

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245699 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442870**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.18**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.13 BUP 11/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.23 WUP 39/2024**

(51) MKP:

C09J 163/02 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

IZABELA MITURSKA-BARAŃSKA, Lublin, PL

ELŻBIETA DOLUK, Wierzbówka, PL

ANNA RUDAWSKA, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Paulina Pater, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Kompozycja klejowa i sposób jej wytwarzania

PL 245699 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja klejowa i sposób wytwarzania kompozycji klejowej.

Kleje epoksydowe zaliczane są do grupy klejów konstrukcyjnych. Stosowanie ich w konstrukcjach ma na celu tworzenie trwałych połączeń klejowych. Z uwagi na to, że zapotrzebowanie na trwałe połączenia montażowe wciąż rośnie, wymagania stawiane klejom konstrukcyjnym również się zwiększają. Skutkiem tego jest poszukiwanie rozwiązań, które pozwolą w łatwy i szybki sposób wpłynąć na zmianę określonych właściwości klejów. Jednym ze stosowanych obecnie sposobów zmiany właściwości klejów konstrukcyjnych jest poddawanie ich modyfikacji fizycznej, która polega na wprowadzaniu do struktury kleju środków modyfikujących.

Dotychczas znane są z książki pt. „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, P. Czub i inni, WNT, Warszawa 2002, kompozycje klejowe zawierające jako składniki żywice epoksydowe i utwardzacze oraz substancje modyfikujące w postaci różnych napełniaczy, w tym napełniaczy metalicznych, w ilościach od 25 do 50%, a nawet do 95%, które korzystnie wpływają na niektóre właściwości utwardzonego tworzywa epoksydowego.

Z książki pt. „Możliwość podwyższania wytrzymałości połączeń klejowych blach ze stopu aluminium w aspekcie modyfikacji klejów epoksydowych : badania eksperymentalne” I. Miturska-Barańska, A. Rudawska, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2021, znane są kompozycje klejowe na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 utwardzane utwardzaczem Z1 modyfikowanej węglem aktywnym drzewnym w ilości 5%, 10% i 20% wagowo w stosunku do masy żywicy.

Z publikacji pt. „Epoxy composites with carbon fillers. Structure and properties”, E. Ciecierska, A. Boczkowska, M. Kubiś, P. Chabera, T. Wiśniewski, Przemysł Chemiczny, 94/11, 2015, 2033–2037 znany jest sposób wytworzenia kompozytu na bazie żywicy epoksydowej EP Biresin CR174 i utwardzacza CH174 o wysokim przewodnictwie elektrycznym oraz cieplnym i polepszonych właściwościach mechanicznych poprzez zastosowanie nanorurek węglowych i sadzy w ilości 0,05–1% dla nanorurek i 1 oraz 9% mas. sadzy. Napełniacze wprowadzano do osnowy polimerowej, po czym kompozycje utwardzano przez 12 godzin w temperaturze 70°C. Kompozyt ten charakteryzował się zwiększonym przewodnictwem elektrycznym i dyfuzyjnością i właściwościami mechanicznymi w porównaniu do niemodyfikowanego kompozytu.

Z publikacji pt. „Przewodzące samoprzylepne kleje akrylowe z napełniaczami węglowymi”, A.K. Antosik, Z. Czech, Wiadomości Chemiczne, 71, 11–12, 2017, 887–895, znane są kleje na bazie wielkocząsteczkowych polimerów modyfikowane sadzą, włóknami węglowymi, grafitem, grafenem i nanorurkami.

Z publikacji pt. „Wpływ modyfikacji fizycznej na właściwości kleju konstrukcyjnego”, A. Komołek, D. Zmyślony, R. Bieńczyk, R. Kowalik, Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe, 17, 2016, 921–923 znany jest klej epoksydowy z żywicy epoksydowej Epidian 57 i utwardzacza Z1 modyfikowany 1% nanorurek węglowych.

Z publikacji pt. „Wpływ cząstek węgla kamiennego na twardość i ścieralność polimerowych materiałów gradientowych”, M. Chomiak, J. Stabik, Przetwórstwo Tworzyw, 6, 2013, 582–591, znany jest klej na bazie żywicy Epidian 6 i utwardzacza Z1 modyfikowanego antracytem w ilości 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 20%, 23% oraz klej na bazie osnowy Epidian 6011 i utwardzacza ET modyfikowany antracytem i węglem ortokoksowym w ilości 15%, 18%, 20%, 23%, 26%, 30%, 33%, 36%, 40%.

Z publikacji pt. „The Influence of Modification with Natural Fillers on the Mechanical Properties of Epoxy Adhesive Compositions after Storage Time”, I. Miturska, A. Rudawska, M. Müller, P. Valášek, Materials, 13, 2020, znana jest kompozycja klejowa żywicy Epidian 53 utwardzanej zasadą Mannicha modyfikowanej 2% masowo w stosunku do masy żywicy węglem aktywnym w postaci pyłowej.

W publikacji pt. „The Influence of Mixing Methods of Epoxy Composition Ingredients on Selected Mechanical Properties of Modified Epoxy Construction Materials”, I. Miturska, A. Rudawska, M. Müller, M. Hromasová, Materials, 14, 2021, przedstawione zostały kompozycje klejowe żywicy epoksydowej Epidian 57 i utwardzacza Z-1 modyfikowane 20% węgla aktywnego CWZ-22 w postaci pyłowej, które przygotowano w procesie mieszania mieszadłem śmigłowym i dyspergującym z prędkościami 460, 1170 i 2500 obr/min, po wcześniejszym podgrzaniu żywicy do temperatury 50°C.

Znany jest z publikacji pt.: „In situ observation of electric field induced agglomeration of carbon black in epoxy resin”, Applied Physics Letters, 22, 1992, 2903–2905, dodatek sadzy do

żywicy bisfenolowej A Araldite LY556 i utwardzacza z aminy aromatycznej Araldite HY932 w ilości 0,12% i 0,6%.

Z katalogów, ofert i opisów firm zajmujących się produkcją i dystrybucją klejów – Maximus, Polychem Systems, Anser, znane i stosowane są różne rodzaje klejów, głównie poliuretanowych, zwiększających swoją objętość zdolnych do wypełniania pustych przestrzeni w obszarze klejonym.

Ze zgłoszenia patentowego nr PL439374 A1 znana jest kompozycja klejowa niemodyfikowanej żywicy epoksydowej będącej produktem reakcji bisfenolu A z epichlorohydryną o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 oraz utwardzacza poliamidowego modyfikowana 10% węgla aktywnego pyłowego oraz sposób jej wytwarzania polegający na mieszaniu mechanicznym podgrzanej żywicy do 50°C z pozostałymi składnikami z prędkością 1170 obr/min przez 3 minuty mieszadłem tarczowym dyspergującym z jednoczesnym odpowietrzaniem.

Z opisu patentowego nr PL231637 B1 znana jest kompozycja klejowa, która składa się z niemodyfikowanej żywicy epoksydowej, otrzymanej z bisfenolu A i epichlorohydryny i utwardzacza w postaci zasady typu Mannicha zawierająca 2 części wagowe napełniacza proszkowego węgla drzewnego.

Z opisu patentowego nr PL228039 B1 znany jest materiał kompozytowy o osnowie polimerowej zbrojony włóknem węglowym ze zintegrowanym systemem grzewczym oraz metoda wytwarzania tego materiału, zwłaszcza na modelu nadającym geometrię wyrobu.

Celem wynalazku jest opracowanie kompozycji klejowej zwiększającej swoją objętość.

Istotą kompozycji klejowej zawierającej żywicę epoksydową, będącą produktem reakcji bisfenolu A, epichlorohydryny oraz rozcieńczalnika z nasyconej żywicy poliestrowej, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej $\geq 0,40$ mol/100 g i utwardzacza aminowego w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g, według wynalazku, jest to, że składa się z żywicy epoksydowej, będącej produktem reakcji bisfenolu A, epichlorohydryny oraz rozcieńczalnika z nasyconej żywicy poliestrowej, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej $\geq 0,40$ mol/100 g w ilości 80% wagowo składu kompozycji, utwardzacza aminowego w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 8% wagowo składu kompozycji oraz napełniacza w postaci węgla amorficznego o gęstości nasypowej 20–200 kg/m³ w ilości 12% wagowo składu kompozycji.

Istotą sposobu wytwarzania kompozycji, w którym wykorzystuje się mieszadło turbinowe tarczowe, według wynalazku, jest to, że do pojemnika z podgrzaną do temperatury 50°C żywicą epoksydową, będącą produktem reakcji bisfenolu A, epichlorohydryny oraz rozcieńczalnika z nasyconej żywicy poliestrowej, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej $\geq 0,40$ mol/100 g w ilości 80% wagowo składu kompozycji dodaje się napełniacz w postaci węgla amorficznego o gęstości nasypowej 20–200 kg/m³ w ilości 12% wagowo składu kompozycji. Następnie miesza się żywicę epoksydową z napełniaczem z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty mieszadłem turbinowym tarczowym z zębami trapezowymi z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%. Następnie po wymieszaniu żywicy epoksydowej z napełniaczem dodaje się utwardzacza aminowego w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 8% wagowo składu kompozycji, po czym miesza się całość z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty mieszadłem turbinowym tarczowym z zębami trapezowymi z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%. Całość utwardza się przez 7 dni w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że wytworzona sposobem według wynalazku kompozycja klejowa jest zdolna zwiększyć swoją objętość co najmniej trzykrotnie, nie tracąc istotnie wytrzymałości mechanicznej w stanie utwardzonym w stosunku do znanych kompozycji klejowych niezawierających napełniacza w postaci węgla amorficznego o gęstości nasypowej 20–200 kg/m³. Zastosowanie bezpostaciowej 100% masy węgla amorficznego o gęstości nasypowej 20–200 kg/m³ w kompozycji klejowej przyczynia się do zwiększenia porowatości, a jednocześnie twardości kompozycji klejowej w stanie utwardzonym w stosunku do kompozycji klejowych niezawierających napełniacza i utwardzanych co najmniej 7 dni. Jednocześnie dzięki zwiększeniu objętości kompozycja może być stosowana do zalewania elementów, które bezpośrednio nie stykają się ze sobą ze względu na zdolność do wypełnienia przestrzeni pomiędzy nimi.

Sposób wytwarzania kompozycji klejowej polegał na tym, że do pojemnika z podgrzaną do temperatury 50°C żywicą epoksydową Epidian 57, będącą produktem reakcji bisfenolu A, epichlorohydryny oraz rozcieńczalnika z nasyconej żywicy poliestrowej, o średniej masie cząsteczkowej

≤ 700 i liczbie epoksydowej $\geq 0,40$ mol/100 g w ilości 100 g dodano napełniacz C w postaci węgla amorficznego –sadzy o gęstości nasypowej 20–200 kg/m³ w ilości 15 g. Następnie mieszano żywicę epoksydową z napełniaczem z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty mieszadłem turbinowym tarczowym z zębami trapezowymi z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%. Następnie po wymieszaniu żywicy epoksydowej z napełniaczem dodano utwardzacz aminowy Z-1 w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 10 g, po czym mieszano całość z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty mieszadłem turbinowym tarczowym z zębami trapezowymi z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%. Całość utwardzano przez 7 dni w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%.

Wytworzona kompozycja składa się z żywicy epoksydowej Epidian 57, będącej produktem reakcji bisfenolu A, epichlorohydryny oraz rozcieńczalnika z nasyconej żywicy poliestrowej, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej $\geq 0,40$ mol/100 g w ilości 100 g, utwardzacza aminowego Z-1 w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 10 g oraz napełniacza C w postaci węgla amorficznego – sadzy o gęstości nasypowej 20–200 kg/m³ w ilości 15 g.

Wytworzoną kompozycję klejową w stanie utwardzonym poddano kontroli objętości, badaniom wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na ściskanie oraz zbadano twardość kompozycji klejowej. Badania przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami. Uzyskane wyniki badań kompozycji klejowej z napełniaczem zestawiono z wynikami badań kompozycji klejowej bez napełniacza w tabeli.

Tabela

	Bez napełniacza utwardzane 7 dni	Z napełniaczem utwardzane 7 dni
Objętość	502 cm ³	1620 cm ³
Wytrzymałość na rozciąganie	34,4 MPa	31,9 MPa
Wytrzymałość na ściskanie	76,5 MPa	69,6 MPa
Odszałkaenie przy ściskaniu	6,54%	6,56%
Twardość	74,3°ShD	76,6°ShD

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja klejowa zawierająca żywicę epoksydową, będącą produktem reakcji bisfenolu A, epichlorohydryny oraz rozcieńczalnika z nasyconej żywicy poliestrowej, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej $\geq 0,40$ mol/100 g i utwardzacz aminowy w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g **znamienna tym**, że składa się z żywicy epoksydowej, będącej produktem reakcji bisfenolu A, epichlorohydryny oraz rozcieńczalnika z nasyconej żywicy poliestrowej, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej $\geq 0,40$ mol/100 g w ilości 80% wagowo składu kompozycji, utwardzacza aminowego w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 8% wagowo składu kompozycji oraz napełniacza w postaci węgla amorficznego o gęstości nasypowej 20–200 kg/m³ w ilości 12% wagowo składu kompozycji.

2. Sposób wytwarzania kompozycji klejowej określonej w zastrz. 1, w którym wykorzystuje się mieszadło turbinowe tarczowe, **znamienny tym**, że do pojemnika z podgrzaną do temperatury 50°C żywicą epoksydową, będącą produktem reakcji bisfenolu A, epichlorohydryny oraz rozcieńczalnika z nasyconej żywicy poliestrowej, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej $\geq 0,40$ mol/100 g w ilości 80% wagowo składu kompozycji dodaje się napęlniacz w postaci węgla amorficznego o gęstości nasypowej 20–200 kg/m³ w ilości 12% wagowo składu kompozycji, po czym miesza się żywicę epoksydową z napęlniaczem z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty mieszadłem turbinowym tarczowym z zębami trapezowymi z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%, następnie po wymieszaniu żywicy epoksydowej z napęlniaczem dodaje się utwardzacz aminowy w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 8% wagowo składu kompozycji, po czym miesza się całość z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty mieszadłem turbinowym tarczowym z zębami trapezowymi z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%, po czym całość utwardza się przez 7 dni w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%.