (см)	92 (см)	100 (ког)	110 (ког)	120 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
9	> 8	90	Удовл.	Повыш.	130 (см)	101 (см)	109 (ког)	112 (ког)	125 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
10	8	95	Удовл.	Повыш.	129 (см)	98 (см)	110 (ког)	115 (ког)	122 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно

11	6	110	Недостат.	Повыш.	58 (адг.)	40 (адг.)	66 (см)	61 (см)	53 (см)	Неуд.	Уд.	Неуд.	Уд.	Нельзя
12	4	90	Удовл.	Слаб.	100 (см)	87 (см)	90 (см)	96 (см)	99 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
13	5	90	Удовл.	Повыш.	117 (см)	89 (см)	105 (см)	99 (см)	110 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
14	> 10	85	Удовл.	Повыш.	125 (см)	90 (см)	102 (см)	100 (см)	118 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
15	5	95	Слаб.	Повыш.	133 (см)	98 (см)	99 (ког)	106 (ког)	123 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
16	3	120	Слаб.	Норм.	93 (адг.)	80 (адг.)	72 (см)	77 (см)	58 (см)	Неуд.	Уд.	Неуд.	Уд.	Нельзя
17	> 8	85	Удовл.	Повыш.	137 (см)	100 (см)	110 (ког)	115 (см)	126 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
18	> 6	100	Удовл.	Повыш.	139 (см)	88 (см)	94 (ког)	98 (ког)	128 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
19	> 20	80	Удовл.	Норм.	59 (см)	38 (см)	55 (см)	60 (см)	71 (см)	Уд.	Уд.	Неуд.	Уд.	Можно
20	7	90	Удовл.	Повыш.	90 (см)	77 (см)	100 (см)	93 (см)	108 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно

21	6	95	Неуд.	Повыш.	98 (адг.)	65 (адг.)	71 (адг.)	63 (адг.)	67 (см)	Уд.	Уд.	Неуд.	Уд.	Можно
22	20	85	Уд.	Повыш.	90 (см)	59 (см)	78 (см)	84 (см)	81 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
23	> 20	75	Уд.	Слаб.	48 (адг.)	44 (адг.)	56 (см)	60 (см)	50 (адг.)	Неуд.	Неуд.	Неуд.	Уд.	Можно
24	> 8	90	Уд.	Повыш.	67 (см)	52 (адг.)	66 (см)	48 (см)	58 (см)	Уд.	Уд.	Неуд.	Уд.	Можно
25	4	110	Недост.	Норм.	55 (адг.)	46 (адг.)	70 (см)	65 (см)	53 (см)	Неуд.	Уд.	Неуд.	Уд.	Нельзя
26	10	90	Уд.	Повыш.	141 (см)	107 (см)	119 (ког)	117 (ког)	130 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
27	8	95	Уд.	Повыш.	145 (см)	106 (см)	122 (ког)	115 (ког)	132 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
28	6	90	Уд.	Повыш.	140 (см)	101 (см)	120 (см)	100 (ког)	129 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
29	7	90	Уд.	Повыш.	144 (см)	98 (см)	128 (см)	110 (см)	131 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
30	8	90	Уд.	Повыш.	159 (см)	120 (см)	140 (см)	124 (см)	147 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно

31	8	95	Уд.	Повыш.	164 (см)	117 (см)	135 (ког)	119 (см)	142 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
32	6	100	Уд.	Повыш.	143 (см)	100 (см)	129 (см)	115 (см)	130 (см)	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Можно
33	5	115	Неуд.	Норм.	96 (см)	61 (см)	89 (ког)	77 (ког)	118 (см)	Неуд.	Уд.	Неуд.	Уд.	Можно

П р и м е ч а н и е. *Характер разрушения: адг – адгезионный
см – смешанный
ког – когезионный

**Отсутствует методика определения прочности склеивания при расслаивании данных материалов