



(51) МПК

C09J 11/04 (2006.01)*C09J 201/00* (2006.01)*C09J 133/12* (2006.01)*C08K 3/34* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2004119962/04**, 21.11.2003(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.11.2003(30) Конвенционный приоритет:
21.01.2003 (пп.1-11) DE 10302416.6(43) Дата публикации заявки: **10.01.2006**(45) Опубликовано: **10.06.2006 Бюл. № 16**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **JP 2000299326 A, 24.10.2000.**
JP 06025512 A, 01.02.1994.
RU 2189 380 C1, 20.09.2002.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **15.09.2004**(86) Заявка РСТ:
EP 03/13058 (21.11.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/065519 (05.08.2004)

Адрес для переписки:
103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", Квашнину В.П.

(72) Автор(ы):

БЛЮМЕНШАЙН Михаэль (DE),
ШЮТЦ Карло (DE),
ДАНН Ксения (DE),
ЗЕТТЛЕР Роланд (DE)

(73) Патентообладатель(и):

Рем ГмБХ унд Ко. КГ (DE)**(54) МАТОВОЕ ПОЛИМЕРНОЕ КЛЕЯЩЕЕ ВЕЩЕСТВО**

(57) Реферат:

Описывается полимерное клеящее вещество на основе полиметил(мет)акрилата, содержащее: а) 1-10 мас.% порошка кремниевой кислоты со средним размером зерен от 1 мкм до 10 мкм (материрующее средство); и б) 1-10 мас.% порошка кремниевой кислоты со средним размером зерен от 10 мкм до

200 мкм (структурная основа); при этом материрующее средство и структурная основа вместе составляют не более 11% мас. по отношению к полимерному клеящему веществу. Техническим результатом является то, что при склеивании стыковая зона не видна. 2 н. и 9 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C09J 11/04 (2006.01)*C09J 201/00* (2006.01)*C09J 133/12* (2006.01)*C08K 3/34* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004119962/04, 21.11.2003**(24) Effective date for property rights: **21.11.2003**(30) Priority:
21.01.2003 (cl.1-11) DE 10302416.6(43) Application published: **10.01.2006**(45) Date of publication: **10.06.2006 Bull. 16**(85) Commencement of national phase: **15.09.2004**(86) PCT application:
EP 03/13058 (21.11.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/065519 (05.08.2004)

Mail address:
**103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'arija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", Kvashninu V.P.**

(72) Inventor(s):
**BLJuMENShAJN Mikhael' (DE),
ShJuTTs Karlo (DE),
DANN Ksenija (DE),
ZETTLER Roland (DE)**

(73) Proprietor(s):
Rem GmbH und Ko. KG (DE)

(54) DULL POLYMERIC GLUING SUBSTANCE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers, gluing materials.

SUBSTANCE: invention describes polymethyl(meth)acrylate-base polymeric gluing substance comprising the following components:

(a) 1-10 wt.-% of silicic acid powder with the mean size of grains from 1 to 10 mcm (dull finishing agent), and (b) 1-10 wt.-% of silicic

acid powder with the mean size of grains from 10 to 200 mcm (structural base) wherein the dull agent and the structural base comprise in common 11 wt.-%, not above, with respect to a polymeric gluing substance. By using the proposed substance in gluing the joint zone is not seen.

EFFECT: improved properties of substance.
11 cl, 1 tbl, 2 ex

Изобретение относится к полимерным клеящим веществам, в частности к полимерному клеящему веществу на основе полиметил(мет)акрилата и его применению.

С эстетической точки зрения, а также с точки зрения дизайнера или светотехники для мебели или зданий часто используются пластины не из прозрачного стекла, а матового. Матовое стекло изготавливают посредством пескоструйного метода, травлением или склеиванием с матовой пленкой.

Прозрачные пластические массы также могут быть соответствующим образом матированы. Примером является матовый ПММА (полиметилметакрилат). ПММА может быть матирован, например, так же как стекло посредством механической или химической обработки. Другим методом является полимеризация метилметакрилата (ММА) между матовыми стеклянными пластинами. При экструзии формовочных масс из ПММА впечатление оптически матового материала может быть создано также посредством добавки светорассеивающих частиц. При охлаждении расплава и связанным с этим сокращением поверхности термически стабильные светорассеивающие частицы создают матово структурированную поверхность.

Склеивание матовых материалов, в частности материалов из ПММА, до настоящего времени могло быть осуществлено только с полимерными клеящими веществами.

Полимерные клеящие вещества, изготовленные на основе полиметилметакрилата, известны и являются коммерчески доступными (см., например, европейские патенты EP 548 740 или EP 675 184). При этом речь идет, например, о растворах полиметилметакрилата в метилметакрилате, так называемом сиропе, который полимеризуется с помощью инициатора полимеризации. В случае инициатора полимеризации речь идет о радикальном инициаторе, например УФ-инициаторе, редокс-инициаторе или радикальном инициаторе, активируемым термически или с помощью света. Полимерное клеящее вещество может быть помещено, например, в V-образный желоб между подлежащими склеиванию частями, где оно полимеризуется и образует особо прочное соединение.

Коммерчески доступными являются многокомпонентные системы с полимерными клеящими веществами (например, ACRIFIX® 190, RÖHM GmbH & Co KG, D-64293 Darmstadt), в случае которых представляется сироп полиметилметакрилат/метилметакрилат, отдельно от инициатора полимеризации, например ароматического амина и пероксида бензоила. Для употребления оба компонента смешиваются, предпочтительно дегазируются, для того чтобы предотвратить образование пузырей, и затем помещаются между подлежащими склеиванию частями, где реакционная смесь отверждается в твердое клееное соединение. Многокомпонентные системы с полимерными клеящими веществами могут дополнительно содержать катализирующие соединения, например оксиды металлов, и/или замедляющие реакцию соединения, например, такие как производные молочной кислоты, которые в комбинации с используемым инициатором полимеризации влияют на продолжительность полимеризации и качество клееного соединения.

Такие полимерные клеящие вещества пригодны для склеивания предметов, которые могут состоять, например, из акрилонитрилбутадиенстирола (АБС), ацетат-бутират-целлюлозы (АБЦ), полистирола (ПС), поликарбоната (ПК), поливинилхлорида (ПВХ), сополимера стирол/ α -метилстирол (С/МС), ненасыщенного полиэфира (НП) или древесины, но особенно для предметов из ПММА.

Склеивание матового ПММА обычными полимерными клеящими веществами приводит к высокоглянцевым клееным швам, так как отвержденные полимерные клеящие вещества имеют глянцевую поверхность. Именно зоны соединения, которые наблюдатель клеенных продуктов не должен видеть, тем самым выделяются.

Ближайшим аналогом изобретения является патент Японии JP 4 300 980, раскрывающий клеящее вещество с добавкой частиц кремниевой кислоты диаметром меньше 100 нм, чтобы придать отвержденному клеящему веществу матовый вид.

Задачей настоящего изобретения является расширение ассортимента полимерных

клеящих веществ для склеивания матовых продуктов.

Поставленная задача решается полимерным клеящим веществом на основе полиметил(мет)акрилата, содержащим:

а) 1-10 мас.% порошка кремниевой кислоты со средним размером зерен от 1 мкм до 10 мкм в качестве матирующего средства; и

б) 1-10 мас.% порошка кремниевой кислоты со средним размером зерен от более 10 мкм до 200 мкм в качестве структурной основы;

при этом матирующее средство и структурная основа вместе составляют не более 11 мас.% по отношению к полимерному клеящему веществу.

Кроме того, объектом изобретения является применение полимерного клеящего вещества согласно изобретению для изготовления клеенного блока, по меньшей мере, из одного матового предмета и еще одного предмета.

Полимерное клеящее вещество согласно изобретению (далее: клеящее вещество) можно применять для склеивания в особенности термопластичных пластмасс, причем после отверждения оно имеет матовую поверхность, подогнанную к матовости склеиваемых материалов.

Для достижения необходимой матовости к полимерной основе клеящего вещества (далее: сироп клеящего вещества) добавляют два различных вида кремниевой кислоты в виде дисперсного порошка.

При этом добавляют кремниевую кислоту со средним размером зерен примерно от 1 мкм до 10 мкм. Допустимой является также область от 1 мкм до 8 мкм или от 1 мкм до 9 мкм, предпочтительно от 4 мкм до 7 мкм, или от 4 мкм до 6 мкм. Указанная кремниевая кислота выступает в роли матирующего средства, т.е. она снижает глянец поверхности отвержденного клеящего вещества. Если размер зерен выбирается намного меньше 1 мкм, то это не приводит к желаемому эффекту матирования. Поверхность оказывается гладкой и глянцевой. Кроме того, при использовании высокодисперсного порошка кремниевой кислоты со средним размером зерен меньше 1 мкм полимерное клеящее вещество становится очень густым, что препятствует использованию.

Однако одного матирующего средства все-таки недостаточно, для того чтобы придать поверхности матовый вид. Одно матирующее средство делает поверхность отвержденного клеящего вещества лишь мутной.

Матовая поверхность обычно имеет известную шероховатость. Поэтому во вторую очередь добавляют кремниевую кислоту со средним размером зерен от более 10 мкм до примерно 200 мкм. Эта кремниевая кислота выступает в роли вещества, создающего структуру (структурная основа).

Если смешивают сироп клеящего вещества только со структурной основой, то не получают желаемого эффекта матирования. Поверхность отвержденного клеящего вещества выглядит при этом шелковисто-блестящей.

Размер зерен структурной основы определяет шероховатость поверхности отвержденного клеящего вещества. Она может быть подогнана к шероховатости подлежащих склеиванию частей пластических масс.

При склеивании пластин пластических масс, которые получены посредством отлива на протравленное стекло и поэтому имеют матовую поверхность все-таки с небольшой шероховатостью, для структурной основы выбирается предпочтительно размер зерен от 11 до 20 мкм или от 12 до 20 мкм, предпочтительно от 14 до 18 мкм.

Если склеивают пластины из пластических масс, которые были изготовлены с помощью метода экструзии и к которым добавлены светорассеивающие частицы, которые после экструзии и сушки оказываются на поверхности, то выбирают размер зерен структурной основы в области от 25 до 100 мкм, в частности от 40 до 80 мкм, подгоняя к шероховатости поверхности, созданной за счет светорассеивающих частиц. В качестве грубого правила можно принять, что размер зерен приблизительно должен соответствовать двойной средней шероховатости поверхности.

Если размер зерен выбирается слишком большим, например намного больше 200 мкм,

то поверхность отвержденного клеящего вещества имеет не матовый вид, а скорее просто шероховатый вид.

Рекомендуется для матирующего средства использовать пирогенную кремниевую кислоту. Осажденная кремниевая кислота в качестве матирующего средства вызывает легкую желтизну. Для структурной основы может использоваться как осажденная кремниевая кислота, так и пирогенная кремниевая кислота. Если для структурной основы используется осажденная кремниевая кислота, то это, правда, приводит также к слабой желтизне, но все-таки настолько слабой, что она может быть допустимой.

Недостатки вызывают также все подвергнутые последующей обработке кремниевые кислоты. Воски, нанесенные на их поверхность, окрашивают клеящее вещество при отверждении в желтый цвет.

Для того чтобы сделать клеящее вещество еще более совместимым со структурой поверхности подлежащих склеиванию материалов, можно использовать комбинацию, по меньшей мере, двух структурных основ с различными размерами зерен (частиц).

Матирующее средство и структурная основа вместе составляют предпочтительно не более 11 мас.% по отношению к полимерному клеящему веществу. При более высоком содержании сироп клеящего вещества в большинстве случаев становится слишком вязким. При содержании ниже 2 мас.% эффект матирования, как правило, слишком незначителен. Предпочтительно добавляют от 1 до 5 мас.% как матирующего средства, так и структурной основы. В качестве идеальной оказывается добавка 3 мас.% для обоих веществ.

Далее следует отметить, что кремниевая кислота инертна, она не набухает и не вспенивается.

Отвержденное клеящее вещество является бесцветным просвечивающим. Оно пригодно тем самым для склеивания любых пластин независимо от их цвета. Склеивающий шов сам подгоняется по своему цвету оптически к фону, т.е. к склеиваемым пластинам из пластических масс.

С точки зрения дизайна возможно также окрашивать клеящее вещество согласно изобретению посредством подходящих добавок.

Клеящее вещество согласно изобретению изготавливают путем перемешивания компонентов. Подлежащий перемешиванию так называемый сироп клеящего вещества является вязким. Среди прочего за счет добавки кремниевой кислоты он является также тиксотропным. Оба фактора приводят к тому, что пузырьки воздуха, внесенные при перемешивании компонентов мешалкой, не могут больше беспрепятственно удаляться. Пузырьки воздуха в клеящем веществе перед его применением должны быть удалены, так как в противном случае они приводят к нерегулярной структуре отвержденного клеящего вещества с пустотами и пузырьками на поверхности склеенных швов. А это отрицательным образом влияет как на эстетический вид формы, так и на прочность отвержденного клеящего вещества. Поэтому предпочтительно к сиропу клеящего вещества добавляют антивспениватель и перемешивают. Это приводит к тому, что образующиеся пузырьки относительно быстро поднимаются на поверхность клеящего вещества и там лопаются. Сироп клеящего вещества, отстоявшийся определенное время, является свободным от пузырьков.

Часто используются антивспениватели для содержащих растворители лакокрасочных систем. Они основаны, как правило, на пеноразрушающих полимерах и полисилоксанах. Лучше подходят все-таки сополимеры алкилвиниловых эфиров с полярными производными алкилвиниловых эфиров, например, указанные в европейском патенте EP 0 379 166. Предпочтительно используют пеноразрушающие полимеры, растворенные в диизобутилкетоне (93 мас.%) и растворителе Стоддарда (4 мас.%), при этом используется растворитель типа Stoddard Nota P с содержанием бензола менее 0,1 мас.%. Подходящим коммерчески доступным антивспенивателем такого типа, который используется предпочтительно, является антивспениватель ВУК 060N, выпускаемый компанией ВУК-CHEMIE GmbH, Wesel, Deutschland. Антивспениватель используют в количестве от 0,3 до 1 мас.%. Предпочтительно используют от 0,8 до 1 мас.%.

Введение антивспенивателя приводит к тому, что при размешивании сиропа образующиеся пузырьки быстро выходят на поверхность сиропа и там лопаются.

Полимерное клеящее вещество согласно изобретению можно применять, в частности, для изготовления клеенных блоков, по меньшей мере, из одного матового предмета и еще
5 одного предмета. Оно пригодно для склеивания частей, которые могут состоять, например, из акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС), ацетат-бутират-целлюлозы (ЦАБ), полистирола (ПС), поликарбоната (ПС), полиэтилентерефталатгликоля (ПЭТГ), поливинилхлорида (ПВХ), сополимера стирол/аметилстирол (С/МС), ненасыщенного полиэфира (НП) и древесины, но особенно частей из ПММА.

10 Далее изобретение раскрывается на основе примеров выполнения.

Пример 1

В качестве первого примера выполнения описывается клеящее вещество для пластин из ПММА, которые получены посредством отлива на протравленное стекло и поэтому имеют матовую поверхность, правда, все-таки с небольшой шероховатостью.

15 Клеящее вещество имеет приведенный ниже в таблице состав.

Таблица	
Доля (мас.%)	Вещество
52,19	Метилметакрилат (жидкий мономер)
22,40	Полиметилметакрилат
0,01	Стабилизатор (4-Метил-2,6-дитретрет-бутилфенол)
0,30	Ускоритель (N,N-бис(2-гидроксипропил)-п-толуидин-дипрокси-п-толуидин)
3,00	Сшивающий агент (Тетраэтиленгликоль-диметакрилат)
0,20	Регулятор (2-Этиленгексилтиогликолат)
0,10	Адсорбирующий УФ-свет светостабилизатор (2-Гидрокси-4-метоксибензофенон)
15,00	Разбавитель (метилметакрилат, жидкий мономер) для установления подходящей вязкости
25 3,00	Матирующее средство (пирогенная кремниевая кислота со средним размером зерен 6-7 мкм)
3,00	Структурная основа (осажденная кремниевая кислота со средним размером зерен 14-18 мкм)
0,80	Антивспениватель (на основе полисилоксана)

Сшивающий агент поддерживает сшивание полимерных цепей. Регулятор приглушает полимеризацию, так что молекулярный вес остается в заданной области.

30 Светостабилизатор адсорбирует УФ-свет и приводит к несколько лучшему отверждению поверхности.

Стабилизатор препятствует преждевременной полимеризации. Она должна происходить только в момент использования. Для этого к клеящему веществу перед использованием добавляют подходящий катализатор или отвердитель до 3-6 мас.%, предпочтительно до 3
35 мас.%, и перемешивают с ним до тех пор, пока не перестанут быть видимыми шлиры. Обычный катализатор представляет собой 5%-ный раствор дибензоил-пероксида в диизобутилфталате.

Вышеуказанную смесь можно прямо взвешивать в сосуде и затем перемешивать. Для диспергирования порошка кремниевой кислоты необходим диспергатор с перемешиванием,
40 например с пластиной для растворения, которая имеет зубцы как вверху, так и внизу. Смесь перемешивают примерно при 22°C в течение 5-10 минут при 6-8000 об/мин.

После добавления катализатора время отверждения или полимеризации составляет примерно от 50 до 55 минут. Температура размягчения по Вика составляет 78°C,
45 соответственно 95°C, если клеящее вещество после отверждения выдерживают 5 часов при 80°C. Содержание остаточного мономера составляет 3,9 мас.%, соответственно 0,5 мас.% после выдержки при указанной температуре.

Склеивание встык пластин из ПММА показывает очень хорошую прочность клеенного шва. В испытании с нагрузкой происходит не разрыв клеенного шва, а разрыв клеенных
50 пластин (разрыв материала).

Предел прочности при растяжении и сдвиге согласно DIN 53283 при толщине склеивающего слоя 1,2 мм между двумя пластинами из ПММА имеет значение около 40 МПа, что значительно выше обычно требуемого значения 15 МПа.

Измерение глянцевого при определении матовости по DIN 67530 при угле 20° дало для матовых пластин из ПММА значение глянцевого 0,3. Для отвержденного клеящего вещества соответствующее значение составляет 0,2. Клеящее вещество без добавок матирующего средства и структурной основы имеет значение глянцевого 52. Таким образом была достигнута очень хорошая подгонка к глянцевого склеенных пластин из ПММА.

Измерение шероховатости поверхности по DIN 4768 дало для матовых пластин из ПММА среднюю глубину шероховатости около 13 мкм. Для отвержденного клеящего вещества эта величина имеет значение около 8 мкм. Клеящее вещество без добавки матирующего средства и структурной основы имеет глубину шероховатости 0,15 мкм. С этой точки зрения также достигается очень хорошая подгонка к свойствам склеенных пластин из ПММА.

Наглядно приведенные количественные характеристики показывают возможность оптимизации состава клеящего вещества согласно изобретению для наилучшей возможной подгонки к подлежащему склеиванию материалу.

Пример 2

В качестве второго примера выполнения описывается клеящее вещество для пластин из ПММА, которые были получены по экструзионному методу и к которым добавлены светорассеивающие частицы. Подобные пластины имеют более высокую шероховатость поверхности.

Состав клеящего вещества соответствует составу клеящего вещества из примера 1, но в качестве структурной основы используют осажденную кремневую кислоту со средним размером зерен 70-100 мкм.

После добавления катализатора время отверждения или полимеризации составляет примерно 45 минут. Температура размягчения по Вика составляет 77°C, соответственно 97 °C, если клеящее вещество после отверждения выдерживают 5 часов при 80°C.

Содержание остаточного мономера составляет 4,8 мас.%, соответственно 0,7 мас.%, после выдержки при указанной температуре.

Склеивание встык пластин из ПММА показывает также очень хорошую прочность склеенного шва. В испытании с нагрузкой происходит не разрыв склеенного шва, а разрыв склеенных пластин (разрыв материала).

Предел прочности при растяжении и сдвиге согласно DIN 53283 при толщине склеивающего слоя 1,2 мм между двумя пластинами из ПММА имеет значение около 37 МПа, что значительно выше обычно требуемого значения 15 МПа.

Измерение глянцевого при определении матовости по DIN 67530 при угле 20° дало для матовых пластин из ПММА значение глянцевого 1. Для отвержденного клеящего вещества соответствующее значение составляет 0,6. Таким образом была достигнута очень хорошая подгонка к глянцевого склеенных пластин из ПММА.

Измерение шероховатости поверхности по DIN 4768 дало для матовых пластин из ПММА среднюю глубину шероховатости около 23 мкм. Для отвержденного клеящего вещества эта величина имеет значение около 24 мкм. С этой точки зрения также достигается очень хорошая подгонка к свойствам склеенных пластин из ПММА.

Формула изобретения

1. Полимерное клеящее вещество на основе полиметил(мет)акрилата, содержащее а) 1-10 мас.% порошка кремниевой кислоты со средним размером зерен от 1 мкм до 10 мкм (матирующее средство); и

б) 1-10 мас.% порошка кремниевой кислоты со средним размером зерен от 10 мкм до 200 мкм (структурная основа);

при этом матирующее средство и структурная основа вместе составляют не более 11 мас.% по отношению к полимерному клеящему веществу.

2. Полимерное клеящее вещество по п.1, отличающееся тем, что дополнительно содержит антивспениватель.

3. Полимерное клеящее вещество по п.1 или 2, отличающееся тем, что матирующим средством является пирогенная кремниевая кислота.

4. Полимерное клеящее вещество по п.1 или 2, отличающееся комбинацией, по меньшей мере, двух структурных основ с различным размером зерен.

5 5. Полимерное клеящее вещество по п.1 или 2, отличающееся тем, что содержит 1-5 мас.% матирующего средства.

6. Полимерное клеящее вещество по п.1 или 2, отличающееся тем, что содержит 1-5 мас.% структурной основы.

10 7. Полимерное клеящее вещество по п.1 или 2, отличающееся тем, что содержит 3 мас.% матирующего средства.

8. Полимерное клеящее вещество по п.1 или 2, отличающееся тем, что содержит 3 мас.% структурной основы.

9. Полимерное клеящее вещество по п.1 или 2, отличающееся тем, что дополнительно содержит краситель.

15 10. Применение полимерного клеящего вещества по одному из пп.1-9 для изготовления склеенного блока, по меньшей мере, из одного матового предмета и еще одного предмета.

20 11. Применение по п.10, причем матовый предмет выбирают из акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС), ацетат-бутират-целлюлозы (ЦАБ), полистирола (ПС), поликарбоната (ПС), полиэтилен-терефталат-гликоля (ПЭТГ), поливинилхлорида (ПВХ), сополимера стирол/ α -метилстирол (С/МС), ненасыщенного полиэфира (НП) и древесины.

25

30

35

40

45

50