

(19)



(10) **LT 5227 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5227**

(51) Int. Cl.⁷: **C09K 11/04**
C09J 4/00
C08K 3/36

(21) Paraiškos numeris: **2004 059**

(22) Paraiškos padavimo data: **2004 06 28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2005 01 25**

(45) Patent paskelbimo data: **2005 06 27**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/EP03/13058**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2003 11 21**

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2004 06 28**

(30) Prioritetas: **10302416.6, 2003 01 21, DE**

(72) Išradėjas:

Michael BLUMENSCHNIG, DE
Carlo SCHUETZ, DE
Xenia DANN, DE
Roland SAETTLER, DE

(73) Patent savininkas:

Roehm GmbH & Co.KG, Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, DE

(74) Patentinis patikėtinis:

Rita LAURINAVIČIŪTĖ, UAB „Metida“, Gedimino pr. 45-6, LT-01109 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Matiniai polimeriniai klijai

(57) Referatas:

Matinto PMMA suklijavimas įprastais polimeriniais klijais sąlygoja labai blizgančias suklijavimo siūles, kadangi sukietėję polimeriniai klijai turi blizgų paviršių. Yra akcentuojamos būtent sujungimo ribos, kurių vartotojas suklijuotuose produktuose nemato. Klijai turėtų būti po suklijavimo matinami. Klijų pagrindą sudaro polimeriniai klijai, dažniausiai (met)akrilato pagrindu. Į polimerinius klijus dedama dviejų skirtingų rūšių silicio rūgšties dispersinių miltelių pavidalu, o būtent, silicio rūgšties miltelių, kurių dalelių dydis yra nuo 1 μm iki 10 μm (matinimo medžiaga) ir silicio rūgšties miltelių, kurių dalelių dydis yra nuo 10 μm iki 200 μm (struktūros formavimo elementas).

Išradimo aprašymas

Dėl estetinių dizaino bei apšvietimo techninių priežasčių dažnai pasirenkami ne skaidraus stiklo baldų bei pastatų langai, o matinio stiklo paviršiai. Matinis stiklas gaminamas veikiant smėlio srove, ėsdinimu arba užklijuojant matinę foliją.

Taip pat ir permatomi plastikai gali būti matinami atitinkamu būdu. Kaip vienas iš pavyzdžių būtų matinis PMMA (polimetilmetakrilatas). PMMA gali būti matinamas taip pat kaip ir stiklas mechaninio arba cheminio apdorojimo būdu. Kitas metodas yra metilmetakrilato (MMA), esančio tarp matinių stiklo plokščių, polimerizavimas. PMMA forminės masės ekstruzijos metu, įdėjus šviesą skaidančių perlių, išgaunamas optiškai matinis efektas. Auštant lydiniai ir dėl to ant paviršiaus atsirandant raukšlėms, termiškai stabilūs šviesą atspindintys perlai sąlygoja matiškai struktūruotą paviršių.

Suklijuoti matinius gaminius, ypač gaminius iš PMMA, iki šiol buvo galima tik polimeriniais klijais.

Yra žinomi polimeriniai klijai polimetilmetakrilato bazės pagrindu ir standartiniai (žr. Pvz. EP548740 arba EP675184). Tuo pačiu kalbama, pvz., apie polimetilmetakrilato tirpinimą metilmetakrilate, taip vadinamame sirupe, kuris polimerizuojamas polimerinio iniciatoriaus dėka. Polimeriniu iniciatoriumi gali būti radikalinis sužadintojas, pavyzdžiui UV iniciatorius, oksidacinis-redukcinis iniciatorius arba termiškai ar šviesa aktyvuojamas radikalinis sužadintojas. Klijai gali būti, pavyzdžiui, tepami tarp klijuojamų dalių V formos išpjovoje, kur jie polimerizuojasi ir sudaro ypač tvirtą jungtį.

Taigi, standartiškai analizuojamos daugiakomponenčių klijų sistemos (pvz. ACRIFIX® 190, RÖHM GmbH & Co KG, D-64293 Darmstadt), kuriuose polimetilmetakrilato/metilmetakrilato sirupas būna atskirai pateikiamas nuo polimerinio iniciatoriaus, pavyzdžiui, aromatinio amino bei benzoilperoksido. Paruošimui abu komponentai sumaišomi kartu, dažniausiai degazuojami, kad galima būtų išvengti pūslelių susidarymo, ir galiausiai tepami tarp klijuojamų dalių, kur reaktyvus mišinys sukietėja iki tvirtos klijų jungties. Daugiakomponentėse klijų sistemose papildomai gali būti katalizuojančių

junginių, kaip metalo oksido ir/arba reakciją lėtinančių junginių, tokių kaip, pavyzdžiui, pieno rūgšties darinių, kurie derinyje su naudojamais polimeriniais iniciatoriais įtakoja polimerizacijos trukmę bei klijavimo jungties kokybę.

Tokio tipo polimeriniai klijai tinkami suklijavimui dalių, kurios, pvz., gali būti iš akrilnitril-butadien-stirolio (ABS), celiuliozės acetatbutirato (CAB), polistirolio (PS), polikarbonato (PC), polivinilchlorido (PVC), stirol/ α -stirol-kopolimero (S/MS), nesočiojo poliesterio (NP) arba medžio, tačiau ypač detalėms iš PMMA.

Matinių PMMA suklijavimas įprastais polimeriniais klijais duoda ypač blizgias klijavimo siūles, kadangi sukietėję polimeriniai klijai turi blizgų paviršių. Kaip tik akcentuojamos sujungimo vietos, kurių neturėtų pastebėti vartotojas.

Bandymai pagerinti optinį efektą yra aprašyti JP4300980. Į tokius klijus yra dedamos silicio dalelės, mažesnės negu 100 nm diametro tam, kad sukietėjusiems klijams suteikti matinį vaizdą.

Išradimo uždavinys pateikti prie substrato pritaikytus klijus matinių gaminių klijavimui.

Šis uždavinys sprendžiamas išradimuose su nepriklausomų apibrėžčių požymiais. Pranašesni išradimų patobulinimai pateikiami apibrėžtimis.

Remiantis išradimu, yra gaminami klijai, kurie sukietėję yra prie klijuojamų matinių gaminių matiškumo prisitaikančio matinio paviršiaus.

Klijų pagrindą sudaro polimeriniai klijai, dažniausia klijai, kurių pagrindą sudaro (met)akrilatas. Tokio tipo klijai ypatingai gerai klijuoja termoplastines medžiagas.

Į polimerinius klijus dedamos dviejų skirtingų rūšių silicio rūgštys dispersinių miltelių pavidalu.

Pirmiausia dedama silicio rūgšties, kurios vidutinis dalelių dydis yra nuo 1 μm iki 10 μm , dažniausiai tarp 4 ir 6 arba 7 μm ; įmanoma ir nuo 1 iki 8 arba 9 μm . Ši silicio rūgštis veikia kaip matinanti medžiaga, t.y. ji sumažina sukietėjusių klijų paviršiaus blizgesį. Jeigu pasirenkamos žymiai mažesnės, negu 1 μm dydžio dalelės, tai norimas matinis efektas nepasiekiamas. Paviršius atrodo lygus ir blizgus. Be to, klijų sirupas stipriai sutirštėja dėl didelės silicio rūgšties miltelių, kurių dalelės yra mažesnės nei 1 μm , dispersijos, o tai apsunkina paruošimą.

Vien tik matinančios medžiagos nepakanka, kad būtų pasiektas matinio paviršiaus efektas. Vien tik nuo matinančios medžiagos suketėjusių klijų paviršius atrodo blausiai.

Matinis paviršius visada yra grublėtas. Todėl yra dedama antra silicio rūgštis, kurios vidutinis dalelių dydis yra didesnis nei 10 μm iki maždaug 200 μm . Silicio rūgštis veikia kaip struktūros formavimo elementas.

Kai tik į klįjus dedamas struktūros formavimo elementas, iškart gaunamas norimas matinis efektas. Suketėjusių klijų paviršius tada atrodo struktūriškai glotniai užbaigtas.

Struktūros formavimo elemento dalelių dydis sąlygoja suketėjusių klijų paviršiaus gruoblėtumą. Šis gali būti pritaikytas prie suklijuojamų plastiko dalių.

Jeigu norima suklijuoti plastiko plokštes, kurios gaunamos liejimo ant išsėdinto stiklo būdu ir dėl to turi nežymiai grublėtą matinį paviršių, tai dažniausiai renkiasi struktūros formavimo elemento dalelės, kurios yra nuo 11 arba 12 iki 20 μm , ypačingai nuo 14 iki 18 μm dydžio.

Priešingai, jeigu klijuojamos plastiko plokštės, kurios pagamintos ekstruzijos būdu ir į kurias įdėti šviesą skaidantys perlai, kurie po ekstruzijos ir džiūvimo matomi paviršiuje, tokiu atveju struktūros formavimo elemento dalelės yra nuo 25 iki 100 μm dydžio, ypačingai nuo 40 iki 80 μm dydžio, pritaikytos prie šviesą skaidančių perlų sąlygoto paviršiaus gruoblėtumo. Grubiai galima laikyti taisykle, kad dalelių dydis turi atitikti maždaug dvigubą vidutinį paviršiaus gruoblėtumą.

Jeigu pasirenkamos per didelės, žymiai didesnės nei 200 μm dalelės, tada suketėjusių klijų paviršius jau nebeturi matinio efekto, o tiktai paprastą grublėtą.

Išradime aprašomi klįjai yra bespalviai, permatomi. Todėl jie pritaikyti klijuoti visas plokštes, nepriklausomai nuo jų spalvos. Klijų siūlės savo spalva optiškai prisitaiko prie fono, tai yra prie duotųjų klijuojamų plastiko plokščių.

Dėl dizaino priežasčių atitinkamų papildų dėka klįjams įmanoma suteikti spalvą.

Be to, silicio rūgštis yra inertiška, ji nesiplečia ir neputoja.

Gaminant klįjus, sumaišomi atskiri priedai bei kiti komponentai. Taip vadinamas klijų sirupas maišomas iki klampumo. Kita vertus, įmaišius silicio

rūgštis, jis taip pat būna tiksotropinis. Abu atvejai sąlygoja tai, kad sumaišant komponentus maišymo aparatu, įsuktos oro pūslelės gali lengvai išnykti. Oro pūslelės klijų tirpale turėtų būti vėl pašalinamos prieš klijų sumaišymą, kitu atveju klijavimo siūlių paviršiuje būtų matomos netolygios klijų struktūros su tuštumomis bei pūslėmis. Tai pakenktų tiek estetinei išvaizdai, o taip pat ir klijų tvirtumui. Todėl dažniausia į klijus įdedamas priešputis ir sumaišomas su sirupu. Tai padeda susidariusioms pūslelėms pakankamai greitai pakilti į klijų sirupo paviršių ir tenai susprogti. Tam tikrą laiką pastovėjusiame klijų sirupe nebūna jokių pūslelių.

Priešpučiai dažnai dedami į tirpių medžiagų turinčias lako sistemas. Jų pagrindą paprastai sudaro putas naikinantys polimerai ir polisiloksanai. Tačiau geriau tam tinkami kopolimerai iš alkilvinileterių su poliniais alkilvinileterio dariniais, kaip jie apibrėžiami EP0379166. Remiantis išradimu, polimeriniams klijams dažniausiai panaudojami diizobutylketone (93 masės %) bei Stoddard'o tirpiklyje (4 masės %) ištirpinti putas naikinantys polimerai, kur naudojamo Stoddard'o tirpiklio Nota P su mažesne nei 0,1 % benzolo mase. Pritaikytas standartinis tokio pobūdžio priešputis, kuriam teikiama pirmenybė, - tai priešputis BYK 060N, platinamas įmonės BYK-CHEMIE GmbH, Wesel, Vokietija. Šio priešpučio įdedama nuo 0,3 iki 1 % masės. Dažniausiai įdedama nuo 0,8 iki 1 masės %.

Priešpučio įdėjimas sąlygoja tai, kad maišymo metu atsiradusios pūslelės greitai keliauja į sirupo paviršių ir tenai sprogsta.

Pasitvirtino tai, kad į matinimo medžiagą įdedama pirogeninės silicio rūgštis. Nusodinta silicio rūgštis, kaip matinimo medžiaga, priduoja gelsvą atspalvį. Kaip struktūros formavimo elemento gali būti įdedama tiek nusodintos silicio rūgštis, tiek ir pirogeninės silicio rūgštis. Jeigu kaip struktūros formavimo elemento įdedama nusodintos silicio rūgštis, tai atsiranda lengvai gelsvas atspalvis, tačiau jis toks lengvas, kad tokį jį galima toleruoti.

Neigiamą poveikį taip pat turi ir visos papildomai apdorotos silicio rūgštys. Ant paviršiaus užtepti vaškai klijus, jiems kietėjant, nudažo geltonai.

Norint polimerinius klijus kuo labiau pritaikyti prie klijuotinos medžiagos paviršiaus struktūros, gali būti panaudojama mažiausiai dvejų struktūros formavimo elementų su skirtingais dalelių dydžiais kombinacija.

Kaip paaiškėjo yra pravartu, kai polimeriniuose klijuose 1-10 masės % sudaro matinimo medžiaga ir 1-10 masės % - struktūros formavimo elementas, kur matinimo medžiaga ir struktūros formavimo elementas kartu sudaro mažiau, nei 11% polimerinių klijų masės. Aukščiau nurodytos ribos klijų sirupas dažniausiai būna per klampus. Žemiau nurodytos ribos matinis efektas būna paprastai per silpnas. Dažniausiai įdedama nuo 1 iki 5 masės % tiek matinimo medžiagos, tiek ir struktūros formavimo elemento. Kaip idealus variantas pasirodė 3% abiejų medžiagų, skaičiuojant nuo visos masės.

Polimeriniai klijai ypatingai panaudojami sudarant klijų jungti mažiausiai ant matinio bei dar kito objekto. Jie tinka dalių suklijavimui, kurios susideda iš akrilnitril-butadien-stirolio (ABS), celiuliozės acetatbutirato (CAB), polistirolio (PS), polikarbonato (PC), polietilentereftalatglikolio (PETG), polivinilchlorido (PVC), stirol/ α -stirol-kopolimero (S/MS), nesočiojo poliesterio (NP) arba medžio, tačiau ypač gaminiami iš PMMA.

Toliau išradimas išsamiau aiškinamas, remiantis įgyvendinimo pavyzdžiais.

1. Įgyvendinimo pavyzdys

Kaip pirmas įgyvendinimo pavyzdys yra klijai PMMA plokštėms, kurios pagamintos liejimo ant išsėdinto stiklo būdu ir visgi turi matinį, nors ir nedidelio šiurkštumo paviršių. Žemiau pateikta receptūra buvo panaudota klijams. Procentiniai duomenys remiasi atitinkamai masės %.

52,19%	metilmetakrilatas (skystas monomeras)
22,4%	polimetilmetakrilatas
0,01%	stabilizatorius (4-metil-2,6-di-tert-butilfenolis)
0,3%	katalizatorius (N,N-bis(2-hidroksipropyl)-p-toluidin-dipropoksi-p-toluidinas)
3%	rišiklis (tetraetilenglikoldimetakrilatas)
0,2%	stabilizatorius (2-etilenheksiltioglikoliatas)
0,1%	apsauga nuo šviesos, absorbuojanti UV spindulius (2-hidroksi-4-metoksibenzofenonas)

15%	skiediklis (metilmetakrilatas, skystas monomeras) tinkamo klampumo sureguliuvimui
3%	matinimo medžiaga (pirogeninė silicio rūgštis su vidutiniškai 6-7 μ m dydžio dalelėmis)
3%	struktūros formavimo elementas (nusodinta silicio rūgštis su vidutiniškai 14-18 μ m dydžio dalelėmis)
0,8%	priešputis (polisiloksano pagrindu)

Rišiklis padeda surišti polimerines grandines. Stabilizatorius slopina polimerizaciją tiek, kad molekulinis svoris išlieka ties vidutine riba. Apsauga nuo šviesos absorbuoja UV spindulius ir sąlygoja šiek tiek geresnį paviršiaus sukietėjimą.

Stabilizatorius užkerta kelią priešlaikinei polimerizacijai. Ši turi vykti tiksliai paruošimo momentu. Be to, prieš paruošiant klijų sirupą, įdedama tinkamo katalizatoriaus arba kietintojo maždaug 3 - 6%, dažniausiai 3% ir maišoma su juo, kol nebesimato jokių dryžių. Įprastinis katalizatorius yra 5% dibenzoilperoksido tirpalas diizobutilftalate.

Pradžioje medžiagos gali būti tiesiog kartu sveriamos inde ir galiausiai sumaišomos. Silicio rūgšties miltelių dispergavimui reikalingas dispergatorius, pavyzdžiui, su tirpinimo disku, kuris viršuje ir apačioje turi dantukus. Pradžioje medžiagos maišomos 5-10 minučių maždaug 22°C, esant 6-8000 apsisukimams per minutę.

Įdėjus katalizatorių, sukietėjimo arba polimerizacijos laikas sudaro maždaug nuo 50 iki 55 minučių. VICAT minkštėjimo temperatūra siekia 78°C arba 95°C, kur klijai po išdžiūvimo 5 valandas laikomi 80°C temperatūroje. Likusių monomerų kiekis po laikymo temperatūroje sudaro 3,9% arba 0,5%.

Taip vadinamas šiurkštus PMMA plokščių suklijavimas turi labai tvirtą klijavimo siūlę. Apkrovimo teste nelūžta klijavimo siūlė, o lūžta suklijuotos plastmasinės plokštės (lūžta pati medžiaga).

Tarp dviejų PMMA plokščių 1,2 mm storumo klijų sluoksnio išmatuotos tempimo šlyties jėgos, remiantis DIN 53283, dydis buvo 40Mpa, taigi žymiai didesnis, nei paprastai reikalaujama - 15 Mpa dydžio.

Šio įgyvendinimo pavyzdžio matintų PMMA plokščių matavimo nustatymui, blizgesio matavimas pagal DIN 67530 davė 0,3 dydį 20° kampų. Sukietėjusių klijų šis dydis buvo 0,2. Klijų be matavimo medžiagos bei struktūros formavimo elemento priedų blizgesio dydis yra 52. Taigi buvo pasiektas ryškus prisitaikymas prie suklijuotų PMMA plokščių blizgesio.

Šio įgyvendinimo pavyzdžio matintų PMMA plokščių paviršių šiurkštumo nustatymui pagal DIN 4768, buvo išmatuotas vidutinis šiurkštumo gylis apytikriai $13 \mu\text{m}$. Klijams sukietėjus, dydis buvo apytikriai $8 \mu\text{m}$. Klijų be matavimo medžiagos bei struktūros formavimo elemento priedų šiurkštumo gylis yra $0,15 \mu\text{m}$. Taip pat ir šiuo požiūriu buvo pasiektas ryškus prisitaikymas prie suklijuotų PMMA plokščių savybių.

Pavaizduoti kokybiniai matavimai leidžia optimaliai pritaikyti klijų sudėtį prie klijuojamos medžiagos.

2. Įgyvendinimo pavyzdys

Antrajame įgyvendinimo pavyzdyje aprašomi klijai PMMA plokštėms, kurios gaminamos ekstruzijos būdu ir į jas dedami šviesą skaidantys perlai. Tokio pobūdžio plokštės turi šiurkštesnį paviršių.

Klijų receptūra atitinka receptūrą, aprašytą pirmame įgyvendinimo pavyzdyje, išskyrus tai, kad kaip struktūros formavimo elementas naudojama nusodinta silicio rūgštis, kurios vidutinis dalelės dydis yra $70 - 100 \mu\text{m}$.

Įdėjus katalizatorių, sukietėjimo ir polimerizacijos laikas užima 45 minutes. VICAT minkstėjimo temperatūra siekia 77 arba 97°C , kur klijai po sukietėjimo laikomi 5 valandas 80°C temperatūroje. Likusių monomerų kiekis po laikymo temperatūroje siekia 4,8% arba 0,7%.

Taip vadinamas šiurkštus PMMA plokščių suklijavimas taip pat turi labai tvirtą klijavimo siūlę. Apkrovimo teste vėlgi nelūžta klijavimo siūlė, tačiau lūžta suklijuotos plastmasinės plokštės (lūžta pati medžiaga).

Tempimo šlyties jėgos, remiantis DIN 53283, 1,2 mm storumo klijų sluoksnyje tarp dviejų PMMA plokščių dydis buvo 37Mpa, taigi vis dar žymiai didesnė nei paprastai reikalaujama - 15 Mpa dydžio.

Šio įgyvendinimo pavyzdžio matintų PMMA plokščių ~~matinimo~~ nustatymui, blizgesio matavimas pagal DIN 67530 davė 1 blizgesio dydį 20° kampui. Sukietėjusių klijų dydis buvo 0,6. Klijų be matinimo medžiagos bei struktūros formavimo elemento priedų blizgesio dydis yra 52. Tačiau, buvo pasiektas ryškus prisitaikymas prie suklijuotų PMMA plokščių blizgesio.

Šio įgyvendinimo pavyzdžio matintų PMMA plokščių paviršių šiurkštumo nustatymui pagal DIN 4768 buvo išmatuotas vidutinis šiurkštumo gylis apytikriai $23 \mu\text{m}$. Klijams sukietėjus, dydis buvo apytikriai $24 \mu\text{m}$. Taip pat ir šiuo požiūriu buvo pasiektas ryškus prisitaikymas prie suklijuotų PMMA plokščių savybių.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Polimeriniai klijai, besiskiriantys tuo, kad turi tokius priedus:
 - a) silicio rūgšties miltelių, kurių vidutinis dalelės dydis yra nuo $1\mu\text{m}$ iki $10\mu\text{m}$ (matinimo medžiaga);
 - b) silicio rūgšties miltelių, kurių vidutinis dalelės dydis yra didesnis, nei $10\mu\text{m}$ iki $200\mu\text{m}$ (struktūros formavimo elementas).
2. Polimeriniai klijai pagal ankstesnį punktą, besiskiriantys dar ir priešpučio priedu.
3. Polimeriniai klijai pagal vieną iš ankstesnių punktų, besiskiriantys tuo, kad matinimo medžiaga yra pirogeninė silicio rūgštis.
4. Polimeriniai klijai pagal vieną iš ankstesnių punktų, besiskiriantys mažiausiai dviem struktūros formavimo elementais su skirtingų dydžių dalelėmis.
5. Polimeriniai klijai pagal vieną iš ankstesnių punktų, besiskiriantys tuo, kad polimeriniuose klijuose yra:
 - 1-10 masės % matinimo medžiagos ir
 - 1-10 masės % struktūros formavimo elementokur matinimo medžiaga ir struktūros formavimo elementas abu kartu sudaro mažiau nei 11% polimerinių klijų masės.
6. Polimeriniai klijai pagal vieną iš ankstesnių punktų, besiskiriantys tuo, kad turi dažančios medžiagos priedo.
7. Polimerinių klijų pagal bet kurį iš 1 – 6 punktų panaudojimas klijavimo jungties sudarymui iš mažiausiai vienos matinės dalies ir vienos kitokios dalies.

8. Panaudojimas pagal 7 punktą, kuriame matinė dalis yra parinkta iš akrilnitril-butadien-stirolio (ABS), celiuliozės acetatbutirato (CAB), polistirolio (PS), polikarbonato (PC), polietilentereftalatglikolio (PETG), polivinilchlorido (PVC), stirolio/ α – stiol-kopolimero (S/MS), nesočiojo poliesterio (NP) arba medžio.