

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245698 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442865**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.18**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.27 BUP 13/2023**

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

(51) MKP:

C09J 163/02 (2006.01)

C09J 11/02 (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 245698 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja klejowa i sposób wytwarzania kompozycji klejowej.

Kleje epoksydowe stanowią główną grupę klejów konstrukcyjnych. Ich zadaniem jest tworzenie trwałych połączeń klejowych. Wymagania stawiane klejom konstrukcyjnym wciąż rosną dlatego też poszukuje się rozwiązań, które pozwolą w łatwy i szybki sposób wpłynąć na zmianę określonych właściwości.

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 Montmorylonitem ZR-2 w ilości 1%, 3%, 5% wagowo w stosunku do masy żywicy.

Z publikacji pt. „Kompozyty handlowych nienasyconych żywic poliestrowych z dodatkiem nanonapełniaczy Nanobent. Cz. II. Nanokompozyty z udziałem krajowych nanonapełniaczy stosowane w technologii Vacuum Casting”, R. Śliwa i inni, Polimery, 1, 2016, 16–23, znane są nanokompozyty na podstawie nienasyconych żywic poliestrowych Polimal 103 i Polimal 109 z dodatkiem napełniaczy Nanobent ZR1 i ZR2 w ilości 1%, 3%, 5% masowo.

Z publikacji pt. „Właściwości mechaniczne i triboelektryczne nanokompozytów na bazie żywicy epoksydowej zmodyfikowanej glinokrzemianami warstwowymi”, M. Kostrzewa, M. Bakar, Z. Pawelec, J. Szymańska, Przetwórstwo Tworzyw, 4, 2013, 355–359, znane są nanokompozyty na bazie żywicy epoksydowej Epidian 5 utwardzanej trietylenotetraaminą Z1 zawierającej 0,5% – 5% glinokrzemianów warstwowych NanoBent ZR1 lub NanoBent ZW1. Kompozyty otrzymano sposobem mieszanym poprzez dyspergowanie homogenizatorem mechanicznym i ultradźwiękowym.

Z publikacji pt. „Właściwości adhezyjne kompozytów hybrydowych żywicy epoksydowej zawierających nanobent i modyfikator polimeryczny”, J. Szymańska, M. Bakar, M. Kostrzewa, A. Białkowska, Przetwórstwo Tworzyw, 6, 2014, 530–533, znane są kompozycje klejowe składające się z epoksydowej cykloalifatycznej żywicy Araldite LY 564 poddanej modyfikacji przy użyciu modyfikatorów: nanocząstek NanoBent ZW1, ZR1, ZS1 w ilościach 1%, 2%, 3% wagowo i modyfikatora polimerycznego kauczuku butadienowo-akrylonitrowego zakończonego reaktywnymi grupami aminowymi – ATBN w ilościach 5%, 10%, 15% wagowo.

Z publikacji pt. „Badania właściwości mechanicznych żywicy poliestrowej zmodyfikowanej nanobentem i plastyfikatorem”, M. Bakar, M. Kostrzewa, A. Białkowska, K. Łukasiewicz, Przetwórstwo Tworzyw, 3, 2015, 196–199, znane są kompozyty żywicy poliestrowej AROPOL M 105 TB modyfikowane za pomocą Nanobentu ZR-1 w ilościach 1% i 5% wagowo oraz ftalanu dibutyli.

Z publikacji pt. „Effect of layered aluminosilicates on the barrier properties of butyl rubber”, S. Krzemińska, W. M. Rzymski, Polimery, 7–8, 2012, 551–557, znane są modyfikacje kauczuku butylowego za pomocą nanonapełniaczy warstwowych modyfikowanych bentonitów Nanofil 15 oraz produktów krajowych: Nanobent ZR1 i Nanobent ZR2.

Z publikacji pt. „Composites of Nanobent filled polyurethane resins”, M. Oleksy, G. Budzik, M. Heneczkowski, T. Markowski, Polimery, 3, 2010, 194–200, znane są kompozycje sporządzone na podstawie żywicy poliuretanowej PUR – RenPIM-VG5234, 5286 i 5287 oraz RenCast FC55 z udziałem 0–3% masowo nanonapełniaczy Nanobent ZR1 lub ZR2.

W publikacji pt. „Badania charakterystyki sigma epsilon dla żywicy epoksydowej epidian 57 modyfikowanej nanobentonitem”, K. Biruk, J. Kuczmazewski, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją, 15, 2010, 25–31, przedstawiono kompozycję epoksydową żywicy epoksydowej Epidian 57 utwardzanej utwardzaczem Z1 modyfikowaną nanobentonitem NanoBent ZR1. Stężenie napełniacza, określone stosunkiem masowym napełniacza do żywicy, wynosiło 1%, 2%, 3%. Proces mieszania prowadzono w temperaturze 20°C oraz, w drugiej wersji, po wygrzewaniu żywicy przez 20 min. w temperaturze 60°C. Natomiast w publikacji pt. „Badania wytrzymałości połączeń klejowych w podwyższonej temperaturze po modyfikacji żywicy epoksydowej montmorylonitem”, K. Biruk-Urban, J. Kuczmazewski, Przetwórstwo Tworzyw, 5, 2012,

414–417, przedstawiono klej epoksydowy na bazie żywicy epoksydowej Epidian 57 i utwardzacza Z-1 modyfikowanego nanobentonitem NanoBent ZR-1, którego stężenie, określone stosunkiem masowym napełniacza do żywicy, wynosiło 2%.

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 Montmorylonitem ZR-2.

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 5% Montmorylonitu ZR2, 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. „Prace badawczo-rozwojowe nad polskimi nanobentonitami do napełniania polimerów”, M. Heneczkowski i inni, Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn. Elektrotechnika Budowlana-OL PAN, 2008, s. 33–36, dodatek modyfikowanego bentonitu do kompozytów poliamidu 6 z włóknem szklanym oraz do żywic poliestrowych w ilości 1,5% oraz 3%.

Z publikacji pt. „Kompozyty żywic poliuretanowych z dodatkiem Nanobentów”, M. Oleksy i inni, *Polimery*, 55, nr 3, 2010, s. 194–200 znany jest dodatek nanonapełniacza do żywicy poliuretanowej w ilości 1–3% wagowo w celu poprawy wytrzymałości utwardzonych kompozytów w porównaniu z właściwościami żywicy wyjściowej.

Znane jest z publikacji pt. „Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester”, X. Kornmann i inni, *Polymer Engineering and Science* 38, nr 8, 1998, s. 1351–1358 zastosowanie montmorylonitu aktywowanymi jonami sodu do wzmocnienia nienasyconej żywicy poliestrowej w ilości 1,5% wagowo w celu otrzymania wzrostu twardości próbek w porównaniu do czystej żywicy.

Z opisu patentowego nr PL216081 B1 znany jest sposób otrzymywania kompozycji epoksydowej, prowadzony w temperaturze 85°C do 95°C, do której wprowadza się modyfikowany glinokrzemian w ilości od 0,1 do 10% masowych i homogenizuje się go z tą żywicą poprzez kilkustopniowe mieszanie.

Z opisu patentowego nr EP,1641868 B1 znane jest zastosowanie połączenia napełniaczy mineralnych jako dodatku w polimerowych kompozycjach termoplastycznych dla polepszenia matowości wspomnianych kompozycji charakteryzujących się tym, że połączenie zawiera co najmniej dwa napełniacze mineralne wybrane spośród siarczku cynku ZnS, ditlenku tytanu TiO₂, siarczanu baru BaSO₄ i krzemionki SiO₂.

Z opisu patentowego nr PL215949 B1 znany jest sposób otrzymywania materiałów epoksydowych w reakcji hydroksylowanych olejów roślinnych z żywicą epoksydową na bazie bisfenoli, prowadzonej w podwyższonej temperaturze, w atmosferze gazu obojętnego, pod ciśnieniem normalnym, korzystnie wobec katalizatora oraz sieciowania uzyskanych produktów reakcji, w czterech etapach, z których pierwszy obejmuje zmieszanie i ogrzewanie komponentów, a każdy z dwóch następnych etapów obejmuje zmieszanie i ogrzewanie komponentów oraz reakcję hydroksylowanego oleju roślinnego z żywicą epoksydową, natomiast czwarty etap obejmuje utwardzanie otrzymanego produktu reakcji.

W zgłoszeniu patentowym nr US3929849 A opisano modyfikację warstwowych glinokrzemianów czwartorzędowymi solami fosfoniowymi o podstawnikach alifatycznych i zastosowanie produktów tej modyfikacji jako termoodpornych środków tiksotropowych do żywic syntetycznych.

W zgłoszeniu patentowym nr JPS62209148 A zastosowano do modyfikacji warstwowych glinokrzemianów obok czwartorzędowych soli amoniowych również czwartorzędowe sole fosfoniowe o podstawnikach alifatycznych. Produkty tych modyfikacji zastosowano jako napełniacze polimerów.

W zgłoszeniu patentowym nr KR20070071959 A opisano otrzymywanie nanokompozytów z osnową polibutenu-1 z dodatkiem warstwowych glinokrzemianów modyfikowanych czwartorzędowymi solami amoniowymi o podstawnikach alkilowych lub czwartorzędowymi solami fosfoniowymi o podobnej strukturze. Uzyskany nanokompozyt miał w stosunku do wyjściowego tworzywa poprawioną wytrzymałość na rozciąganie, zginanie, moduł sprężystości i stabilność termiczną.

Celem wynalazku jest opracowanie kompozycji klejowej o ulepszonych właściwościach w porównaniu do kompozycji niemodyfikowanej w stanie utwardzonym.

Istotą kompozycji klejowej zawierającej modyfikowaną za pomocą styrenu żywicę epoksydową, będącą produktem reakcji bisfenolu A i epichlorohydryny, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,51 mol/100 g i utwardzacz aminowy w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g, według wynalazku, jest to, że składa się z modyfikowanej za pomocą styrenu żywicy epoksydowej, będącej produktem reakcji bisfenolu A i epichlorohydryny, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,51 mol/100 g w ilości 89,69% wagowo składu kompozycji, utwardzacza aminowego w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 8,96% wagowo składu kompozycji oraz napelniacza w postaci bentonitu modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylu(C₁₂₋₁₈)alkiloamoniowym o gęstości nasypowej $< 0,6 \text{ g/cm}^3$ w ilości 1,35% wagowo składu kompozycji.

Istotą sposobu wytwarzania kompozycji klejowej, w którym wykorzystuje się mieszadło tarczowe dyspergujące, według wynalazku, jest to, że do pojemnika z podgrzaną do temperatury 50°C modyfikowaną za pomocą styrenu żywicą epoksydową, będącą produktem reakcji bisfenolu A i epichlorohydryny, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,51 mol/100 g w ilości 89,69% wagowo składu kompozycji dodaje się napelniacz w postaci bentonitu modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylu(C₁₂₋₁₈)alkiloamoniowym o gęstości nasypowej $< 0,6 \text{ g/cm}^3$ w ilości 1,35% wagowo składu kompozycji. Następnie miesza się żywicę epoksydową z napelniaczem z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty mieszadłem tarczowym dyspergującym z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%. Po wymieszaniu żywicy epoksydowej z napelniaczem dodaje się utwardzacz aminowy w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 8,96% wagowo składu kompozycji, po czym miesza się całość z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty za pomocą mieszadła tarczowego dyspergującego z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%. Następnie 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 charakteryzuje się zwiększoną wytrzymałością mechaniczną kleju epoksydowego w stanie utwardzonym w stosunku do znanych kompozycji klejowych niezawierających napelniacza w postaci bentonitu modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylu(C₁₂₋₁₈)alkiloamoniowym o gęstości nasypowej $< 0,6 \text{ g/cm}^3$. Zastosowanie cząsteczek w postaci bentonitu modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylu(C₁₂₋₁₈)alkiloamoniowym o gęstości nasypowej $< 0,6 \text{ g/cm}^3$ w kompozycji klejowej przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na ściskanie oraz udarność kompozycji klejowej w stanie utwardzonym w stosunku do kompozycji klejowych zawierających napelniacz i utwardzających co najmniej 7 dni.

Sposób wytwarzania kompozycji klejowej polegał na tym, że do pojemnika z podgrzaną do temperatury 50°C modyfikowaną za pomocą styrenu żywicą epoksydową Epidian 53, będącą produktem reakcji bisfenolu A i epichlorohydryny, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,51 mol/100 g w ilości 100 g dodano napelniacz ZR1 w postaci bentonitu modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylu(C₁₂₋₁₈)alkiloamoniowym o gęstości nasypowej $< 0,6 \text{ g/cm}^3$ w ilości 1,5 g. Następnie mieszano żywicę epoksydową z napelniaczem z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty mieszadłem tarczowym dyspergującym z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%. Po wymieszaniu żywicy epoksydowej z napelniaczem dodano utwardzacz aminowy Z-1 w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 10 g wagowo składu kompozycji. Następnie mieszano całość z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty za pomocą mieszadła tarczowego dyspergującego z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%, po czym całość utwardzano przez 7 dni w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%.

Wytworzona kompozycja składa się z modyfikowanej za pomocą styrenu żywicy epoksydowej Epidian 53, będącej produktem reakcji bisfenolu A i epichlorohydryny, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,51 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 napelniacza ZR1 w postaci bentonitu modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylu(C₁₂₋₁₈)alkiloamoniowym o gęstości nasypowej $< 0,6 \text{ g/cm}^3$ w ilości 1,5 g.

Wytworzoną kompozycję klejową poddano badaniom wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na ściskanie oraz zbadano udarność 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
Wytrzymałość na rozciąganie	25,91 MPa	29,8 MPa
Wytrzymałość na ściskanie	71,72 MPa	80,95 MPa
Udarność	4,99 kJ/m ²	11,54 kJ/m ²

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja klejowa zawierająca modyfikowaną za pomocą styrenu żywicę epoksydową, będącą produktem reakcji bisfenolu A i epichlorohydryny, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,51 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 modyfikowanej za pomocą styrenu żywicy epoksydowej, będącej produktem reakcji bisfenolu A i epichlorohydryny, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,51 mol/100 g w ilości 89,69% wagowo składu kompozycji, utwardzacza aminowego w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 8,96% wagowo składu kompozycji oraz napełniacza w postaci bentonitu modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylo(C_{12-18})alkiloamoniowym o gęstości nasypowej $< 0,6$ g/cm³ w ilości 1,35% wagowo składu kompozycji.
2. Sposób wytwarzania kompozycji klejowej określonej w zastrz. 1, w którym wykorzystuje się mieszadło tarczowe dyspergujące, **znamienny tym**, że do pojemnika z podgrzaną do temperatury 50°C modyfikowaną za pomocą styrenu żywicą epoksydową, będącą produktem reakcji bisfenolu A i epichlorohydryny, o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,51 mol/100 g w ilości 89,69% wagowo składu kompozycji dodaje się napełniacz w postaci bentonitu modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylo(C_{12-18})alkiloamoniowym o gęstości nasypowej $< 0,6$ g/cm³ w ilości 1,35% wagowo składu kompozycji, po czym miesza się żywicę epoksydową z napełniaczem z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty mieszadłem tarczowym dyspergującym z jednoczesnym odpowietrzaniem w temperaturze 23°C i przy wilgotności powietrza 26%, następnie po wymieszaniu żywicy epoksydowej z napełniaczem dodaje się utwardzacz aminowy w postaci aminy alifatycznej o liczbie aminowej co najmniej 1100 mg KOH/g w ilości 8,96% wagowo składu kompozycji, po czym miesza się całość z prędkością obrotową 1170 obr/min przez 2 minuty za pomocą mieszadła tarczowego dyspergującego 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%.