

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246341 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444121**

(22) Data zgłoszenia: **2023.03.17**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.07.31 BUP 31/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.01.13 WUP 02/2025**

(51) MKP:

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/54 (2006.01)

C08K 3/016 (2018.01)

C09J 163/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ANNA RUDAWSKA, Lublin, PL

ARKADIUSZ GOLA, Lublin, PL

JAKUB SZABELSKI, Kalinówka, PL

ANTONI ŚWIĆ, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Paulina Pater, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Kompozycja epoksydowa i sposób jej wytwarzania

PL 246341 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja epoksydowa i sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej.

Dotychczas znane są z książki pt. „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, P. Czub i inni, WNT, Warszawa 2002, s. 253–269, kompozycje klejowe zawierające jako składniki żywice epoksydowe i utwardzacze oraz substancje modyfikujące w postaci różnych napełniaczy, w ilościach od 25 do 50%, a nawet do 95%, które korzystnie wpływają na różnorodne właściwości utwardzonego tworzywa epoksydowego.

Z publikacji pt. „Utwardzacze do żywic epoksydowych”, B. Bereska, J. Iłowska, K. Czaja, A. Bereska, *Przemysł Chemiczny* 93/4, 2014, 443–448, znane są utwardzacze z dodatkową funkcją uniepalniaczy. Istnieje wiele dodatków uniepalniających żywice epoksydowe, tzw. antypirenów, które wprowadza się do kompozycji jako niezależny składnik, który nie bierze udziału w sieciowaniu, jak np. fosforan trifenylu, dekabromodifenyloeter, fosfinian glinu lub poprzez kopolimeryzację żywicy z tetrabromobisfenolem A eteru diglicydydylowego.

W pracy pt. „A novel DOPO-based diamine as hardener and flame retardant for epoxy resin systems” J. Artner, M. Ciesielski, O. Walter, M. Doring, R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstadt, B. Schartel, A novel DOPO-based diamine as hardener and flame retardant for epoxy resin systems. *Macromolecular Materials and Engineering* 293, 2008, 503–514, scharakteryzowano pochodną związku DOPO, która podwyższa indeks tlenowy usieciowanej żywicy LOI, najmniejsza zawartość tlenu w mieszaninie azot-tlen, wyrażona w procentach objętościowych, przy której zachodzi proces palenia, z 21%, czyli wartości dla standardowych utwardzaczy, do 48%.

Z pracy pt. „Preparation of poly(phosphoric acid piperazine) and its application as an effective flame retardant for epoxy resin”, M.-J. Xu, S.-Y. Xia, Ch. Liu, B. Li, *Chinese Journal of Polymer Science* 36, 2018, 655–664, znany jest uniepalniający dodatek piperazyny kwasu polifosforowego, określany jako PPAP, który wraz z utwardzaczem m-fenyleneodiaminą zmieszano z żywicą epoksydową w celu przygotowania termoutwardzalnych tworzyw epoksydowych o zmniejszonej palności.

W pracy pt. „Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin”, *Polymer Degradation and Stability*, 95(2), 2010, 144–153, zmieszano w różnych proporcjach z komercyjną żywicą epoksydową, triglicydylo-p-aminofenolem – TGAP i utwardzaczem 4,4-diaminodifenylosulfonem – DDS, utwardzacz termoplastyczny – polieterosulfon – PES i szereg różnych rodzajów środków zmniejszających palność, zauważając, że wszystkie środki zmniejszające palność obniżały temperaturę rozkładu żywicy epoksydowej. Środki zmniejszające palność zawierające fosfor i azot zmniejszały utlenianie karbonizatu, prowadząc do większej ilości resztkowego karbonizatu, podczas gdy środki zmniejszające palność zawierające halogeny miały mniejszy wpływ na ten etap.

Charakterystykę żywic epoksydowych zmodyfikowanych za pomocą pęczniącego środka zmniejszającego palność zawierającego krzem Si-IFR, którego strukturę stanowiła umieszczona w klatce bicykliczna makrocząsteczka zawierająca fosfor-krzem, w celu otrzymania żywicy epoksydowej o zmniejszonej palności, zamieszczono w pracy pt. „Thermal degradation behaviors and flame retardancy of epoxy resins with novel silicon-containing flame retardant”. *Journal of Applied Polymer Science* 127 (3), 2013, 1842–1847.

Znane są z publikacji pt. „Review recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic application”, M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, *Materials* 3, 2010, 4300–4327, różne rodzaje środków zmniejszających palność, w tym nieorganiczne środki zmniejszające palność, środki zmniejszające palność na bazie azotu, środki zmniejszające palność na bazie fosforu, halogenowane środki zmniejszające palność.

Z opisu patentowego nr PL214525 B1 znana jest kompozycja antypirenów zmniejszająca palność tworzyw sztucznych, składająca się z poli(fosforanu amonu) w ilości 20–35% wagowych, fosforanu dimetylopropylu w ilości 20–35% wagowych i wodorotlenku glinu III w ilości 30–60% wagowych, a zalecana jej ilość jako dodatek do tworzyw sztucznych wynosi 10–50% wagowo w stosunku do masy tworzywa.

Z opisu patentowego nr PL239388 B1 znany jest sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej palności i emisji dymu, który polega na dodaniu do nienasyconej żywicy poliestrowej fosforanowej soli pochodnej imidazolu mianowicie difosforan histydy w ilości 30% wagowych względem masy utwardzonej żywicy, a następnie mieszaninę tę poddaje się procesowi mieszania. Ponadto, w kolejnym etapie do mieszaniny wprowadza się 1–2% wagowych inicjatora polimeryzacji

względem masy nieutwardzonej żywicy, korzystnie nadtlenu metyloetyloketonu i ponownie poddaje procesowi mieszania.

Ze zgłoszenia patentowego nr US3821263 A znane są kompozycje substancji zawierających grupy halogenowe i fosforanowe do stosowania w układach metanowych, a otrzymane kompozycje zawierają wagowo 1–15% fosforu i 1–75% halogenu.

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

Z opisu patentowego nr PL228182 B znana jest kompozycja klejowa składająca się z żywicy epoksydowej otrzymanej z bisfenolu A i epichlorohydryny o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 oraz utwardzacza aminowego, zawierającego gramorównoważnik aktywnych atomów wodorowych 38 g/eq, oraz napełniacz w postaci cząsteczek metalicznych w ilości 2 części wagowych.

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. Kommann 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.

Celem wynalazku jest opracowanie kompozycji epoksydowej do wykonywania połączeń klejowych o zmniejszonej palności i zwiększonej wytrzymałości mechanicznej w stanie utwardzonym.

Istotą kompozycji epoksydowej zawierającej modyfikowaną za pomocą styrenu żywicę epoksydową o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s i utwardzacz poliamidowy w postaci poliaminoamidu o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s, według wynalazku, jest to, że składa się z modyfikowanej za pomocą styrenu żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s w ilości od 55,10% do 66% wagowo składu kompozycji, utwardzacza poliamidowego w postaci poliaminoamidu o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s w ilości od 33% do 44,07% wagowo składu kompozycji oraz antypirenu w postaci wodorotlenku glinu w ilości od 0,83% do 1% wagowo składu kompozycji.

Istotą sposobu wytwarzania kompozycji epoksydowej, według wynalazku, jest to, że do pojemnika z cieczą modyfikowaną za pomocą styrenu żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s w ilości od 55,10% do 66% wagowo składu kompozycji wprowadza się antypiren w postaci wodorotlenku glinu w ilości od 0,83% do 1% wagowo składu kompozycji. Następnie cieczą modyfikowaną za pomocą styrenu żywicę epoksydową i antypiren w postaci wodorotlenku glinu miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie 2 minut z prędkością obrotową 730 obr/min w temperaturze 22°C i przy wilgotności powietrza 23%. Po wymieszaniu wprowadza się utwardzacz poliamidowy w postaci poliaminoamidu o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s w ilości od 33% do 44,07% wagowo składu kompozycji. Następnie miesza się kompozycję epoksydową za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie od 0,5 do 2,5 minut z prędkością obrotową 460 obr/min w temperaturze 22°C i przy wilgotności powietrza 23%, po czym kompozycję epoksydową utwardza się w temperaturze 20°C i wilgotności 27% w czasie 192 godzin.

Korzystnie jest, gdy miesza się kompozycję epoksydową za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie 2 minut.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że wytworzona sposobem według wynalazku kompozycja epoksydowa charakteryzuje się zmniejszoną palnością oraz zwiększoną wytrzymałością mechaniczną kompozycji epoksydowej w stanie utwardzonym w stosunku do znanych kompozycji epoksydowych zawierających różne rodzaje środków modyfikujących zmniejszających palność kompozycji epoksydowej – antypirenów, czyli opóźniaczy palenia. Zastosowanie antypirenu w postaci wodorotlenku

glinu przyczynia się do zmodyfikowania kompozycji epoksydowej w celu nadania tworzywu polimerowemu cechy trudno palnej.

Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej w pierwszym przykładzie wykonania polegał na tym, że do pojemnika z cieklą modyfikowaną za pomocą styrenu żywicy epoksydowej Epidian 53 o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s w ilości 100 g wprowadzono antypiren w postaci wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ w ilości 1,5 g. Następnie cieklą modyfikowaną za pomocą styrenu żywicę epoksydową i antypiren w postaci wodorotlenku glinu mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie 2 minut z prędkością obrotową 730 obr/min w temperaturze 22°C i przy wilgotności powietrza 23%. Po wymieszaniu wprowadzono utwardzacz poliamidowy w postaci poliaminoamidu PAC o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s, w ilości 80 g. Po wprowadzeniu utwardzacza mieszano kompozycję epoksydową za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie 2 minut z prędkością obrotową 460 obr/min w temperaturze 22°C i przy wilgotności powietrza 23%. Następnie kompozycję epoksydową utwardzono w temperaturze 20°C i wilgotności 27% w czasie 192 godzin.

Wytworzona kompozycja epoksydowa składa się z modyfikowanej za pomocą styrenu żywicy epoksydowej Epidian 53 o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s w ilości 100 g, utwardzacza poliamidowego w postaci poliaminoamidu PAC o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s w ilości 80 g oraz antypirenu w postaci wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ w ilości 1,5 g.

Wytworzoną kompozycję epoksydową poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie zgodnie z normą ISO 604. Określono, że wytrzymałość na ściskanie wytworzonej kompozycji wynosi 58,6 MPa, a odkształcenie ściskające wynosi 5,4%.

Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej w drugim przykładzie wykonania polegał na tym, że do pojemnika z cieklą modyfikowaną za pomocą styrenu żywicy epoksydowej Epidian 53 o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s w ilości 100 g wprowadzono antypiren w postaci wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ w ilości 1,5 g. Następnie cieklą modyfikowaną za pomocą styrenu żywicę epoksydową i antypiren w postaci wodorotlenku glinu mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie 2 minut z prędkością obrotową 730 obr/min w temperaturze 22°C i przy wilgotności powietrza 23%. Po wymieszaniu wprowadzono utwardzacz poliamidowy w postaci poliaminoamidu PAC o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s, w ilości 50 g. Po wprowadzeniu utwardzacza mieszano kompozycję epoksydową za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie 2 minut z prędkością obrotową 460 obr/min w temperaturze 22°C i przy wilgotności powietrza 23%. Następnie kompozycję epoksydową utwardzano w temperaturze 20°C i wilgotności 27% w czasie 192 godzin.

Wytworzona kompozycja epoksydowa składa się z modyfikowanej za pomocą styrenu żywicy epoksydowej Epidian 53 o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s w ilości 100 g, utwardzacza poliamidowego w postaci poliaminoamidu PAC o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s w ilości 50 g oraz antypirenu w postaci wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ w ilości 1,5 g.

Wytworzoną kompozycję epoksydową poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie zgodnie z normą ISO 604. Określono, że wytrzymałość na ściskanie wytworzonej kompozycji wynosi 57,3 MPa, a odkształcenie ściskające wynosi 5,1%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja epoksydowa zawierająca modyfikowaną za pomocą styrenu żywicę epoksydową o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s i utwardzacz poliamidowy w postaci poliaminoamidu o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s **znamienna tym**, że składa się z modyfikowanej za pomocą styrenu żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s w ilości od 55,10% do 66% wagowo składu kompozycji, utwardzacza poliamidowego w postaci poliaminoamidu o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s w ilości od 33% do 44,07% wagowo składu kompozycji oraz antypirenu w postaci wodorotlenku glinu w ilości od 0,83% do 1% wagowo składu kompozycji.

2. Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowej określonej w zastrz. 1, **znamienny tym**, że do pojemnika z ciekłą modyfikowaną za pomocą styrenu żywicą epoksydową o liczbie epoksydowej co najmniej 0,41 mol/100 g i lepkości w 25°C od 900 do 1500 mPa·s w ilości od 55,10% do 66% wagowo składu kompozycji wprowadza się antypiren w postaci wodorotlenku glinu w ilości od 0,83% do 1% wagowo składu kompozycji, po czym ciekłą modyfikowaną za pomocą styrenu żywicę epoksydową i antypiren w postaci wodorotlenku glinu miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie 2 minut z prędkością obrotową 730 obr/min w temperaturze 22°C i przy wilgotności powietrza 23%, a następnie po wymieszaniu wprowadza się utwardzacz poliamidowy w postaci poliaminoamidu o liczbie aminowej od 290 do 360 mg KOH/g i lepkości w 25°C od 10000 do 27000 mPa·s w ilości od 33% do 44,07% wagowo składu kompozycji, po czym miesza się kompozycję epoksydową za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie od 0,5 do 2,5 minut z prędkością obrotową 460 obr/min w temperaturze 22°C i przy wilgotności powietrza 23%, a następnie kompozycję epoksydową utwardza się w temperaturze 20°C i wilgotności 27% w czasie 192 godzin.
3. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że miesza się kompozycję epoksydową za pomocą mieszadła mechanicznego kotwicowego w czasie 2 minut.