



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 015 151** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **C 09 J 4/02, C 03 C 27/12**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 5019221/05, 27.12.1991

(46) Дата публикации: 30.06.1994

(56) Ссылки: 1. Патент США N 3520768, кл. 161 - 125, 1970.2. Патент Великобритании N 1166443, кл. C 3P, 1969.3. Патент Франции N 2073590, кл. C 09J 5/00, 1970.4. Патент Японии N 45-1195, кл. C09J 3/00, 1970.5. Патент Японии N 54-40101, кл. C 03C 27/12, 1982.6. Заявка Японии N 52-166573, кл. C 09J 3/14, 1984.7. Заявка Японии N 53-04026, кл. C 03C 27/12, 1978.

(71) Заявитель:

Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им.акад.В.А.Каргина с опытным заводом

(72) Изобретатель: Кошелева А.Ф., Горелов Ю.П., Гуревич В.Н., Балабанова В.С., Маляева Л.М.

(73) Патентообладатель:

Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им.акад.В.А.Каргина

(54) **КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ ТРИПЛЕКСОВ**

(57) Реферат:

Использование: клей для изготовления силикатных стекол. Сущность изобретения: клеевая композиция содержит, мас.ч.: бутилметакрилат 55 - 65; алкил С₄-С₈ акрилат 35 - 45; монометакрилат этиленгликоля 5 - 10; диметакрилат этиленгликоля 0,03 - 0,40;

триаллилизотиоцианурат 0,1 - 0,5; метакрилатметилметилдиэтоксисилан 0,1 - 0,5; инициатор полимеризации 0,1 - 0,3. Слоистое изделие получают отверждением клеевой композиции в силикатной форме при нагревании или под действием УФ-излучения. Выход годных автомобильных стекол составляет 90%. 1 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 015 151** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **C 09 J 4/02, C 03 C 27/12**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5019221/05, 27.12.1991

(46) Date of publication: 30.06.1994

(71) Applicant:
NAUCHNO-ISSLEDOVATEL'SKIJ INSTITUT
KHIMII I TEKHNologii POLIMEROV
IM.AKAD.V.A.KARGINA S OPYTNYM ZAVODOM

(72) Inventor: KOSHELEVA A.F.,
GORELOV JU.P., GUREVICH
V.N., BALABANOVA V.S., MALJAEVA L.M.

(73) Proprietor:
NAUCHNO-ISSLEDOVATEL'SKIJ INSTITUT
KHIMII I TEKHNologii POLIMEROV
IM.AKAD.V.A.KARGINA

(54) **GLUE COMPOSITION FOR SILICATE TRIPLEX MAKING**

(57) Abstract:

FIELD: glue materials. SUBSTANCE: glue composition has, mas. p.: butylmethacrylate 55-65; alkyl-C₄-C₈-acrylate 35-45; monomethacrylate of ethylene glycol 5-10; dimethacrylate of ethylene glycol 0.03-0.404; triallylisocyanurate 0.1-0.5;

methacrylatemethylmethyldiethoxysilane 0.1-0.5; initiator of polymerization 0.1-0.3. Lamellate article is made by hardening of glue composition in silicate form at heating or by UV-irradiation. Yield of fit automobile glasses is 90% Glue is used for making of silicate glasses. EFFECT: enhanced quality of glue composition. 1 tbl

RU 2 015 151 C1

RU 2 015 151 C1

Изобретение относится к созданию клеящих веществ на основе высокомолекулярных продуктов полимеризации, применяемых для изготовления слоистых изделий из силикатного стекла, в частности силикатных триплексов, предназначенных для остекления автомобилей.

Требования, предъявляемые в настоящее время к автомобильному триплексу, включают комплекс характеристик:

- автомобильный триплекс должен выдерживать удар шаром массой 2,26 кг при температуре 20°C после его падения с высоты 4 м и массой 227 г при температуре плюс 40°C и минус 20°C после его падения с высоты 9-11 м;

- должен быть устойчив к воздействию колебаний температуры от минус 45°C в течение 6 ч до плюс 100°C в течение 2 ч (ГОСТ 5727-88);

- влагостоек (14 дней в камере 98% влажности при температуре 50°C) (ГОСТ 5727-88);

- светостоек (выдерживать не менее 100 ч под лампой ПРК (ГОСТ 5727-88);

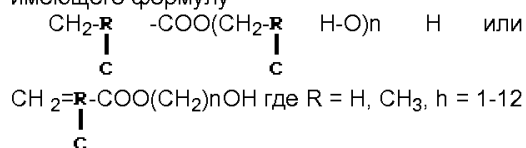
- выдерживать кипячение в воде в течение 2 ч (ГОСТ 5727-88);

Клеевая композиция должна обеспечивать стабильность требуемых свойств полученным триплексам от партии к партии и, в конечном результате, высокий выход годных изделий.

Кроме того, триплексы должны быть получены доступным и дешевым способом. Широко известен способ изготовления автомобильных стекол методом прессования. При этом в качестве адгезива используют сополимер 65 мас.% 2 этилгексилакрилата и 35 мас.% бутилакрилата или сополимер 65 мас.% бутилакрилата и 35 мас.% метилметакрилата, сополимер этилена с окси- и эпоксиалифатическим или циклоалифатическим моноэфиром акриловой или метакриловой кислоты [2], сополимер винилхлорида с ≈ 50 г/кг алифатического эфира /мет/акриловой кислоты [3].

Метод прессования обеспечивает требуемый комплекс характеристик силикатным триплексом и высокий выход годных изделий, но требует применения сложного и дорогостоящего оборудования, что приводит к усложнению технологии изготовления и высокой себестоимости продукции.

Известно получение автомобильных стекол и слоистых материалов заливочной технологией. Так, слоистый материал для автомобильного транспорта получают полимеризацией между двумя листами стекла клеевой композиции на основе акрилата или метакрилата с ОН-группой в молекуле, имеющего формулу



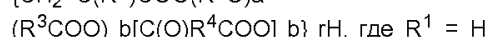
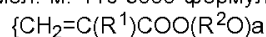
В некоторых случаях исходный (мет)акрилат используется в смеси с другими акриловыми соединениями. Описываемый материал прозрачен, имеет высокую ударную прочность и хорошие диэлектрические свойства. Однако указанная клеевая композиция имеет недостаточную

адгезионную прочность к силикатному стеклу, что проявляется при испытании слоистого материала на светостойкость: при испытании под лампой ПРК в течение 100 ч появляются отлипы от силикатного стекла.

Известен способ получения гибкого ударопрочного многослойного стекла, заключающийся в том, что между двумя листами силикатного или боратного стекла размещают слой пластика (полиметилметакрилат или полистирол), который соединяют с поверхностью листов стекла фоточувствительным адгезивом. Фоточувствительный адгезив содержит 100 ч. ненасыщенного соединения (например, стирол, акриловая кислота), 0,01-5 ч. инициатора фотополимеризации (например, бензоин, ацетоин) и 0,1 мас. ч. ингибитора термической полимеризации. Стекло легковесно, технологично, устойчиво к абразивному воздействию, химически устойчиво. Оно обладает низкой теплопроводностью, а также высокой твердостью поверхности [5].

Однако слоистое изделие, полученное по указанному способу, не выдерживает испытаний при температуре минус 45°C в течение 6 ч - происходит растрескивание склеивающей прослойки.

Известен способ получения слоистых изделий с повышенной прозрачностью, морозостойкостью и прочностью с помощью клеевой композиции, которую получают смешением 100 ч (мет)акрилатного мономера с мол. м. 116-5000 формулы



или Me, R², R³ и R⁴ - линейные или разветвленные алкилены или алкилиденны, а и г ≥ 1 , в = 0 или ≥ 1 ; 0,001-10 ч. радикального катализатора отверждения (бензофенон, алкиловые эфиры бензоина, бензилдиметилкеталь, BZ₂O₂,

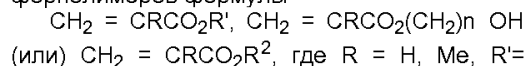
азодибутиронитрил, перекиси МК и кумила, 0-5 ч. силинового аппрета (винил, -метакроил - меркаптосилановые аппреты) и 0-100 ч. пластификатора. Так 100 ч. монометакрилата полиэтиленгликоля с мол. м. 250 и 1 ч. метилового эфира бензоина, 75 ч. полипропиленгликоля с мол. м. 1500 и 0,05

монометилового эфира гидрохинона смешивают 2 ч при 60°C, помещают смесь в зазор толщиной 5 мм между двумя листами из стекла толщиной по 3 мм, торцы герметизируют, отверждают клеевую композицию за 5 мин и получают слоистый материал с прочностью адгезии между

слоями 7 кг/см², прозрачностью для лучей с длиной волны 400, 500, 600, 700 нм, соответствующей 89,5, 93,6, 96,1, 96,5, выдерживающий циклические перепады температуры от минус 20°C до плюс 80°C [6]. Однако слоистое изделие с описанной клеевой композицией не выдерживает

испытаний при температуре минус 45°C в течение 2 ч - происходит растрескивание склеивающей прослойки.

Наиболее близкой по технической сущности к изобретению является клеевая композиция на основе смеси мономеров или форполимеров формулы



алкил, R^2 = алкил, C_1-C_5 , $n = 2-10$.

Указанную смесь полимеризуют между стекляными пластинами под действием световой или ионизирующей радиации и получают ударопрочный стеклоламинат с прозрачностью как у стекла [7].

Недостатком указанной клеевой композиции является еще более низкий, чем в предыдущем техническом решении, выход годных изделий, поскольку силикатный триплекс, изготовленный с ее применением, не выдерживает испытаний на удар шаром массой 227 г с высоты 9-11 м при температуре испытания, равной минус 20 °C и плюс 40 °C. Кроме того, при испытаниях трехслойных образцов на влагостойкость, светостойкость и кипячении в воде в склеивающей прослойке появляются отлипы.

Изобретением решается задача повышения выхода годных автомобильных стекол из силикатного стекла.

Указанный технический результат достигается тем, что клеевая композиция для изготовления силикатных триплексов, включающая бутилметакрилат, алкил (C_4-C_8) акрилат, монометакрилат этиленгликоля и инициатор полимеризации, в отличие от известной, дополнительно содержит диметакрилат этиленгликоля, триаллилизотиоцианурат и метакрилатметилметилдиэтоксисилан при следующем соотношении компонентов, мас. ч. на 100 мас. ч. смеси мономеров:

Бутилметакрилат (БМА) 55-65

Алкилакрилат (C_4-C_8) 35-45

Монометакрилат этиленгликоля (МЭГ) 5,0-10

Диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) 0,03-0,4

Триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ) 0,1-0,5

Метакрилатметилметилдиэтоксисилан (К-2э) 0,1-0,5

Инициатор полимеризации 0,1-0,3

Все отличительные признаки клеевой композиции известны. Известно также совместное использование монометакрилат этиленгликоля и диметакрилат этиленгликоля, обеспечивающее выход годных изделий до 70%. Новым является совместное использование в (мет)акрилатных клеевых композициях трех сшивающих агентов - монометакрилат этиленгликоля, диметакрилат этиленгликоля и триаллилизотиоцианурата в заявленных количествах, что позволяет повысить выход годных изделий до 90%. При использовании только триаллилизотиоцианурата в суммарном количестве или его смеси с монометакрилат этиленгликолем или диметакрилат этиленгликолем в заявленных количествах выход годных изделий составляет 0% (см. таблицу, примеры 21-33 для сравнения).

Примеры 1-30. Состав клеевых композиций приведен в таблице. Изобретение иллюстрируется тремя составами композиций: по примерам 1-10, 11-20 и 21-30. В каждом примере получают по 3 образца триплекса (партия).

Приготовление клеевой композиции заключается в следующем: рассчитанное количество бутилакрилата, бутилметакрилата, монометакрилата этиленгликоля, диметакрилата этиленгликоля, триаллилизотиоцианурата, метакрилатметилметилдиэтоксисилана и инициатора полимеризации тщательно перемешивают, вакуумируют в течение 5-10 мин при остаточном давлении 40-50 мм рт. ст. с целью удаления кислорода воздуха. Форму готовят из силикатных стекол размерами 300 x 300 мм следующим образом: поверхность силикатных стекол, идущих в склейку, моют водой до полной смачиваемости, затем протирают сухой салфеткой и обрабатывают с помощью кисточки 3%-ным спиртовым раствором метакрилатметилметилдиэтоксисилана (К-2).

Зазор в силикатной форме 0,8-1,5 мм создается с помощью прокладки из ПВХ-трубки, герметичность обеспечивается поджатием прокладочной трубки с помощью струбцин из полиметилметакрилатного стекла.

Готовую смесь заливают в силикатную форму и отверждают ее термическим путем или с помощью УФ-излучения (режим отверждения приведен в таблице). После отверждения форму освобождают от струбцин, прокладочная трубка остается в триплексе как герметизирующий элемент.

Испытание триплексов на светостойкость, влагостойкость, температуроустойчивость, устойчивость к кипячению в воде, на удар шаром проводили по ГОСТ 5727-88.

Ударную прочность оценивали по наличию или отсутствию разрушений при падении шара.

Состав клеевых композиций, свойства триплексов, полученных на их основе, и выход годных изделий представлены в таблице.

Из приведенных в таблице данных видно, что триплекс, полученный с использованием предлагаемой клеевой композиции, выдерживает испытания по ГОСТ 5727-88 в 9 и 10 испытываемых партий, т. е. выход годной продукции составляет 90%.

Формула изобретения:

КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ ТРИПЛЕКСОВ, включающая бутилметакрилат, алкил($C_4 - C_8$) акрилат, монометакрилат этиленгликоля и инициатор полимеризации, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит диметакрилат этиленгликоля, триаллилизотиоцианурат и метакрилатметилметилдиэтоксисилан при следующем соотношении компонентов, мас. ч. на 100 мас. ч. смеси мономеров:

Бутилметакрилат 55 - 65

Алкил($C_4 - C_8$)акрилат 35 - 45

Монометакрилат этилен - гликоля 5 - 10

Диметакрилат этиленгликоля 0,03 - 0,40

Триаллилизотиоцианурат 0,1 - 0,5

Метакрилатметилметилдиэтоксисилан 0,1 - 0,5

Инициатор полимеризации 0,1 - 0,3