

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235689**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424921**

(22) Data zgłoszenia: **16.03.2018**

(51) Int.Cl.

**C09J 11/00 (2006.01)**

**C08K 9/04 (2006.01)**

**C08K 3/01 (2018.01)**

**C08K 3/34 (2006.01)**

(54)

**Modyfikowane kleje dyspersyjne o obniżonej wsiąkliwości**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**23.09.2019 BUP 20/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**05.10.2020 WUP 15/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ  
– INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ  
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**IZABELLA LEGOCKA, Warszawa, PL  
EWA WIERZBICKA, Warszawa, PL  
MICHAŁ KRZYŻEWSKI, Warszawa, PL  
MARTYNA BINKOWSKA, Bliżyn, PL  
GRAŻYNA JAWORSKA, Piaseczno, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Jolanta Rosińska**

**PL 235689 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są modyfikowane kleje dyspersyjne o obniżonej wsiąkliwości.

Modyfikowanie właściwości fizykochemicznych polimerów za pomocą nanonapełniaczy-modyfikatorów z grupy glinokrzemianów jest znane z literatury i najczęściej dotyczy montmorylonitu. Ostatnio coraz więcej uwagi poświęca się minerałom ilastym z grupy kaolinitu, ponieważ są one najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie i stanowią jeden z głównych składników skorupy ziemskiej. Minerale te mogą być z powodzeniem stosowane do produkcji organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych użytecznych w różnych gałęziach przemysłu oraz ochronie środowiska.

Natywne mineralne napełniacze wykazują silną tendencję do aglomeracji w matrycy polimerowej. Z tego powodu poddaje się je modyfikacji lub funkcjonalizacji, ewentualnie stosuje się polimery z grupami mogącymi oddziaływać z czystym napełniaczem.

Haloizyt wprowadzony do termoplastów i duroplastów poprawia ich właściwości mechaniczne, lecz zmiana ta nie jest znacząca. Wynika to ze złej dyspergowalności tego minerału w matrycy polimerowej, spowodowanej hydrofilowym charakterem jego powierzchni. Zastosowanie odpowiedniej fizykochemicznej modyfikacji haloizytu daje możliwość szerszego jego zastosowania jako napełniacza-modyfikatora matryc polimerowych.

Wodne kleje dyspersyjne są szeroko stosowane w przemyśle, szczególnie introligatorskim, ze względu na łatwość ich aplikacji, niską uciążliwość dla środowiska i zdrowia ludzi oraz niepalność. Podstawowym lepiszczem tych klejów jest zawieszina stałych cząstek polimerów w wodzie. Wielkość zawieszonych konglomeratów polimerów waha się w granicach 0,03–5  $\mu\text{m}$ . Ziarna polimeru otoczone są koloidem ochronnym zapobiegającym aglomeracji (zlepianiu się) tych cząstek. W wyniku polimeryzacji emulsyjnej otrzymuje się dyspersję polimerów o zawartości suchej masy w granicach 45–70%. Do produkcji tego typu klejów najczęściej stosuje się dyspersje homopolimeru octanu winylu, estrów akrylowych, kopolimeru octanu winylu z estrami kwasu akrylowego oraz kopolimeru etylenu z octanem winylu. Klej dyspersyjny oprócz lepiszcza zawiera szereg dodatków modyfikujących jego właściwości użytkowe, takie jak elastyczność spoiny klejowej, zdolności lepiące, sucha pozostałość, lepkość, czas chwytania i wsiąkliwość.

Istotnym parametrem klejów dyspersyjnych jest wsiąkliwość, która polega na wnikaniu cząstek wody niezwiązanych z koloidem ochronnym w porowate podłoże wykazujące duże powinowactwo do wody (np. papier, drewno). Przy wysokiej wsiąkliwości pory i kapilary materiału klejonego wypełnia woda, która uniemożliwia wnikanie cząstek dyspersji. Na powierzchni klejonego materiału występuje zjawisko koagulacji dyspersji. Skoagulowane cząstki dyspersji wykazują niską adhezję do klejonej powierzchni. Wsiąkliwość klejów dyspersyjnych obniża się przez dodatek związków wielkocząsteczkowych rozpuszczalnych w wodzie, jak np.: poli(alkoholu winylowego), poli(akryloamidu), itp.

Stwierdzono, że wprowadzenie do wodnych klejów dyspersyjnych hybrydowego modyfikatora, otrzymanego przez modyfikację haloizytu poli(winylopirolidonem), efektywnie reguluje wsiąkliwość tych klejów, a przy tym korzystnie wpływa na właściwości wytrzymałościowe spoiny klejowej.

Modyfikowane kleje dyspersyjne o obniżonej wsiąkliwości, na bazie estrów akrylowych, kopolimeru octanu winylu z estrami kwasu akrylowego, kopolimeru etylenu z octanem winylu, octanu winylu, w szczególności do klejów na bazie poli(octanu winylu) i poli(alkoholu winylowego), według wynalazku, w 100 częściach wagowych wodnego modyfikowanego kleju dyspersyjnego, o suchej masie 35–45% wagowych, zawierają 1–10 części wagowych modyfikatora haloizytowego wytworzonego z mieszaniny poli(winylopirolidonu) oraz haloizytu, poddanego wcześniej działaniu ultradźwięków, w stosunku wagowym poli(winylopirolidonu) do haloizytu wynoszącym 0,1–0,3:1, podanej reakcji w temperaturze pokojowej, w rozpuszczalniku organicznym oraz w obecności ultradźwięków, po czym usunięto rozpuszczalnik.

Korzystnie modyfikowane kleje dyspersyjne o obniżonej wsiąkliwości, w 100 częściach wagowych wodnego modyfikowanego kleju dyspersyjnego zawierają 2–7,5 części wagowych, korzystnie 2–5 części wagowych, modyfikatora haloizytowego.

Korzystnie haloizyt poddano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20–40 kHz, przez 2–4 godziny.

Korzystnie stosunek wagowy poli(winylopirolidonu) do haloizytu wynosi 0,1–0,2:1.

Korzystnie rozpuszczalnik organiczny stanowi alkohol alifatyczny z grupy obejmującej metanol lub etanol.

Również korzystnie rozpuszczalnik organiczny stanowi aceton.

Korzystnie halozyt modyfikowano poli(winylopirolidonem) w obecności ultradźwięków o częstotliwości 20–40 kHz, korzystniej o częstotliwości 25–35 kHz.

Otrzymany halozytowy modyfikator ma postać proszku. Przeznaczony jest do klejów dyspersyjnych na bazie estrów akrylowych, kopolimeru octanu winylu z estrami kwasu akrylowego, kopolimeru etylenu z octanem winylu, octanu winylu, w szczególności do klejów na bazie poli(octanu winylu) i polialkoholu winylowego). Modyfikacja powierzchni halozytu za pomocą PVP (koloid ochronny będący ciałem stałym o barwie białej i gęstości równej  $1,2 \text{ g/cm}^3$  w  $20^\circ\text{C}$ ), korzystnie oddziałującego z polimerami akrylowymi i winylowymi, ułatwia jego równomierne zdyspergowanie w wodnym kleju dyspersyjnym, a jednocześnie dodatkowo ogranicza proces aglomeracji cząstek polimerowych w kleju. Dodatek otrzymanego modyfikatora do wodnych klejów dyspersyjnych zwiększa ich lepkość, a tym samym skraca czas schnięcia kleju i ogranicza prawdopodobieństwo wystąpienia deformacji elementów klejonych. Ponadto, halozyt ze względu na strukturę porowatą posiada zdolność adsorpcji wody, co korzystnie wpływa na ograniczenie wnikania cząstek wody – niezwiązanych z koloidem ochronnym – w porowate podłoże wykazujące duże powinowactwo do wody (np. papier, drewno). Przy wysokiej wsiąkliwości pory i kapilary materiału klejonego wypełnia woda, która blokuje wnikanie cząstek dyspersji, a na powierzchni klejonego materiału występuje zjawisko koagulacji dyspersji, co prowadzi do niskiej adhezji do klejonej powierzchni. Obniżenie wsiąkliwości kleju dyspersyjnego znacznie poprawia wydajność procesu klejenia.

Efektywność modyfikacji powierzchni halozytu za pomocą PVP oceniano stosując między innymi skaningową mikroskopię elektronową (SEM) z analizą powierzchni nanonapełniacza metodą spektrometrii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS). Na powierzchni otrzymanych modyfikatorów zarejestrowano obecność węgla, którego brak jest w widmie czystego halozytu. Na zdjęciach widoczne są zabudowane ziarna napełniacza, jak również oddzielne płytki-rurki. Badanie metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu dostarczyło informacji o strukturze porowatej wytworzonych nanonapełniaczy, ważnych z punktu widzenia właściwości adsorpcyjnych tego minerału. Oznaczona powierzchnia właściwa BET dla przebadanych próbek wynosiła od  $53 \text{ m}^2/\text{g}$  dla niemodyfikowanego halozytu do  $40\text{--}44 \text{ m}^2/\text{g}$  dla halozytu modyfikowanego za pomocą PVP. Średni rozmiar cząstek niemodyfikowanego halozytu, oznaczony podczas badania metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu, wynosił ok. 93 nm, zaś wytworzonych modyfikatorów od 130 do 180 nm. Świadczy to o nabudowaniu się związku modyfikującego na powierzchni cząstek halozytu, co ogranicza rozwinięcie powierzchni właściwej i zwiększa rozmiar cząstek. Również wyniki analizy TGA potwierdziły efektywność procesu modyfikacji. Temperatura przy 5% ubytku masy dla halozytu modyfikowanego poli(winylopirolidonem) jest znacznie niższa ( $217^\circ\text{C}$ ) w porównaniu do temperatury przy 5% ubytku masy dla natywnego halozytu ( $380^\circ\text{C}$ ), co potwierdza obecność na jego powierzchni związku organicznego, którego początek rozkładu termicznego następuje w znacznie niższych temperaturach.

Modyfikowane kleje dyspersyjne zawierające halozyt zmodyfikowany za pomocą PVP otrzymuje się przez zmieszanie w temperaturze pokojowej modyfikatora z klejem dyspersyjnym. Proces schnięcia kleju prowadzi się w temperaturze pokojowej przez 12 godzin, co zapewnia uzyskanie spoiny klejowej o korzystnych właściwościach użytkowych.

Otrzymane nowe modyfikowane kleje dyspersyjne charakteryzują się ok. 60% obniżeniem wsiąkliwości w porównaniu do klejów niemodyfikowanych. Ponadto, złącze klejowe uzyskane z modyfikowanego kleju dyspersyjnego charakteryzuje się znacznie lepszymi właściwościami mechanicznymi, potwierdzonymi badaniami wytrzymałości na oddzieranie w układzie karton/papier.

Modyfikowane kleje według wynalazku mogą być szeroko stosowane w przemyśle introligatorskim oraz papierniczym.

Wynalazek przedstawiono w przykładach wykonania.

(Przykłady I–III ilustrują otrzymywanie modyfikatorów halozytowych)

#### **Przykład I**

Halozyt mieszano w polu fal ultradźwiękowych o częstotliwości 20 kHz przez 2 godziny. Tak przygotowany halozyt w ilości 90 cz. wag. zmieszano z 10 cz. wag. poli(winylopirolidonu) (proszek o barwie białej) w 150 ml etanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu mieszadła mechanicznego i ultradźwięków o częstotliwości 25 kHz. Otrzymano modyfikator I.

#### **Przykład II**

Halozyt mieszano w polu fal ultradźwiękowych o częstotliwości 30 kHz przez 3 godziny. Tak przygotowany halozyt w ilości 75 cz. wag. zmieszano z 15 cz. wag. poli(winylopirolidonu) (proszek

o barwie białej) w 150 ml etanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu mieszadła mechanicznego i ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz. Otrzymano modyfikator II.

### Przykład III

Haloizyt mieszano w polu fal ultradźwiękowych o częstotliwości 40 kHz przez 4 godziny. Tak przygotowany haloizyt w ilości 80 cz. wag. zmieszano z 20 cz. wag. poli(winylopirolidonu) (proszek o barwie białej) w 150 ml etanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu mieszadła mechanicznego i ultradźwięków o mocy 35 kHz. Otrzymano modyfikator III.

### Przykłady IV–IX Otrzymywanie modyfikowanych wodnych klejów dyspersyjnych.

Do otrzymania kompozycji klejowych zastosowano klej stanowiący dyspersję polioctanu winylu i alkoholu poliwinylowego o zawartości suchej masy ok. 38% i pH 7. Klej i modyfikator mieszano przez około 1 h, do momentu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie przygotowano z jego udziałem próbki do badań wytrzymałości na oddzieranie w układzie karton/papier, wsiąkliwości oraz suchej pozostałości. Czas schnięcia kleju dyspersyjnego wynosił 12 h w temperaturze pokojowej.

W poniższych tabelach zestawiono receptury kompozycji klejowych z modyfikatorami I–III oraz ich właściwości użytkowe w zależności od grubości zastosowanego kartonu.

Tabela 1. Kompozycje klejowe i ich właściwości (grubość kartonu 1,5 mm)

Nr przykładu	Modyfikator/klej dyspersyjny [cz. wag.]	Wsiąkliwość [g]	Sucha masa [%]	Wytrzymałość na oddzieranie [MPa]
<b>I</b> (Porównawczy)	Klej – 100	0,2734	38	0,16
<b>II</b> (Porównawczy)	Haloizyt niemodyfikowany - 2 Klej - 98	0,8305	40	0,12
<b>III</b> (Porównawczy)	Haloizyt niemodyfikowany - 5 Klej - 95	0,2878	42	0,12
<b>IV</b>	Modyfikator I – 2 Klej - 98	0,1290	40	0,19
<b>V</b>	Modyfikator I – 5 Klej - 95	0,1460	41	0,18
<b>VI</b>	Modyfikator II – 2 Klej - 98	0,1167	40	0,20
<b>VII</b>	Modyfikator II – 5 Klej - 95	0,1295	41	0,19
<b>VIII</b>	Modyfikator III – 2 Klej - 98	0,1325	40	0,17
<b>IX</b>	Modyfikator III – 5 Klej - 95	0,1540	41	0,16

Tabela 2. Kompozycje klejowe i ich właściwości (grubość kartonu 3 mm)

Nr przykładu	Modyfikator/klej dyspersyjny [cz. wag.]	Wsiąkliwość [g]	Sucha masa [%]	Wytrzymałość na oddzieranie [MPa]
I (Porównawczy)	Klej - 100	0,2722	38	0,05
II (Porównawczy)	Haloizyt niemodyfikowany - 2 Klej - 98	0,3010	40	0,04
III (Porównawczy)	Haloizyt niemodyfikowany - 5 Klej - 95	0,2940	42	0,04
IV	Modyfikator I - 2 Klej - 98	0,1117	40	0,08
V	Modyfikator I - 5 Klej - 95	0,1402	41	0,08
VI	Modyfikator II - 2 Klej - 98	0,1030	40	0,10
VII	Modyfikator II - 5 Klej - 95	0,1322	41	0,09
VIII	Modyfikator III - 2 Klej - 98	0,1245	40	0,09
IX	Modyfikator III - 5 Klej - 95	0,1489	41	0,07

Tabela 3. Kompozycje klejowe i ich właściwości (grubość kartonu 4 mm)

Nr przykładu	Modyfikator/klej dyspersyjny [cz. wag.]	Wsiąkliwość [g]	Sucha masa [%]	Wytrzymałość na oddzieranie [MPa]
I (Porównawczy)	Klej - 100	0,3549	38	0,04
II (Porównawczy)	Haloizyt niemodyfikowany - 2 Klej - 98	0,3019	40	0,04
III (Porównawczy)	Haloizyt niemodyfikowany - 5 Klej - 95	0,3074	42	0,03
IV	Modyfikator I - 2 Klej - 98	0,1563	40	0,07
V	Modyfikator I - 5 Klej - 95	0,1714	41	0,05
VI	Modyfikator II - 2 Klej - 98	0,1404	40	0,08
VII	Modyfikator II - 5 Klej - 95	0,1528	41	0,07
VIII	Modyfikator III - 2 Klej - 98	0,1689	40	0,07
IX	Modyfikator III - 5 Klej - 95	0,1936	41	0,06

### Zastrzeżenia patentowe

1. Modyfikowane kleje dyspersyjne o obniżonej wsiąkliwości, na bazie estrów akrylowych, kopolimeru octanu winylu z estrami kwasu akrylowego, kopolimeru etylenu z octanem winylu, octanu winylu, w szczególności do klejów na bazie poli(octanu winylu) i poli(alkoholu winylowego), **znamiennie tym**, że w 100 częściach wagowych wodnego modyfikowanego kleju dyspersyjnego, o suchej masie 35–45% wagowych, zawierają 1–10 części wagowych modyfikatora haloizytowego wytworzonego z mieszaniny poli(winylopirolidonu) oraz haloizytu, poddanego wcześniej działaniu ultradźwięków, w stosunku wagowym poli(winylopirolidonu) do haloizytu wynoszącym 0,1–0,3:1, poddanej reakcji w temperaturze pokojowej, w rozpuszczalniku organicznym oraz w obecności ultradźwięków, po czym usunięto rozpuszczalnik.
2. Modyfikowane kleje dyspersyjne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że w 100 częściach wagowych wodnego modyfikowanego kleju dyspersyjnego zawierają 2–7,5 części wagowych, korzystniej 2–5 części wagowych, modyfikatora haloizytowego.
3. Modyfikowane kleje dyspersyjne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że haloizyt poddano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20–40 kHz, przez 2–4 godziny.
4. Modyfikowane kleje dyspersyjne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że stosunek wagowy poli(winylopirolidonu) do haloizytu wynosi 0,1–0,2:1.
5. Modyfikowane kleje dyspersyjne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że rozpuszczalnik organiczny stanowi alkohol alifatyczny z grupy obejmującej metanol lub etanol.
6. Modyfikowane kleje dyspersyjne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że rozpuszczalnik organiczny stanowi aceton.
7. Modyfikowane kleje dyspersyjne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że haloizyt modyfikowano poli(winylopirolidonem) w obecności ultradźwięków o częstotliwości 20–40 kHz, korzystniej o częstotliwości 25–35 kHz.