

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235723**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422454**

(51) Int.Cl.

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 133/10 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **07.08.2017**

(54) **Sposób wytwarzania połączenia klejowego i strukturalny, fotoutwardzalny klej do szkła**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

11.02.2019 BUP 04/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

05.10.2020 WUP 15/20

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZBIGNIEW CZECH, Dobra, PL
PAULINA BEDNARCZYK, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 235723 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania połączenia klejowego i strukturalny, fotoutwardzalny klej do szkła. Klej ten znajduje zastosowanie do łączenia ze sobą elementów szklanych albo do łączenia szkła z innymi materiałami takimi jak np. stal, aluminium, inne metale oraz tworzywa sztuczne. W tym ostatnim przypadku utwardzanie kleju następuje od strony klejonego elementu szklanego. Rozerwanie klejonego złącza po jego utwardzeniu jest możliwe tylko przy jednoczesnym zniszczeniu szkła lub innego łączonego ze szkłem materiału, co oznacza, że wytrzymałość mechaniczna spoiny klejowej pomiędzy dwoma sklejanymi elementami jest wyższa od wytrzymałości szkła oraz połączonego ze szkłem materiału.

Fotoreaktywne kompozycje polimerowe są stosowane głównie jako lakiery do paznokci, drewna, metali oraz tworzyw sztucznych. Tego typu lakiery są utwardzane głównie pod specjalnymi lampami UV, emitującymi niewidzialne promieniowanie ultrafioletowe. Ostatnio do tego celu coraz częściej próbuje się zastosować lampy LED, emitujące promieniowanie widzialne w zakresie około 450 nm.

Z opisu patentowego PL/EP 1806327 znane są kompozycje utwardzane UV zawierające przynajmniej jedną żywicę i jeden fotoinicjator a także przynajmniej jedną dalszą substancję, która jest woskiem. Żywica jest żywicą epoksydową na bazie bisfenolu A rozcieńczoną w monomerze utwardzalnym promieniowaniem UV. Kompozycja ta oprócz żywicy epoksydowej na bazie bisfenolu A ma żywicę z grupami funkcyjnymi takimi jak wolne ugrupowania amino-, hydrokso-, epoksy-, kwasowe, bezwodników kwasowych i/albo akrylowe. Natomiast z opisu wynalazku US5770321 znane jest zastosowanie układu warstw szyb powlekanych za pomocą rozpylania jonowego. Opis wynalazku US5294653 donosi o trójskładnikowej kompozycji na bazie wody do szkła do wnętrza, której jednym ze składników jest wodna dyspersja polimeru akrylanowego z hydroksylowymi grupami funkcyjnymi. Kolejnym składnikiem kompozycji jest trialkoksylsilan zawierający epoksydową grupę funkcyjną. Opis zgłoszeniowy wynalazku US2012270038 donosi o utwardzanej promieniowaniem UV kompozycji zawierającej uretanoakrylan oraz izobornilo(met)akrylan jako fotoreaktywny rozcieńczalnik. Opis patentowy KR100955046 ujawnia informacje o fotoreaktywnej kompozycji do szkła zawierającej silikonoakrylan oraz fluorowany uretanoakrylan. Z opisu zgłoszeniowego wynalazku US 19870132247 znana jest fotoreaktywna kompozycja zawierająca uretano(met)akrylan o więcej niż jednej grupie akrylanowej, żywicę węglowodorową, kwas (met)akrylowy oraz fotoinicjator. Amerykański patent US 6,607,632 opisuje strukturalny klej do łączenia szkła na bazie cyanoakrylanów. Opis patentowy US 8,765,833 ujawnia przepuszczalną dla promieniowania UV kompozycję zawierającą polimery na bazie uretanoakrylanów o masie cząsteczkowej pomiędzy 50000 a 200000 daltonów oraz inicjatory fotopolimeryzacji. Jako rozcieńczalnik fotoreaktywny zastosowano monofunkcyjne metakrylany oraz diizocyjaniany. Z opisu zgłoszenia wynalazku P.421088 znany jest strukturalny klej do szkła utwardzalny pod wpływem promieniowania UV, który składa się z 40–80% wagowych alifatycznego uretanoakrylanu, 10–40% wagowych wielofunkcyjnego akrylanu, 5–10% wagowych kwasu winylofosforowego, 3–8% wagowych kwasu 2-akryloamido-2-sulfonowego, 1–10% wagowych rodnikowego fotoinicjatora i 1–10% wagowych promotora adhezji. Wszystkie komponenty kleju stanowią 100%.

Sposób wytwarzania połączenia klejowego, według wynalazku, pomiędzy dwoma płytkami z których co najmniej jedna stanowi płytkę szklaną, polegający na naniesieniu na jedną płytkę strukturalnego, fotoutwardzalnego kleju, zawierającego uretanoakrylan i fotoinicjator rodnikowy, i przyklejeniu drugiej płytki, następnie usieciowaniu kleju pod wpływem promieniowania, charakteryzuje się tym, że nanosi się klej składający się z 35–60% wagowych 7,7,9-trimetylo-4,13-dioksa-3,14-dioksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu), 20–40% wagowych żywicy epoksydowej, 10–20% wagowych hydrokso (met)akrylanu, 5–10% wagowych zawierającego w swojej strukturze grupy eterowe wielofunkcyjnego (met)akrylanu oraz 0,5–5% wagowych rodnikowego fotoinicjatora absorbującego promieniowanie LED w obszarze 450 nm, przy czym wszystkie komponenty kleju stanowią 100% wagowych, a klej naświetla się lampą LED emitującą promieniowania w obszarze 450 nm o mocy od 8 do 20 Wat i w czasie od 60 do 150 sekund.

Strukturalny, fotoutwardzalny klej do szkła, według wynalazku, zawierający uretanoakrylan i fotoinicjator rodnikowy, charakteryzuje się tym, że składa się z 35–60% wagowych 7,7,9-trimetylo-4,13-dioksa-3,14-dioksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu), 20–40% wagowych żywicy epoksydowej, 10–20% wagowych hydrokso (met)akrylanu, 5–10% wagowych zawierającego

w swojej strukturze grupy eterowe wielofunkcyjnego (met)akrylanu oraz 0,5–5% wagowych rodnikowego fotoinicjatora absorbującego promieniowanie LED w obszarze 450 nm. Wszystkie komponenty kleju stanowią 100% wagowych.

Strukturalny, fotoutwardzalny klej jest utwardzalny pod lampą LED emitującą promieniowanie w obszarze 450 nm o mocy od 8 do 20 Wat i w czasie od 60 do 150 sekund.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest to, że utwardzona promieniowaniem LED spoina klejowa wykazuje wytrzymałość na ścinanie powyżej 7 MPa. Klej według wynalazku ma wysoki połysk i gładką powierzchnię, charakteryzuje się łatwością w rozprowadzaniu cienkiej warstwy. Uzyskany w ten sposób film utwardza się w krótkim czasie pod lampą LED tworząc elastyczne powłoki, co doskonale wpływa na właściwości użytkowe sklejanych podłoży. Klej ma bardzo dobrą przyczepność do powierzchni szklanych i dobrze do nich przylega. Jest odporny na niszczące działanie rozpuszczalników organicznych, takich jak np. aceton, izopropanol, octan butylu, octan etylu, etanol oraz metyloetyloketon.

Wynalazek opisują bliżej poniższe przykłady wykonania. Podane procenty wagowe odnoszą się do całkowitej masy kompozycji fotoreaktywnego kleju.

Przykład I

Fotoreaktywny klej zawierający 35 g (35% wag.) 7,7,9-trimetylo-4,13-dioekso-3,14-dioeksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu) firmy Evonik, 40 g (40% wag.) żywicy epoksydowej Epon 828 firmy Shell Chemical, 10 g (10% wag.) akrylanu 2-hydroksyetylu firmy BASF, 10 g (10% wag.) zawierającego w swojej strukturze grupy eterowe dimetakrylanu glikolu trietylenowego (TRGDMA) firmy Evonik oraz 5 g (5% wag.) fotoinicjatora rodnikowego absorbującego promieniowanie LED w obszarze około 450 nm Irgacure 2100 (firmy BASF) naniesiono przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości 30 g/m² na płytkę szklaną o grubości 3 mm, i następnie po przyklejeniu do warstwy kleju drugiej płytki szklanej o grubości 3 mm całość utwardzono z obu stron poprzez łączone szkło w czasie 60 sekund pod lampą LED amerykańskiej firmy Aton, emitującej promieniowanie LED w zakresie 370–420 nm o mocy 12 W. Uzyskane w ten sposób złącze szklane poddano badaniu wytrzymałościowemu na rozrywanie na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell uzyskując wartość kohezji 8,0 MPa.

Przykład II

Fotoreaktywny klej zawierający 60 g (60% wag.) 7,7,9-trimetylo-4,13-dioekso-3,14-dioeksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu) firmy Evonik, 20 g (20% wag.) żywicy epoksydowej ERL 4221 firmy Union Carbide, 10 g (10% wag.) akrylanu 2-hydroksypropylu firmy BASF, 5 g (5% wag.) zawierającego w swojej strukturze grupy eterowe dimetakrylanu glikolu polietylenowego (PEG-200-DMA) firmy IGM Resins oraz 5 g (5% wag.) fotoinicjatora rodnikowego absorbującego promieniowanie LED w obszarze około 450 nm Irgacure 819 (firmy BASF) naniesiono przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości 45 g/m² na płytkę szklaną o grubości 3 mm, i następnie po przyklejeniu do warstwy kleju drugiej płytki szklanej o grubości 3 mm całość utwardzono z obu stron poprzez łączone szkło w czasie 60 sekund pod lampą LED amerykańskiej firmy Aton, emitującej promieniowanie LED w zakresie 370–420 nm o mocy 10 W. Uzyskane w ten sposób złącze szklane poddano badaniu wytrzymałościowemu na rozrywanie na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell uzyskując wartość kohezji 7,7 MPa.

Przykład III

Fotoreaktywny klej zawierający 42 g (42% wag.) 7,7,9-trimetylo-4,13-dioekso-3,14-dioeksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu) firmy Evonik, 30 g (30% wag.) żywicy epoksydowej DER 736 firmy Dow Chemical, 20 g (20% wag.) metakrylanu 2-hydroksypropylu firmy BASF, 7,5 g (7,5% wag.) zawierającego w swojej strukturze grupy eterowe triakrylanu etoksylowanego trimetylolopropanu (TMP3EOTA) firmy BASF oraz 0,5 g (0,5% wag.) fotoinicjatora rodnikowego absorbującego promieniowanie LED w obszarze około 450 nm Irgacure 819 (firmy BASF) naniesiono przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości 60 g/m² na płytkę szklaną o grubości 3 mm, i następnie po przyklejeniu do warstwy kleju drugiej płytki szklanej o grubości 3 mm całość utwardzono z obu stron poprzez łączone szkło w czasie 90 sekund pod lampą LED amerykańskiej firmy Aton, emitującej promieniowanie LED w zakresie 370-420 nm o mocy 8 W. Uzyskane w ten sposób złącze szklane poddano badaniu wytrzymałościowemu na rozrywanie na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell uzyskując wartość kohezji 8,2 MPa.

Przykład IV

Fotoreaktywny klej zawierający 50 g (50% wag.) 7,7,9-trimetylo-4,13-dioekso-3,14-dioeksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu) firmy Evonik, 27 g (27% wag.) żywicy epoksydowej Araldite RD-2 firmy Huntsman Corporation, 15 g (15% wag.) metakrylanu 3-hydroksypropylu firmy BASF, 7 g (7% wag.) zawierającego w swojej strukturze grupy eterowe dimetakrylanu glikolu polietylenowego 200 (PEG-200-DMA) firmy IGM Resins oraz 1 g (1% wag.) fotoinicjatora rodnikowego absorbującego promieniowanie LED w obszarze około 450 nm UV 500 (firmy NewSun) naniesiono przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości 75 g/m² na płytkę szklaną o grubości 3 mm, i następnie po przyklejeniu do warstwy kleju drugiej płytki szklanej o grubości 3 mm całość utwardzono z obu stron poprzez łączone szkło w czasie 120 sekund pod lampą LED amerykańskiej firmy Aton, emitującej promieniowanie LED w zakresie 370–420 nm o mocy 15 W. Uzyskane w ten sposób złącze szklane poddano badaniu wytrzymałościowemu na rozrywanie na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell uzyskując wartość kohezji 10,1 MPa.

Przykład V

Fotoreaktywny klej zawierający 39 g (39% wag.) 7,7,9-trimetylo-4,13-dioekso-3,14-dioeksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu) firmy Evonik, 40 g (40% wag.) żywicy epoksydowej Epi-Rex 521 firmy Hi-Tec Polymers, 13 g (13% wag.) akrylanu 4-hydroksybutylu firmy BASF, 6 g (6% wag.) zawierającego w swojej strukturze grupy eterowe diakrylanu glikolu polietylenowego 400 (PEG400DA) firmy IGM Resins oraz 2 g (2% wag.) fotoinicjatora rodnikowego absorbującego promieniowanie LED w obszarze około 450 nm DETX (firmy NewSun) naniesiono przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości 90 g/m² na płytkę szklaną o grubości 3 mm, i następnie po przyklejeniu do warstwy kleju drugiej płytki szklanej o grubości 3 mm całość utwardzono z obu stron poprzez łączone szkło w czasie 100 sekund pod lampą LED amerykańskiej firmy Aton, emitującej promieniowanie LED w zakresie 370–420 nm o mocy 12 W. Uzyskane w ten sposób złącze szklane poddano badaniu wytrzymałościowemu na rozrywanie na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell uzyskując wartość kohezji 9,6 MPa.

Przykład VI

Fotoreaktywny klej zawierający 40 g (40% wag.) 7,7,9-trimetylo-4,13-dioekso-3,14-dioeksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu) firmy Evonik, 32 g (32% wag.) żywicy epoksydowej ERL 4290 firmy Union Carbide, 17 g (17% wag.) metakrylanu 2-hydroksyetylu firmy BASF, 8 g (8% wag.) zawierającego w swojej strukturze grupy eterowe tetraakrylanu alkocyklowanego pentaerytrytolu Photomer 4172F firmy IGM Resins oraz 3 g (3% wag.) fotoinicjatora rodnikowego absorbującego promieniowanie LED w obszarze około 450 nm Irgacure 2100 (firmy BASF) naniesiono przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości 120 g/m² na płytkę szklaną o grubości 3 mm i następnie po przyklejeniu do warstwy kleju drugiej płytki szklanej o grubości 3 mm całość utwardzono z obu stron poprzez łączone szkło w czasie 120 sekund pod lampą LED amerykańskiej firmy Aton emitującej promieniowanie LED w zakresie 370–420 nm o mocy 20 W. Uzyskane w ten sposób złącze szklane poddano badaniu wytrzymałościowemu na rozrywanie na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell uzyskując wartość kohezji 11,0 MPa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania połączenia klejowego pomiędzy dwoma płytkami, z których co najmniej jedna stanowi płytkę szklaną, polegający na naniesieniu na jedną płytkę strukturalnego, fotoutwardzalnego kleju, zawierającego uretanoakrylan i fotoinicjator rodnikowy, i przyklejeniu drugiej płytki, następnie usieciowaniu kleju pod wpływem promieniowania, **znamienny tym**, że nanosi się klej składający się z 35–60% wagowych 7,7,9-trimetylo-4,13-dioekso-3,14-dioeksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu), 20–40% wagowych żywicy epoksydowej, 10–20% wagowych hydroksy (met)akrylanu, 5–10% wagowych zawierającego w swojej strukturze grupy eterowe wielofunkcyjnego (met)akrylanu oraz 0,5–5% wagowych rodnikowego fotoinicjatora absorbującego promieniowanie LED w obszarze 450 nm, przy czym wszystkie komponenty kleju stanowią 100% wagowych, a klej naświetla się lampą LED emitującą promieniowania w obszarze 450 nm o mocy od 8 do 20 Wat i w czasie od 60 do 150 sekund.

2. Strukturalny, fotoutwardzalny klej do szkła, zawierający uretanoakrylan i fotoinicjator rodnikowy, **znamienny tym**, że składa się z 35–60% wagowych 7,7,9-trimetylo-4,13-dioksa-3,14-dioksa-5,12-diazaheksadekano-1,16-diylo-bis(2-metyloakrylanu), 20–40% wagowych żywicy epoksydowej, 10–20% wagowych hydroksy (met)akrylanu, 5–10% wagowych zawierającego w swojej strukturze grupy eterowe wielofunkcyjnego (met)akrylanu oraz 0,5–5% wagowych rodnikowego fotoinicjatora absorbującego promieniowanie LED w obszarze 450 nm, przy czym wszystkie komponenty kleju stanowią 100% wagowych.
3. Strukturalny, fotoutwardzalny klej do szkła według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jest utwardzalny pod lampą LED emitującą promieniowania w obszarze 450 nm o mocy od 8 do 20 Wat i w czasie od 60 do 150 sekund.