



(51) МПК

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 18/3846 (2025.08); C08G 18/48 (2025.08); C08G 18/4833 (2025.08); C08G 18/66 (2025.08); C08G 18/73 (2025.08); C08G 18/7657 (2025.08)

(21)(22) Заявка: 2024132331, 28.10.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.10.2024

Дата регистрации:
29.12.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.10.2024

(45) Опубликовано: 29.12.2025 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

105005, Москва, вн.тер.г. Муниципальный
округ Басманный, ул. 2-я Бауманская, 5, стр.
1, ФГБОУ ВО МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Амелина Ксения Евгеньевна

(72) Автор(ы):

Токтонов Алексей Валерьевич (RU),
Краснова Анна Дмитриевна (RU),
Павлов Александр Александрович (RU),
Меликянц Давид Георгиевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
технический университет имени Н.Э.
Баумана (национальный исследовательский
университет)" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

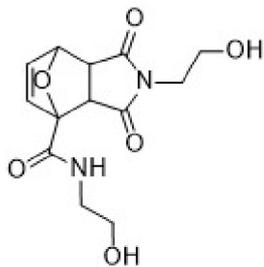
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 10202484 B2, 12.02.2019. CN
108440735 A, 24.08.2018. RU 2796931 C1,
29.05.2023. EP 2804887 A1, 26.11.2014. ELIAN
TROVATTI, ANTONIO GILBERTO
FERREIRA, ANTONIO JOSE FELIX
CARVALHO, ALESSANDRO GANDINI "ONE-
POT SYNTHESIS OF COPOLYMERS
THROUGH THE APPLICATION OF THE
THERMALLY REVERSIBLE FURAN/
MALEIMIDE DIELS-ALDER REACTION. 2.
PREPARATION OF (см. прод.)

(54) Термолабильные полиуретановые композиции с динамическими ковалентными связями

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к композиции термолабильных полиуретанов (ТПУ) шитой структуры с динамическими ковалентными связями, используемой в качестве терморезистивных клеев-расплавов, герметиков, а также защитных покрытий. Указанная композиция содержит шитые олигодиизоцианаты, полученные из 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) или из 4,4'-метиленидифенилизоцианата (МДИ) или их смеси, и высоко- или низкомолекулярного диола, представляющих собой полиэтиленгликоль (ПЭГ)

и этиленгликоль (ЭГ) или их смеси, с терморезистивным фуран-малеимидным аддуктом Дильса-Альдера с электроноакцепторной функциональной группой формулы:



и сшивающий агент в присутствии катализатора полимеризации. Содержание сшивающего агента и аддукта в композиции составляет до 23 мас.%. Полученная композиция обладает повышенными прочностью и температурным диапазоном эксплуатации конечного изделия при сохранении динамических свойств и других эксплуатационных характеристик. 1 ил., 2 табл., 8 пр.

(56) (продолжение):

POLYESTER-POLYURETHANE COPOLYMERS", POLYMER BULLETIN, 2024, 81, 15617-16-5632. ELENA O. PLATONOVA, EVGENY VLASOV, ALEXANDER A. PAVLOV, ALEXEY KIREYNOV, VLADIMIR A. NELYUB, ALEXANDER V. POLEZHAEV "SELF-HEALING POLYURETHANE BASED ON A DIFURANIC MONOMER FROM BIORENEWABLE SOURCE", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2019, 1-8.

R U 2 8 5 4 3 1 4 C 1

R U 2 8 5 4 3 1 4 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08G 18/3846 (2025.08); *C08G 18/48* (2025.08); *C08G 18/4833* (2025.08); *C08G 18/66* (2025.08); *C08G 18/73* (2025.08); *C08G 18/7657* (2025.08)

(21)(22) Application: **2024132331, 28.10.2024**(24) Effective date for property rights:
28.10.2024Registration date:
29.12.2025

Priority:

(22) Date of filing: **28.10.2024**(45) Date of publication: **29.12.2025** Bull. № 1

Mail address:

105005, Moskva, vn.ter.g. Munitsipalnyj okrug
Basmannyj, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,
FGBOU VO MGTU im. N.E. Baumana, Amelina
Kseniya Evgenevna

(72) Inventor(s):

**Toktonov Aleksei Valerevich (RU),
Krasnova Anna Dmitrievna (RU),
Pavlov Aleksandr Aleksandrovich (RU),
Melikiants David Georgievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

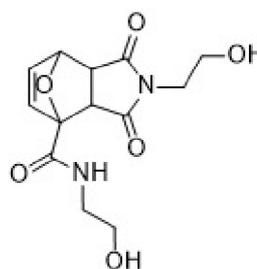
**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Moskovskii gosudarstvennyi
tehnicheskii universitet imeni N.E. Baumana
(natsionalnyi issledovatel'skii universitet)»
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)**

(54) **THERMOLABILE POLYURETHANE COMPOSITIONS WITH DYNAMIC COVALENT BONDS**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: present invention relates to a composition of thermolabile polyurethanes (TPU) of crosslinked structure with dynamic covalent bonds, used as thermosetting hot-melt adhesives, sealants, as well as protective coatings. The specified composition comprises crosslinked oligodiisocyanates obtained from 1,6-hexamethylenediisocyanate (HMDI) or from 4,4'-methylenediphenylisocyanate (MDI) or their mixture, and high- or low-molecular-weight diol, which are polyethylene glycol (PEG) and ethylene glycol (EG) or their mixtures, with a thermoreactive furan-maleimide Diels-Alder adduct with an electron-acceptor functional group of the formula:



and a crosslinking agent in the presence of a polymerisation catalyst. The content of the crosslinking agent and the adduct in the composition is up to 23 mas.%.

EFFECT: increased strength and temperature range of operation of the final product while maintaining dynamic properties and other performance characteristics.

1 cl, 1 dwg, 2 tbl, 8 ex

Область техники.

Изобретение относится к области высокомолекулярных соединений, а именно к термолабильным полиуретанам (ТПУ) для использования в качестве термореактивных клеев-расплавов, герметиков, а также защитных покрытий.

5 Уровень техники.

Известно, что макроцепи сшитых ТПУ характеризуются как сегментированные сополимеры, где чередуются «твердые» и «мягкие» блоки (сегменты): $-(D-P[(DC)_x-(DA\text{аддукт})_y]_k-)_n$, где P - остаток от полиола, который может быть получен на основе простого или сложного эфира, а также других гетеро- и карбоцепных полимеров, D -
 10 остаток от диизоцианата, C - остаток от низкомолекулярного диола (удлинителя цепи), «Аддукт» - в описываемом здесь случае фуран-малеимидный аддукт.

Блоки $(CD)_x$, $(DA\text{аддукт})_y$, $(DP)_n$ имеют разную подвижность, поэтому проявляется разная жесткость и прочность полимерных цепей, разная способность к
 15 самовосстановлению свойств полимерной матрицы. Мягкие сегменты аморфны и контролируют низкотемпературные характеристики полимера (например, текучесть, адгезию), тогда как твердые сегменты являются полукристаллическими или кристаллическими и контролируют такие свойства, как твердость и прочность на разрыв.

Перспективным направлением улучшения механических и теплофизических свойств
 20 ТПУ является сетчатые структуры полимерной основы за счет введения в состав форполимеров фурановых и малеимидных гетероциклов, образующих между собой термолабильные (динамические) ковалентные связи [Gandhini A. The furan/maleimide Diels-Alder reaction: A versatile click-unclick tool in macromolecular synthesis. Progress in
 25 Polymer Science.2013; 38:1-29. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.002].

Основным признаком описываемых здесь ТПУ является то, что в сетчатых полимерных композициях присутствуют термолабильные химические связи, которые образуются в результате реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера (ДА) между парой диен-диенофил (в данном случае это производные фурана и малеимида).

Известны твердые или полутвердые композиции ТПУ с ДА-аддуктами,
 30 использующиеся в качестве реактивных клеев-расплавов, когда полимерная композиция состоит из многофункциональных форполимеров с фурановыми и малеимидными гетероциклами (причем, они, как правило, расположены на концах макромолекул), которая легко наносится в объеме из расплава, а после нанесения на подложку
 35 композиция подвергается полимеризации при комнатной температуре, в результате чего образуются сшитые прочные соединения [патенты США US 6403753 B1 Method of making thermally removable polyurethanes (Опубл. 2002-06-11), US 8734939 B2 Thermally reversible hot melt adhesive composition containing multifunctional diene and dienophile (Опубл. 2014-05-27)].

Недостатком таких термолабильных ТПУ является относительно долгое время
 40 отверждения (до 1 недели, если речь идет о невысоких температурах отверждения, близких или ниже комнатной) и относительно невысокие силы когезии, демонстрируемые клеевыми составами на этапе отверждения.

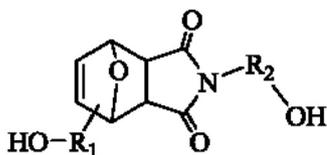
Большая часть динамических полимерных материалов, полученных на основе ПУ
 45 композиций с ДА-аддуктами в основной цепи, функционирует при 40-60°C для прямой реакции и 100-120°C - для обратной реакции ДА аддуктов (гДА).

ТПУ с термически обратимыми ковалентными связями (гДА) являются предпочтительными из-за их простоты нанесения, как правило из-за низкой вязкости

расплава, высокой первоначальной прочности в сыром виде (без отверждения), процесса отверждения при температуре окружающей среды и универсальной адгезии/долговечности при отверждении. Такие сшитые ТПУ с ДА-аддуктами полезны тем, что, обладая при пониженных температурах свойствами реактопластов, такими как механическая прочность, при повышенных температурах могут проявлять текучесть и другие свойства, присущие термопластам.

Однако, температура "расшивки" (- гДА) в ТПУ как правило составляет 100-120°C, что существенно ограничивает их применимость в условиях интенсивной или экстремальной эксплуатации.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению материала (композиции) является решение, описанное в патенте США US 10202484 B2 Shape-memory-self-healing polymers (SMSHPS) (Опублик. 2019-02-12). В прототипе рассмотрены композиции (материал) сетчатых ТПУ на основе различных олигомеров за счет введения в основную цепь гидроксилированного ДА-аддукта с последующей конденсацией с диизоцианатом и сшивающим агентом (триэтаноломином). Принципиальным моментом было то, что аддукт содержал электрон одonorные заместители (аддукт с электронодонорным заместителем, где R₁ и R₂ = линейные, разветвленные, циклические (-CH₂-)₁₋₂₀, чередующиеся иногда с -O-, -C(O)- и -C(O) O-группами).



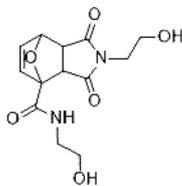
Недостатками данных композиций сетчатых ТПУ можно признать недостаточную прочность и температурный диапазон эксплуатации конечного изделия (адгезива композита, полимерного покрытия). Известно, что использование как многофункциональных олигомеров с фурановыми и малеимидными гетероциклами, так и «объединенного» типа, когда многофункциональный олигомер содержит в цепи ДА-аддукты с реакционноспособными «донорными» группами, не обеспечивает достаточную прочность полимерного адгезива (или композита, полимерного покрытия), а также его химической стабильности при температурах выше 120°C.

Раскрытие изобретения.

Техническим результатом предлагаемого изобретения являются сшитые ТПУ композиции с термореактивными ДА-аддуктами с повышенной прочностью и температурным диапазоном эксплуатации конечного изделия (адгезива композита, полимерного покрытия), получаемые введением электроноакцепторной группы в фурановые компоненты при сохранении их динамических свойств и других эксплуатационных характеристик. Эти сшитые ТПУ являются более полидисперсными полимерами, в которых блоки твердых и мягких сегментов в большей степени нерегулярны, и по своей структуре полученные ТПУ являются более аморфными. Благодаря этому, конечный продукт является наиболее подходящим в применении в качестве термореактивного адгезива.

Для достижения технического результата предлагается композиция термолабильных полиуретанов (ТПУ) сшитой структуры с динамическими ковалентными связями для использования в качестве термореактивных клеев-расплавов, герметиков, а также защитных покрытий, содержащая сшитые олигодиизоцианаты (R¹), полученные из 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) или из 4,4'-метиленидифенилизоцианата (МДИ) или

их смеси, и высоко- или низко-молекулярного диола (R^2), представляющих собой полиэтиленгликоль (ПЭГ) и этиленгликоль (ЭГ)) или их смеси, с терморреактивным фуран-малеимидным аддуктом Дильса-Альдера (ДА-) с электроноакцепторной функциональной группой формулы:



Сшивающий агент (R^3) представляет собой триэтаноламин (ТЭА), глицерин, пентаэритрит, диглицерин, в присутствии катализатора полимеризации дибутилдилаурата олова (II) (ДБОДЛ); при этом содержание сшивающего агента и аддукта в композиции составляет до 23 мас. %.

Мягкие сегменты аморфны и контролируют низкотемпературные характеристики полимера, тогда как твердые сегменты являются полукристаллическими или кристаллическими и контролируют такие свойства, как твердость и прочность на разрыв. Олигодиизоцианаты, полученные из 1,6-гексаметилендиизоцианата (в меньшей степени из 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата) и алифатического диола, выполняют роль мягких сегментов сшитых композиций.

Композиция содержит фуран-малеимидные фрагменты (термочувствительные аддукты Дильса-Альдера с электроноакцепторной функциональной группой, а именно с пептидной связью). Только в сочетании с аддуктами Дильса-Альдера сшитые полиуретановые композиции обладают свойствами термолабильности (иначе приобретают свойство текучести при повышенных температурах).

Благодаря своей термопластичной природе и низкой вязкости расплава при высоких температурах нанесения, данные клеи обладают технологическими свойствами, аналогичными свойствам влаготверждаемых полиуретанов. Адгезивные свойства и растяжимость клея, полученного на основе ТПУ с ДА-аддуктами, легко настраиваются с помощью преполимера и обеспечивают скорость отверждения, аналогичную скорости отверждения полиуретановых клеев. Также данные клеи обеспечивают универсальную адгезию к различным поверхностям, хорошую устойчивость к ползучести, повышенную термостойкость при нанесении, и могут быть использованы повторно.

В отличие от типов полимерных материалов в прототипном изобретении в патенте США 10202484 В2 предлагаемые термолабильные полимерные материалы обладают повышенной термостойкостью, поскольку благодаря использованию акцепторных заместителей при фурановом кольце температура гДА образующихся ДА аддуктов и полимеров из них повышается выше 120°C (согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)).

На фиг. 1 представлены графики термогравиметрического анализа (ТГА) образцов различных композиций ТПУ на основе ГМДИ и ЭГ (кривые ТПУ-1, ТПУ-2, ТПУ-3) в инертной среде аргона с указанием температуры при 10%-ной потери массы ($T_{10\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)) в сравнении с линейным алифатическим полиуретаном (ПУ) также на основе ГМДИ и ЭГ.

Осуществление изобретения

Температуру обработки для придания полимерной композиции свойств термопласта можно «настроить» путем введения в состав основной цепи различных преполимеров, содержащие полиэфирные, алифатические и ароматические блоки исходных мономеров.

Термолабильный ДА-аддукт расположен между двух общих связующих полимерных структур, образующихся во время полимеризации, молекулярная масса которых может варьироваться до 4-5 тыс. (согласно данным экспериментов по получению линейных термически-обратимых полиуретанов в тех же условиях). Опционально ассортимент мономеров может быть значительно расширен, так как в реакцию Дильса-Альдера при получении исходных термолабильных ДА-аддуктов, могут вступать различные гидроксильированные мономеры, содержащие другие электроноакцепторные группы (например, сложноэфирные, карбаматные, амидинные).

В таблице 1 представлен ^1H ЯМР-спектр ДА-аддукта (бесцветное кристаллическое вещество) с электроноакцепторной (амидной) группой (растворитель ДМСО- d_6).

Таблица 1.

| Группа ^1H фрагмента фурана | Хим. сдвиг, м.д.* | | | | | | | | | |
|---|-------------------|-----------|-----------|-----------|----|----|----|------|------|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |
| | 6,60 (s.) | 6,63 (s.) | 5,25 (s.) | 3,25-3,32 | | | | 7,6 | 4,72 | |
| Группа ^1H фрагмента малеимида | 1' | 2' | 3' | 4' | 5' | 6' | 7' | | | |
| | 3,38 (s.) | 3,41 (s.) | 3,08-3,22 | | | | | 4,55 | | |

Примечание: * - все значения химического сдвига, если не указано иное, представляют собой центры мультиплетов.

В качестве сшивающего агента (R^3) использовали триэтаноламин (ТЭА), который перед этим очищали по стандартной методике. Вместо ТЭА может быть использован глицерин, пентаэритрит, диглицерин (или его смесь изомеров). В качестве катализатора полимеризации использовали дибутилдилаурат олова (II) (ДБОДЛ) в количестве 0,3-0,5 мас. %.

Реакцию полиприсоединения и сшивку полимерной композиции проводят до высокой степени конверсии мономеров и при температурах, равных или выше температуры стеклования T_g полимера, пока достигается достаточная степень полимеризации, и материал фактически представляет собой сетчатую матрицу с необходимой структурной целостностью, чтобы обладать комплексом свойств для конечного изделия.

Принципиальные физико-механические и термические свойства полученных новых сетчатых ТПУ с фуран-малеимидным аддуктом (ДА-аддуктом), приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Состав (в масс. %) полученных ТПУ с ДА-аддуктами и их свойства при испытании.

| Номер образца ТПУ | R^1 от | | R^2 от | | Аддукт | R^3 от ТЭА | Коэффициент сшивания* | $T_{гДА}$, °С |
|-------------------|----------|------|----------|-----|--------|--------------|-----------------------|----------------|
| | ГМДИ | МДИ | ПЭГ 400 | ЭГ | | | | |
| ТПУ-1 | 66,9 | - | - | 9,8 | 18,6 | 4,7 | 0,05 | 129,6 |
| ТПУ-2 | 56,1 | - | - | 4,2 | 19,7 | 20,0 | 0,20 | 130,1 |
| ТПУ-3 | 57,0 | - | - | 9,4 | 22,4 | 11,2 | 0,11 | 132,5 |
| ТПУ-6 | - | 50,2 | 20,1 | - | 22,3 | 7,4 | 0,07 | 145,2 |
| ТПУ-7 | - | 51,3 | 25,2 | - | 14,0 | 9,5 | 0,10 | 143,7 |
| ТПУ-8 | - | 63,2 | - | 3,5 | 16,6 | 16,7 | 0,17 | 145,8 |

Примечание: * - коэффициент сшивания = доля сшивателя в смеси по массе · 100%

Предлагаемые композиции (Таблица 2) могут содержать до 23 мас. % сшивателя и

аддукта, но высокое их содержание (больше 30 мас. %) негативно сказывается на температуре стеклования T_g , которая должна оставаться достаточно низкой, чтобы обеспечивать подвижность макромолекул в условиях образования пространственной сетки.

5 На фиг. 1 представлены графики результатов ТГА в инертной среде аргона для образцов композиций некоторых алифатических ТПУ (ТПУ-1, ТПУ-2, ТПУ-3), полученных на основе ГМДИ и ЭГ (см. таблицу 1) в сравнении с линейным алифатическим ПУ, полученным из тех же структурообразующих диизоцианата и диола.

10 Проведенные исследования показали, что композиции ТПУ, содержащие в своем составе фуран-малеимидные аддукты, в среде аргона обладают большей термической устойчивостью, чем алифатические полиуретаны сходного химического строения основных полимерных цепей, а именно: $T_{ГДА}$ всех образцов ТПУ оказалась значимо выше 120°C (см. правый столбец таблицы 2), а $T_{10\%}$ в сравнении с линейным ПУ

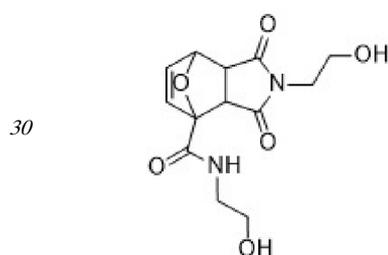
15 составили существенно более высокие значения: 254°C (ТПУ-1), 258°C (ТПУ-2), 264°C (ТПУ-3) в сравнении со 160°C (линейный ПУ).

(57) Формула изобретения

Композиции термолабильных полиуретанов (ТПУ) сшитой структуры с динамическими ковалентными связями для использования в качестве термореактивных

20 клеев-расплавов, герметиков, а также защитных покрытий, содержащие сшитые олигодиизоцианаты (R^1), полученные из 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) или из 4,4'-метилendifенилизотианата (МДИ) или их смеси, и высоко- или

25 низкомолекулярного диола (R^2), представляющих собой полиэтиленгликоль (ПЭГ) и этиленгликоль (ЭГ) или их смеси, с термореактивным фуран-малеимидным аддуктом Дильса-Альдера (ДА-) с электроноакцепторной функциональной группой формулы:



35 сшивающий агент (R^3) представляет собой триэтанолламин (ТЭА), глицерин, пентаэритрит, диглицерин, в присутствии катализатора полимеризации дибутилдилаурата олова (II) (ДБОДЛ); при этом содержание сшивающего агента и аддукта в композиции составляет до 23 мас. %.

40

45

