

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 241970 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **428986**

(22) Data zgłoszenia: **2019.02.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.08.24 BUP 18/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.02 WUP 01/2023**

(51) MKP:

C09J 7/38 (2018.01)

C09J 7/10 (2018.01)

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA KOWALCZYK, Szczecin, PL
KONRAD GZIUT, Szczecin, PL
LILIANNA HUBAR, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych o zwiększonej odporności termicznej

PL 241970 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych o zwiększonej odporności termicznej. Taśmy te mogą być wykorzystywane do łączenia materiałów, zwłaszcza metali (podłoża aluminiowe, stalowe).

Z opisu wynalazku WO 02/079337 znany jest sposób wytwarzania taśm konstrukcyjnych do łączenia różnego rodzaju elementów wytwarzanych poprzez mieszanie termoplastycznych poliestrów, żywic epoksydowych, kopolimeru octan winylu-etylen, termoplastycznych żywic (met)akrylanowych, monomerów bądź polimerów z grupami hydroksylowymi oraz fotoinicjatorów. Wytworzone filmy adhezyjne wzmacniane są włóknami szklanymi. Przed utwardzeniem filmy klejowe wykazują adhezję $0,6 \div 2 \text{ N/mm}$, a po utwardzeniu złącza klejowe cechują się wytrzymałością na ścianie $6,3 \div 20,9 \text{ MPa}$. Klej wytworzony wg tego opisu cechuje się poprawioną zdolnością do płynięcia na zimno i akceptowalną adhezją oraz właściwościami wytrzymałościowymi dzięki wzmocnieniom w postaci włókien (także zakapsułkowanych). Natomiast proces utwardzania jest inicjowany poprzez naświetlanie promieniowaniem UV (200 do 700 nm) lub promieniowaniem aktywnym (nie wymaga utwardzania termicznego). Z opisu wynalazku WO2005/073330 oraz US2008/0251201 znany jest sposób otrzymywania taśm klejących do połączeń konstrukcyjnych, np. w przemyśle motoryzacyjnym, przy czym taśma klejąca składa się z perforowanej lub nieperforowanej warstwy metalowej oraz warstwy klejowej, którą stanowią domeny kleju samoprzylepnego ($10 \div 90\%$) oraz domeny reaktywnej termo- lub UV utwardzalnej kompozycji klejowej (np. żywice epoksydowe, uretanowe, izocyjaniany, żywice bismaleimidowe, fenolowe i ich mieszaniny). Z kolei z opisu wynalazku US8197944 znany jest sposób wytwarzania jednoskładnikowych klejów konstrukcyjnych o wysokiej adhezji początkowej, zawierających co najmniej jeden zagęstnik i napełniacz, dostępnych w dowolnej formie użytkowej, tj. filmów, wykrojów, pasów, pałeczek, żyłek. Kleje te są wytwarzane poprzez mieszanie znanych klejów konstrukcyjnych (w ilości $50 \div 70\%$ wag.) z zagęstnikiem tj. wysokocząsteczkową substancją organiczną zdolną do absorpcji płynów, takich jak agar, guma arabska, skrobia (w ilości $5 \div 50\%$ wag.) oraz napełniaczem najlepiej nieorganicznym np. krzemionką (w ilości $0 \div 50\%$ wag.), w temperaturze $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Kleje te mogą być utwardzane pod wpływem temperatury, wody zawartej w powietrzu lub tlenu. Natomiast z opisu wynalazku US2004/0113983 znane są kleje konstrukcyjne termoutwardzalne, które po utwardzeniu cechuje 10% wydłużenie przy zerwaniu i temperatura zeszklenia większa niż 80°C . Przeznaczone są one do zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym. Kleje te cechuje brak kleistości w temperaturze pokojowej oraz postać ciekła lub pasty, chociaż preferowane są termoplastyczne bloki o temperaturze topnienia $80 \div 150^\circ\text{C}$. Są to mieszaniny żywic epoksydowych (alifatycznych, cykloalifatycznych lub aromatycznych) oraz termoplastów, tj. polieterów z grupami hydroksylowymi (fenoplasty), utwardzacza (alifatycznych bądź aromatycznych amin i ich adduktów, amidoamin, poliamidów, bezwodników kwasowych, izocyjanianów, merkaptanów, imidazoli, kompleksów BF_3), modyfikatorów udarności typu core/shell, poroforu (związki zawierające azot jak aminy lub amidy) oraz napełniacza. Poszczególne składniki (lub ich przedmieszki) są dodawane do ekstrudera i mieszane ze sobą. Z opisu wynalazku WO2013/070415 znany jest natomiast sposób otrzymywania klejów strukturalnych do wysokowytrzymałych połączeń metali i innych materiałów stosowanych w lotnictwie, znamienny tym, iż są to kleje dwuskładnikowe złożone z kompozycji żywic (część A) oraz utwardzacza (część B), przeznaczone do utwardzania (po uprzednim zmieszaniu tych składników) w temperaturze 93°C . Z opisu wynalazku WO2014/031838 znany jest sposób otrzymywania konstrukcyjnych filmów klejących przeznaczonych do łączenia metali. Kleje te zawierają żywice epoksydowe o równoważniku epoksydowym mniejszym niż 250 g/eqv. , termoplastyczne żywice o temperaturze topnienia $60 \div 140^\circ\text{C}$, utwardzacza oraz opcjonalnie dodatki uelastyczniające i porofory. Poszczególne składniki kompozycji klejowej są ze sobą mieszane w temperaturze pokojowej lub podwyższonej (do 80°C) a następnie powlekane na papier dehezyjny. Otrzymane w ten sposób filmy klejowe o grubości $0,05 \div 25 \text{ mm}$ mogą być klejące lub nieklejące w temperaturze pokojowej. Z opisu wynalazku EP3170657 znany jest sposób otrzymywania wielowarstwowej taśmy konstrukcyjnej, składającej się przynajmniej z jednej warstwy klejowej i jednej warstwy o porowatej strukturze. Warstwę klejową tworzy mieszanina żywicy epoksydowej i utwardzacza. Jako żywice epoksydowe stosuje się te o równoważniku epoksydowym mniejszym niż 250 g/eqv. i zawierające $2 \div 4$ grup epoksydowych w cząsteczce, ciekłe lub półciekłe w temperaturze pokojowej (pochodne bisfenolu A, E, F lub S). Mogą to być również reaktywne rozcieńczalniki epoksydowe (di- i poliglicydylowe etery). Z opisu patentowego PL 211188 znany jest sposób syntezy prekursorów poliakrylanowych samoprzylepnych klejów struktu-

ralnych polegający na polimeryzacji wolnorodnikowej estrów alkilowych kwasu akrylowego (także z grupami bocznymi – hydroksylową oraz epoksydową) w obecności nienasyconego fotoinicjatora i następnie modyfikacji za pomocą termicznie reagującego związku sieciującego (tj. żywice epoksydowe, aminy, dicyjanodiamid, imidazole lub addukty kwasów Lewisa). Otrzymane filmy klejowe są sieciowane promieniowaniem ultrafioletowym, a następnie utwardzane termicznie w temperaturze $120^{\circ} \div 150^{\circ}\text{C}$, dając po utwardzeniu złącza klejowe o wytrzymałości na ścinanie rzędu (jedynie) 30 do 120 N. Z kolei z opisu patentowego PL 220529 znany jest sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm strukturalnych polegający na syntezie kopolimeru epoksyakrylanowego na drodze klasycznej polimeryzacji wolnorodnikowej oraz jego modyfikacji żywicami epoksydowymi (w ilości $100 \div 200\%$ wag.), fotoinicjatorem I rodzaju, oligomerami wielofunkcyjnymi, związkami obniżającymi napięcie powierzchniowe oraz utwardzaczami utajonymi. Wytworzona w ten sposób taśma strukturalna nadaje się do utwardzania termicznego w temperaturze $130 \div 150^{\circ}\text{C}$ dając w efekcie połączenia klejowe metali o wytrzymałości na ścinanie ok. $11 \div 14,5$ MPa. Natomiast z opisu patentowego PL 223469 znany jest sposób polepszania adhezji samoprzylepnych klejów strukturalnych poprzez modyfikację kompozycji klejowej (znanej z PL 215786) za pomocą kleju silikonowego, co wpływa jedynie na podwyższenie adhezji, a nie wpływa na wynik wytrzymałości na ścinanie ($7 \div 12$ MPa).

Natomiast zastosowanie nieorganiczno/organicznych nanonapełniaczy, tj. poli(organosilsekwoksanów) tzw. POSS jako modyfikatorów polimerów znane jest tylko z kilku opisów patentowych oraz doniesień w literaturze naukowej. Z opisu wynalazku EP1991610 znany jest sposób modyfikacji (poprzez dyspergowanie) poliolefin: mono- i kopolimerów etylenu i propylenu z POSS o strukturze klatkowej. Otrzymane kompozyty polietylenu charakteryzują się korzystnymi właściwościami mechanicznymi, tj. wyższą udarnością, wytrzymałością na zerwanie oraz dobrą stabilnością termiczną w warunkach wysokotemperaturowego przetwórstwa. Z opisu patentowego PL 217215 znany jest kompozyt polietylenowy zawierający od 0,1 do 10 części wagowych funkcjonalizowanego oligosilsekwoksanu, z winylową grupą funkcyjną (korzystnie jako POSS stosuje się okta(dimetylosiloksy-winylo)oktasilsekwoksan) oraz inicjator wolnorodnikowy. Z opisu patentowego US8044152 znany jest sposób otrzymywania kompozytu epoksydowego zawierającego POSS poprzez reakcję żywicy epoksydowej z POSS zawierającym grupy izocyjanianowe. Otrzymane, po utwardzeniu termicznym, kompozyty charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną i mniejszą podatnością na degradację.

Z opisów patentowych znane jest także wykorzystanie niektórych POSS jako utwardzaczy żywic epoksydowych, tj. bis(heptafenylglinosilsekwoksanu) (PL 217788) lub bis(heptaizooktyloglinosilsekwoksanu) (PL 222763). Znany jest także sposób modyfikacji żywic epoksydowych za pomocą syntetyzowanej episiarczkowej pochodnej silsekwoksanu o nazwie oktakis[(3-(tiiran-2-ylo)propylo)dimetylosilosy]oktasilsekwoksan (PL 222439) w celu podwyższenia jej odporności termicznej. Z kolei z opisu patentowego PL 220623 znane jest wykorzystanie POSS z grupami izocyjanianowymi, tj. oktakis[(2-(3-((1-metylo-1-izocyjaniano)fenylo)propylo)-dimetylosiloksy)oktasilsekwoksanu] jako środka spieniającego stosowanego do wytworzenia spienionego nanokompozytu poliamidu 6. Znany jest także sposób otrzymywania żywic epoksydowych o zwiększonym indeksie tlenowym przy zastosowaniu niektórych POSS, tj. zawierających grupy dodekafenylowe, epoksycykloheksylowe lub glicydyłowe, przy czym stosowane POSS są dyspergowane w matrycy polimerowej.

Sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych o zwiększonej odporności termicznej, według wynalazku, polega na mieszanii składników fotoreaktywnego kopolimeru epoksyakrylanowego, ich polimeryzacji wolnorodnikowej w rozpuszczalniku organicznym w obecności inicjatora rodnikotwórczego, modyfikacji otrzymanego kopolimeru, naniesieniu na nośnik, odparowaniu rozpuszczalnika i sieciowaniu promieniowaniem UV. Istota wynalazku polega na tym, że fotoreaktywny kopolimer epoksyakrylanowy wytwarza się z 52–84% wagowych estrów alkilowych kwasu akrylowego o długości łańcucha węglowego od 4 do 12 atomów, 0–5% wagowych metakrylanu metylu lub metakrylanu acetoacetoksyetylu, 5 ÷ 15% wagowych estrów alkilowych kwasu akrylowego zawierających w łańcuchu bocznym grupę hydroksylową i do 4 atomów węgla, 5 ÷ 15% wagowych akrylanu glicydyłu lub metakrylanu glicydyłu, 1 ÷ 3% wagowych nienasyconego fotoinicjatora rodnikotwórczego (w ilości 0,5–2% wagowych, korzystnie 2,2-azobis(izobutyronitryl) lub nadtlenuk benzoilu) oraz 5–10% wagowych oligomerycznego akryloizobutylo silsekwoksanu (akrylo-POSS). Udział wagowy wszystkich komponentów fotoreaktywnego kopolimeru wynosi 100%. Modyfikację kopolimeru (50% wagowy roztwór w rozpuszczalniku organicznym) prowadzi się żywicą epoksydową na bazie bisfenolu A lub bisfenolu F w ilości 100%–200% wagowych w stosunku do masy kopolimeru (czyli w stosunku wagowym pomiędzy 1 : 1 a 1 : 2), utwardzaczami utajonymi w postaci adduktów kwasów Lewisa, pochodnych imidazolu, bezwodników

kwasów karboksylowych, związków fenolowych, dicyjanodiamidu bądź modyfikowanych imidazoli dicyjanodiamidu (tj. klasycznych utwardzaczy utajonych znanych z technologii żywic epoksydowych/klejów epoksydowych), cieczy jonowych stosowanych w ilości 0,5%–10% wagowych lub w ilości stechiometrycznej. Modyfikację prowadzi się również promotorami adhezji lub związkami obniżającymi napięcie powierzchniowe w postaci związków na bazie polimetylosiloksanów, poliakrylanów lub poliestrów, które stosuje się w ilości 0,5%–5% wagowych. Po modyfikacji klej nanosi się na nośnik – na folię lub papier dehezyjny, odparowuje się rozpuszczalnik i sieciuje się promieniowaniem UV w zakresie 200–400 nm.

Jako oligomeryczne akryloizobutylo silseskwiksany stosuje się handlowy związek MA0701 (Hybrid, USA). Rozwiązanie polega na wytworzeniu roztworu fotoreaktywnego epoksyakrylanu zawierającego w łańcuchu głównym kopolimeru akryloizobutylo POSS na drodze reakcji polimeryzacji rodnikowej mieszaniny monomerów akrylanowych z akryloizobutylo POSS pod wpływem inicjatora rodnikotwórczego oraz w obecności kopolimerizującego fotoinicjatora. Otrzymany roztwór fotoreaktywnego kopolimeru epoksyakrylanowego zawierający akrylo-POSS jest zdolny do fotosieciowania dzięki obecności w łańcuchu bocznym cząsteczek fotoinicjatora II rodzaju oraz zdolny do współutwardzania z żywicą epoksydową dzięki obecności grup epoksydowych w łańcuchu bocznym.

Korzystnie jako estry alkilowe kwasu akrylowego o długości łańcucha węglowego od 4 do 12 atomów stosuje się znane z technologii poliakrylanowych klejów samoprzylepnych monomery, w przypadku których temperatura zeszklenia otrzymanego kopolimeru wynosi od -70 do -20°C (obliczona zgodnie ze wzorem Foxa), m.in. akrylan butylu, akrylan pentylu, akrylan heksylu, akrylan heptylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan oktylu, akrylan izooktylu i/lub akrylan dodecyłu.

W celu zapewnienia kopolimerom mieszalności z żywicą epoksydową stosuje się podczas syntezy estry alkilowe kwasu akrylowego zawierające grupy wodorotlenowe oraz estry alkilowe kwasu (met)akrylowego zawierające grupy epoksydowe.

Korzystnie jako estry alkilowe kwasu akrylowego zawierające w łańcuchu bocznym grupę hydroksylową i do 4 atomów węgla stosuje się akrylan 2-hydroksyetylu, akrylan 3-hydroksypropylu lub akrylan 4-hydroksybutylu.

Korzystnie jako nienasycony fotoinicjator na bazie benzofenonu stosuje się 4-akryloilooksybenzofenon lub 4-metakryloilooksybenzofenon.

Korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się octan etylu, aceton lub metyloetyloketon.

Jako żywice epoksydowe na bazie bisfenolu A korzystnie stosuje się Epidian 1, Epidian 2, Epidian 4, Epidian 5, Epidian 6 lub Araldite GZ 601 x 75, Araldite GY 240, Araldite GY 250, Araldite GY 260, Araldite GY 266, Araldite GY 280, Araldite GY 2600, DER 332 oraz DER 337, Araldite GY 260, Polypox E 260 lub Epon 862. Jako żywice na bazie bisfenolu F stosuje się Epoxy Hard Fill, Araldite GY 281, Araldite GY 282, Araldite 285. Korzystnie jako cieczy jonowe stosuje się dicyjanoamid 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, dicyjanoamid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, tetrachlorożelazian (III) 1-butylo-3-metyloimidazoliowy lub bis(2,4,4-trimetylopentylo)-fosfinian triheksyloitetradecylofosfoniowy.

Po powleczeniu kompozycji klejowej na nośnik dehezyjny i po suszeniu otrzymuje się produkt o gramaturze od 90 do 150 g/m², o grubość 0,02 ÷ 0,12 mm. Taśmę poddaje się sieciowaniu promieniowaniem UV, w celu uzyskania filmu o właściwościach samoprzylepnych. Jako źródło promieniowania UV stosuje się typowe nisko, średnio- lub wysokociśnieniowe rtęciowe lampy UV emitujące spektralne promieniowanie UV oraz ekscymerowe lampy UV lub lasery ekscymerowe UV emitujące monochromatyczne promieniowanie UV o ściśle określonej długości fali. Naświetlanie promieniowaniem UV prowadzi się w celu nadania klejom odpowiedniej kohezji (wytrzymałości wewnętrznej). Uzyskane w ten sposób samoprzylepne taśmy konstrukcyjne aplikuje się na uprzednio przygotowane podłoża metalowe (alumi-niowe bądź stalowe), tj. odtłuszczone rozpuszczalnikami organicznymi lub ich mieszaniną, szlifowane lub po procesie anodowania. Utwardzanie złączy klejowych prowadzi się w temperaturze 130°C ÷ 190°C przez 30 ÷ 90 minut (utwardzanie termiczne) uzyskując trwałe połączenie elementów metalowych.

Połączenie uzyskane dzięki zastosowaniu taśmy samoprzylepnej według wynalazku zachowuje wytrzymałość doraźną powyżej 7 MPa po długim sezonowaniu w podwyższonej temperaturze oraz testach starzeniowych w komorze klimatycznej. Otrzymane według wynalazku samoprzylepne taśmy strukturalne mogą posłużyć do trwałego łączenia elementów metalowych (w szczególności aluminiowych lub stalowych), dodatkowo uszczelniając złącze i nadając mu odporność termiczną. Dodatkowo cechują się zwiększoną odpornością na działanie podwyższonej temperatury dzięki czemu mogą być stosowane w miejsce tradycyjnych metod spajania (np. z użyciem nitów, śrub czy poprzez lutowanie) wszędzie tam gdzie wymagane są trwałe i wysokowytrzymałe mechanicznie oraz termicznie połączenia sztywne (np. w przemyśle lotniczym, samochodowym czy budowlanym).

Wynalazek ilustrują bliżej poniższe przykłady wykonania. Właściwości samoprzylepne uzyskanej samoprzylepnej taśmy konstrukcyjnej mierzono wg normy AFERA, stosowanej przez Europejskie Stowarzyszenie Producentów Produktów Samoprzylepnych. Adhezję do stali mierzono wg normy AFERA 4001, kleistość – AFERA 4105 oraz kohezję w 20°C – AFERA 4012. Dwustronnie klejącą taśmę strukturalną aplikuje się na odtłuszczoną płytkę aluminiową 2024T3 i utwardza w temperaturze 160°C przez 50 min. Wytrzymałość doraźną utworzonych połączeń klejowych płytka aluminiowa/ samoprzylepna taśma konstrukcyjna mierzono wg normy PN-ISO 4587 na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010. We wszystkich podanych przykładach uzyskano samoprzylepne taśmy konstrukcyjne o wytrzymałości doraźnej powyżej 7 MPa, co pozwala zaliczyć otrzymane produkty do rodziny klejów konstrukcyjnych. Dodatkowo przeprowadzano testy wytrzymałości doraźnej utwardzonych połączeń po sezonowaniu przez 192 h w temperaturze 150°C (potwierdzając podwyższoną odporność termiczną taśm) oraz po testach starzeniowych w komorze klimatycznej w temperaturze 40°C i przy wilgotności 95% przez 30 dni. Uzyskane według przykładów wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Przykład I

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz układ dozujący mieszaninę monomerów umieszcza się 50 g rozpuszczalnika organicznego, tj. octanu etylu i ogrzewa się do temperatury wrzenia, po czym w ciągu 60 min. wkrapla się do niego 50 g mieszaniny monomerów wraz z inicjatorem, tj. 26 g akrylanu butylu (52% wag.), 2,5 g metakrylanu metylu (5% wag.), 7,5 g akrylanu 2-hydroksyetylu (15% wag.), 7,5 g metakrylanu glicydylu (15% wag.), 5 g akrylo-POSS (10% wag.) oraz 1,5 g nienasyconego fotoiniciatora tj. 4-akryloilooksybenzofenonu (3% wag.). Procenty wagowe odnoszą się do całkowitej masy otrzymywanego kopolimeru epoksyakrylanowego. Reakcję inicjuje inicjator polimeryzacji wolnorodnikowej 2,2'-azobisizobutyronitrylu dodany w ilości 0,25 g do mieszaniny monomerów (0,5% wag. w stosunku do całkowitej masy monomerów). Proces polimeryzacji rodnikowej prowadzi się przez 5 h, do uzyskania roztworu kopolimeru o lepkości (w 23°C) około 12 Pa·s. Otrzymany roztwór kopolimeru miesza się następnie z żywicą epoksydową Epidian 4 w stosunku wagowym masy kopolimeru do masy żywicy 1 : 1. W celu uzyskania pełnej kompozycji klejowej dodaje się jeszcze 1% wag. utwardzacza utajonego – adduktu kwasu Lewisa – Nacure Super A 218, 0,5 % wag. promotora adhezji – modyfikowany poliakrylan – BYK 4510. Procenty wagowe ww. dodatków odnoszą się do sumy mas kopolimeru i żywicy. Tak otrzymaną kompozycję klejową powleka się na folii poliestrowej (w celu uzyskania próbek do badań właściwości samoprzylepnych) i na papierze silikonizowanym (w celu uzyskania beznośnikowej dwustronnie klejącej samoprzylepnej taśmy konstrukcyjnej), uzyskując produkt o gramaturze 90 g/m². Otrzymany film klejowy umieszcza się w suszarce w temperaturze 105°C w celu odparowania rozpuszczalnika organicznego a następnie naświetla się przez 60 s lampą UV Aktipint Mini 18-2 o natężeniu 1 J/cm². Wytworzoną w ten sposób warstwę samoprzylepną zabezpiecza się papierem silikonizowanym.

Przykład II

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz układ dozujący mieszaninę monomerów umieszcza się 50 g rozpuszczalnika organicznego, tj. acetonu i ogrzewa się do temperatury wrzenia, po czym w ciągu 90 min. wkrapla się do niego 50 g mieszaniny monomerów wraz z inicjatorem, tj. 30 g akrylanu butylu (60% wag.), 12 g akrylanu heptylu (24% wag.), 2,5 g akrylanu 2-hydroksyetylu (5% wag.), 2,5 g metakrylanu glicydylu (5% wag.), 2,5 g akrylo-POSS (5% wag.) oraz 0,5 g nienasyconego fotoiniciatora tj. 4-akryloilooksybenzofenonu (1% wag.). Reakcję inicjuje inicjator polimeryzacji wolnorodnikowej 2,2'-azobisizobutyronitryl dodany w ilości 1 g do mieszaniny monomerów (2% wag. w stosunku do całkowitej masy monomerów). Proces polimeryzacji rodnikowej prowadzi się przez 5 h, do uzyskania roztworu kopolimeru o lepkości (w 23°C) około 10 Pa·s. Otrzymany roztwór kopolimeru miesza się następnie z żywicą epoksydową Epidian 6 w stosunku wagowym masy kopolimeru do masy żywicy 2 : 1. W celu uzyskania pełnej kompozycji klejowej dodaje się jeszcze 5% wag. utwardzacza utajonego – modyfikowany imodazolem dicyjanodiamid Epicure Curing Agent P 108, 2,5% wag. promotora adhezji – modyfikowany polimetylosiloksan – BYK 325. Procenty wagowe ww. dodatków odnoszą się do sumy mas kopolimeru i żywicy. Tak otrzymaną kompozycję klejową powleka się na folii poliestrowej (w celu uzyskania próbek do badań właściwości samoprzylepnych) i na papierze silikonizowanym (w celu uzyskania beznośnikowej dwustronnie klejącej samoprzylepnej taśmy konstrukcyjnej), uzyskując produkt o gramaturze 120 g/m². Otrzymany film klejowy umieszcza się w suszarce w temperaturze 105°C w celu

odparowania rozpuszczalnika organicznego a następnie naświetla się przez 60 s lampą UV Aktipint Mini 18-2 o natężeniu 1 J/cm^2 . Wytworzoną w ten sposób warstwę samoprzylepną zabezpiecza się papierem silikonizowanym. Dwustronnie klejącą taśmę strukturalną aplikuje się na odtłuszczonej płytce aluminiowej 2024T3 i utwardza w temperaturze 190°C przez 30 min.

Przykład III

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz układ dozujący mieszaninę monomerów umieszcza się 50 g rozpuszczalnika organicznego, tj. metyloetyloketonu i ogrzewa się do temperatury wrzenia, po czym w ciągu 45 min. wkrapla się do niego 50 g mieszaniny monomerów wraz z inicjatorem, tj. 20 g akrylanu butylu (40% wag.), 15 g akrylanu 2-etyloheksylu (30% wag.), 1 g metakrylan acetoacetoksyetylu (2% wag.), 5 g akrylanu hydroksybutylu (10% wag.), 5 g akrylanu glicydylu (10% wag.), 3,5 g akrylo-POSS (7% wag.) oraz 0,5 g nienasyconego fotoinicjatora tj. 4-metakryloiooksybenzofenon (1% wag.). Reakcję inicjuje inicjator polimeryzacji wolnorodnikowej nadtlenuk benzoilu dodany w ilości 0,25 g do mieszaniny monomerów (0,5% wag. w stosunku do całkowitej masy monomerów). Proces polimeryzacji rodnikowej prowadzi się przez 6 h, do uzyskania roztworu kopolimeru o lepkości (w 23°C) około 18 Pa·s. Otrzymany roztwór kopolimeru miesza się następnie z żywicą epoksydową na bazie bisfenolu F Araldite GY 281 w stosunku wagowym masy kopolimeru do masy żywicy 1 : 1. W celu uzyskania pełnej kompozycji klejowej dodaje się jeszcze 2,5% wag. utwardzacza utajonego – ciecz jonowa dicyjanoamid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, 0,5% wag. promotora adhezji – modyfikowany poliakrylan – BYK 4509. Procenty wagowe ww. dodatków odnoszą się do sumy mas kopolimeru i żywicy. Tak otrzymaną kompozycję klejową powleka się na folii poliestrowej (w celu uzyskania próbek do badań właściwości samoprzylepnych) i na papierze silikonizowanym (w celu uzyskania beznośnikowej dwustronnie klejącej samoprzylepnej taśmy konstrukcyjnej), uzyskując produkt o gramaturze 150 g/m^2 . Otrzymany film klejowy umieszcza się w suszarce w temperaturze 105°C w celu odparowania rozpuszczalnika organicznego a następnie naświetla się przez 60 s lampą UV Aktipint Mini 18-2 o natężeniu $1,2 \text{ J/cm}^2$. Wytworzoną w ten sposób warstwę samoprzylepną zabezpiecza się papierem silikonizowanym. Dwustronnie klejącą taśmę strukturalną aplikuje się na odtłuszczonej płytce aluminiowej 2024T3 i utwardza w temperaturze 180°C przez 60 min.

Przykład IV

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz układ dozujący mieszaninę monomerów umieszcza się 50 g rozpuszczalnika organicznego, tj. octan etylu i ogrzewa się do temperatury wrzenia, po czym w ciągu 60 min. wkrapla się do niego 50 g mieszaniny monomerów wraz z inicjatorem, tj. 30 g akrylanu butylu (60% wag.), 10 g akrylanu dodecylu (20% wag.), 3,5 g akrylanu 3-hydroksypropylu (7% wag.), 4 g metakrylanu glicydylu (8% wag.), 2,5 g akrylo-POSS (5% wag.) oraz 0,5 g nienasyconego fotoinicjatora tj. 4-metakryloiooksybenzofenon (1% wag.). Reakcję inicjuje inicjator polimeryzacji wolnorodnikowej 2,2'-azobis(izobutyronitryl) dodany w ilości 0,25 g do mieszaniny monomerów (0,5% wag. w stosunku do całkowitej masy monomerów). Proces polimeryzacji rodnikowej prowadzi się przez 5 h, do uzyskania roztworu kopolimeru o lepkości (w 23°C) około 16 Pa·s. Otrzymany roztwór kopolimeru miesza się następnie z żywicą epoksydową na bazie bisfenolu A Epidian 4 w stosunku wagowym masy kopolimeru do masy żywicy 1 : 1. W celu uzyskania pełnej kompozycji klejowej dodaje się jeszcze 10% wag. utwardzacza utajonego – ciecz, jonowa bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinian triheksyloctetradecylofosfoniowy, 0,5% wag. promotora adhezji – poliestrowego – BYK 313. Procenty wagowe ww. dodatków odnoszą się do sumy mas kopolimeru i żywicy. Tak otrzymaną kompozycję klejową powleka się na folii poliestrowej (w celu uzyskania próbek do badań właściwości samoprzylepnych) i na papierze silikonizowanym (w celu uzyskania beznośnikowej dwustronnie, klejącej samoprzylepnej taśmy konstrukcyjnej), uzyskując produkt o gramaturze 150 g/m^2 . Otrzymany film klejowy umieszcza się w suszarce w temperaturze 105°C w celu odparowania rozpuszczalnika organicznego a następnie naświetla się przez 60 s lampą UV Aktipint Mini 18-2 o natężeniu $1,2 \text{ J/cm}^2$. Wytworzoną w ten sposób warstwę samoprzylepną zabezpiecza się papierem silikonizowanym. Dwustronnie klejącą taśmę strukturalną aplikuje się na odtłuszczonej płytce aluminiowej 2024T3 i utwardza w temperaturze 170°C przez 70 min.

Tabela 1

Samoprzylepna taśma konstrukcyjna wg przykładu	1	2	3	4
Adhezja do stali 180° [N/25 mm]	17,0	21,1	24,3	16,2
Kleistość [N]	20,5	22,5	26,9	18,5
Kohezja w 20°C [h]	72	72	72	72
Wytrzymałość doraźna po 24h od utwardzenia [MPa]	15,2 ± 0,4	15,9 ± 0,5	16,7 ± 0,4	13,9 ± 0,5
Wytrzymałość doraźna po utwardzeniu i sezonowaniu przez 192 h w 150°C [MPa]	13,5 ± 0,5	14,2 ± 0,8	14,5 ± 0,9	12,8 ± 0,6
Wytrzymałość doraźna po teście w komorze klimatycznej [MPa]	10,2 ± 0,4	13,8 ± 0,6	13,2 ± 0,7	12,5 ± 0,3

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych o zwiększonej odporności termicznej polegający na mieszaniu składników fotoreaktywnego kopolimeru epoksyakrylanowego, ich polimeryzacji wolnorodnikowej w rozpuszczalniku organicznym w obecności inicjatora rodnikotwórczego, modyfikacji otrzymanego kopolimeru, naniesieniu na nośnik, odparowaniu rozpuszczalnika i sieciowaniu promieniowaniem UV, **znamienny tym**, że fotoreaktywny kopolimer epoksyakrylanowy wytwarza się z 52–84% wagowych estrów alkilowych kwasu akrylowego o długości łańcucha węglowego od 4 do 12 atomów, 0–5% wagowych metakrylanu metylu lub metakrylanu acetoacetoksyetylu, 5 ÷ 15% wagowych estrów alkilowych kwasu akrylowego zawierających w łańcuchu bocznym grupę hydroksylową i do 4 atomów węgla, 5 ÷ 15 % wagowych akrylanu glicydylu lub metakrylanu glicydylu, 1 ÷ 3% wagowych nienasyconego fotoinicjatora oraz 5–10% wagowych oligomerycznego akryloizobutylo silseskwioxanu, przy czym udział wagowy wszystkich komponentów fotoreaktywnego kopolimeru wynosi 100%, następnie tak otrzymany fotoreaktywny kopolimer, jako 50% wagowy roztwór w rozpuszczalniku organicznym modyfikuje się żywicą epoksydową na bazie bisfenolu A lub bisfenolu F w ilości 100%–200% wagowych w stosunku do masy kopolimeru, utwardzaczącami utajonymi w postaci adduktów kwasów Lewisa, pochodnych imidazolu, bezwodników kwasów karboksylowych, związków fenolowych, cieczy jonowych, dicyjanodiamidu bądź modyfikowanego imidazolu dicyjanodiamidu stosowanych w ilości 0,5%–10% wagowych lub w ilości stechiometrycznej oraz promotorami adhezji lub związkami obniżającymi napięcie powierzchniowe w postaci związków na bazie polimetylosiloksanów, poliakrylanów lub poliestrów stosowanych w ilości 0,5%–5% wagowych, przy czym % wagowe komponentów użytych do modyfikacji odnoszą się do sumy mas fotoreaktywnego kopolimeru i żywicy epoksydowej, zaś sieciowanie promieniowaniem UV prowadzi się w zakresie 200–400 nm.
2. Sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako estry alkilowe kwasu akrylowego o długości łańcucha węglowego od 4 do 12 atomów stosuje się akrylan butylu, akrylan pentylu, akrylan heksylu, akrylan heptylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan oktylu, akrylan izooktylu i/lub akrylan dodecylu.
3. Sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako estry alkilowe kwasu akrylowego zawierające w łańcuchu bocznym grupę hydroksylową i do 4 atomów węgla stosuje się akrylan 2-hydroksyetylu, akrylan 3-hydroksypropylu lub akrylan 4-hydroksybutylu.
4. Sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nienasycony fotoinicjator na bazie benzofenonu stosuje się 4-akryloilooksybenzofenon lub 4-metakryloilooksybenzofenon.

5. Sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się octan etylu, aceton lub metyloetyloketon.
6. Sposób wytwarzania samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciecze jonowe stosuje się dicyjanoamid 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, dicyjanoamid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, tetrachlorożelazian (III) 1-butylo-3-metyloimidazoliowy oraz bis(2,4,4-trimetylopentylo)-fosfinian triheksyloctadecylofosfoniowy.