

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33466

Ciba Société Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

C 09, 3146

~~C 09, 3146~~

Kl. 22 i, 2

22, 23, 3146

Kleiwo do sklejania tworzyw, zwłaszcza metali oraz sposób sklejania przy pomocy tego kleiwa

Zgłoszono 13 lipca 1946 r.

Udzielono 14 czerwca 1948 r.

Pierwszeństwo: 13 lipca 1945 r. dla zastrz. 1 — 10 i 12 — 14; 28 maja 1946 r. dla zastrz. 11
(Szwajcaria)

Znane są sposoby sklejania metali za pomocą żywic sztucznych, wykazują one jednak jeszcze szereg niedogodności.

Jak wiadomo, mechaniczna wytrzymałość termoplastycznej żywicy sztucznej zależy od jej ciężaru cząsteczkowego. Żywice sztuczne o niskim ciężarze cząsteczkowym posiadają wprawdzie niski punkt mięknięcia i dają roztwory rzadkie, wykazują jednak niedostateczną wytrzymałość mechaniczną, wskutek czego nadają się do lakierów, lecz nie do sklejania tworzyw, narażonych na wysokie naprężenia, np. metali.

Żywice termoplastyczne o wysokim ciężarze cząsteczkowym wykazują wprawdzie taką wytrzymałość, że nadają się do sklejania tworzyw, mięknią one jednak w cieple tylko na masę mało plastyczną, a roztwory ich są bardzo lepkie i uwalniają rozpuszczalnik tylko z trudem i nie całkowicie, gdyż twarda skorupa, wytwarzająca się na ich powierzchni, utrudnia bardzo uwalnianie się resztek rozpuszczalnika.

Do sklejania tworzyw o powierzchniach posiadających bardzo małe pory lub praktycznie wolnych od por, jak to ma miejsce w powierzchniach metali, potrzebne są z re-

guły żywice topniejące na masę rzadką lub rzadkie roztwory żywic, gdyż kleiwo musi wypełnić najmniejsze nierówności w tego rodzaju powierzchniach. Z drugiej strony jednak żywice te podczas procesu sklejanania muszą się dawać przeprowadzić w stan, w którym otrzymują one niezbędną dla danego celu wytrzymałość mechaniczną.

Stosowanie rozpuszczalników wykazuje tę niedogodność, że wiele tworzyw, zwłaszcza metale, wskutek swej pozbawionej por powierzchni nie pozwala na późniejsze ulatnianie się rozpuszczalnika, a nawet nieznaczne resztki rozpuszczalnika, pozostające w żywicy, bardzo obniżają wytrzymałość miejsc sklejonnych.

Z tych względów ani żywice termoplastyczne o niskim, ani o wysokim ciężarze cząsteczkowym nie nadają się do sklejanania wszelkiego rodzaju tworzyw, zwłaszcza tworzyw o budowie nieporowatej, o ile wymagana jest wysoka wytrzymałość sklejenia.

Inna niedogodność termoplastycznych żywic sztucznych jest uwarunkowana tym, że żywice te przy ogrzewaniu topią się lub mięknią.

Sklejanie znów tworzyw takich jak metale za pomocą twardniejących żywic sztucznych prowadzi do bardzo łamliwych (kruchych) sklejeń o nieznacznej wytrzymałości na rozrywanie i ścinanie.

Najlepsze znane dotychczas sposoby sklejanania metali za pomocą żywic sztucznych dają wprawdzie sklejenie dostatecznej wytrzymałości na ścinanie, wykazują jednak tę niedogodność, iż przeprowadzanie ich musi się odbywać pod ciśnieniem i wskutek tego wymagają stosowania często kosztownych pras.

Nadszpodziewanie udało się znaleźć kleiwo twardniejące, nie wykazujące powyżej wspomnianych wad i wobec tego nadające się bardzo do sklejanania tworzyw zwłaszcza o powierzchniach nieporowatych jak me-

tali, szkła, porcelany lub miki, które kleiwo dają bardzo mało możliwości zakotwienia się.

Nowe kleiwo stanowi topliwa i twardniejąca mieszanina środka utwardzającego i pochodnej fenolowej, zawierającej w cząsteczce co najmniej dwie grupy tlenu etylenu.

Mieszanina według wynalazku wyróżnia się tym, że w cieple tworzy stop rzadki i dzięki temu może być umieszczona między powierzchniami sklejanymi bez rozpuszczalnika, przy czym wypełnia całkowicie najmniejsze nierówności tych ostatnich. Ponadto nowe kleiwo różni się od innych twardniejących żywic tym, że podczas przebiegu utwardzania nie odszczepia lotnych produktów reakcji.

W patencie francuskim nr 859061 opisano między innymi sposób wytwarzania twardniejących żywic sztucznych przez ogrzewanie pochodnych fenoli, zawierających w cząsteczce co najmniej 2 grupy tlenu etylenowego, z bezwodnikami wielozasadowych kwasów karbonowych.

W patencie francuskim nr 907172 opisano sposób wytwarzania twardniejących żywic sztucznych z fenoli, zawierających w cząsteczce co najmniej dwie grupy tlenu etylenowego przez traktowanie ich katalizatorami zasadowymi.

Produkt reakcji według obu wspomnianych powyżej sposobów otrzymuje się w postaci topliwej rozpuszczalnej żywicy, którą następnie, jak to zwykle bywa w przemyśle żywic sztucznych, w postaci tej suszy się lub w postaci roztworu używa do różnych celów, np. jako masy do odlewów, masy do wytłaczania, lub jako lakiery.

W patencie francuskim nr 859061 podano, iż utwardzone żywice przywierają bardzo mocno do szkła, porcelany lub metalu. Ze zdolności przywierania jednostronnego do podłoża nie można jednak wywnioskować co do użyteczności technicznej przy

sklejaniu tworzyw poddawanych dużym naprężeniom mechanicznym. I tak np. żywice alkydowe, nadające się bardzo dobrze na skutek silnego przywierania do metali jako lakiery, okazały się nieprzydatnymi do sklejania tworzyw zwłaszcza metali, gdyż wytrzymałość sklejeń jest niedostateczna.

Z przytoczonego patentu francuskiego można wprawdzie wywnioskować, iż żywice te twardnieją bez wytwarzania ciał lotnych, co jest właściwością ważną przy stosowaniu ich do sklejania powierzchni pozabawionych por, próby wykazały jednak, że żywice te nawet przy krótkotrwałym topnieniu zwiększają swą lepkość i że wówczas wytrzymałość miejsc sklejonnych nimi szybko maleje. Jeśli, chcąc uniknąć tego, stosuje się żywice te w postaci roztworu, wówczas występują takie same niedogodności, jak wspomniane na wstępie przy termoplastycznych kleiwach.

Dokonano nadspodziewanego spostrzeżenia, iż mieszanina pochodnej fenolowej, zawierającej grupy tlenku etylenu z dodatkiem, służącym jako środek utwardzający, posiada właściwość tworzenia rzadkich stopów i wobec tego nadaje się nadzwyczaj dobrze do sklejania tworzyw o powierzchniach pozabawionych por, np. metali, szkła, porcelany lub miki. Właściwość ta pozwala mianowicie umieścić kleiwo między powierzchniami sklejanymi bez dodatku środka, obniżającego lepkość, w szczególności rozpuszczalnika, w postaci bardzo cienkiej warstwy, przy czym kleiwo posiada zdolność zakotwiczania się w najmniejszych nierównościach powierzchni sklejanых.

Jako materiały wyjściowe dla pochodnych etyleno-tlenkowych fenoli według wynalazku wchodzi w grę fenole, zawierające co najmniej dwie grupy wodorotlenowe.

Szczególnie korzystnymi okazały się fenole wielopierścieniowe, których pierścienie są połączone ze sobą mostkami, np.

4,4' — dwuoksydwufenylometan, 4,4' — dwuoksydwufenylometylometan i 4,4' — dwuoksydwufenylodwumetylometan. Żywice otrzymane z tych trzech związków, utworzone głównie z połączeń dwu-etyleno-tlenkowych, będą poniżej nazywane w skróceniu żywicą metanową, metylometanową i dwumetylometanową.

W mieszaninie z powyżej wymienionymi fenolami, zawierającymi mostki węglowe, można stosować również wielopierścieniowe fenole, których pierścienie są połączone ze sobą mostkami siarkowymi, np. 4,4' — dwuoksydwufenylosulfony.

Można jednak stosować również inne, wielowodorotlenowe fenole, jak rezorcyne, hydrochinon i podobne.

Stwierdzono, że za pomocą żywicy dwumetylometanowej, przy użyciu odpowiedniego środka utwardzającego, osiąga się sklejenia, które czynią zadość szczególnie wysokim wymaganiom. Inne żywice wykazują mniej dobre wyniki, które jednak do pewnych celów jeszcze są wystarczające.

Wprowadzenie do fenoli grup tlenku etylenowego skutecznia się w znany sposób przez zadanie epichlorowcohydrynami lub dwuchlorowcohydrynami w środowisku alkalicznym. Szczególnie przydatnymi okazały się epichlorohydryna lub dwuchlorohydryna, która podczas reakcji z fenolem przechodzi w epichlorohydrynę.

Jako środki utwardzające można wymienić: bezwodniki kwasów wielozasadowych, jak bezwodnik kwasu ftalowego, lub bezwodnik kwasu maleinowego, bezwodniki kwasowe, które się otrzymuje z bezwodnika kwasu maleinowego i związków nie-nasyconych, ponadto zasady nieorganiczne i organiczne, jak wodorotlenek sodowy, wapniowy, amidek sodowy, guanidyna, dwufenyloguanidyna, piperydyna, trójeta-noloamina, piperazyna, sześciometyleno-czteroamina, imid hydrazodwukarbonowy lub też ich odpowiednie sole.

Ponadto nadaje się bardzo dobrze cyjanamid, jak również jego produkty polimeryzacji o charakterze nie żywicy, jak np. dwucyjanodwuamid i melamina.

Oprócz melaminy okazał się jako nadający się do użytku szereg innych pochodnych 1, 3, 5 — trójazyny. Bardzo godną uwagi wytrzymałość na ścinanie udaje się osiągnąć za pomocą nie zawierających chlorowców oraz grup *O*- i *N*-acylowych takich 2,4-dwuamino — 1, 3, 5-trójazyn, które w jednej grupie aminowej mogą być podstawione najwyżej jedną resztą węglowodorową i w położeniu 6 posiadają atom wodoru, resztę węglowodorową, resztę hydroksywęglowodorową, grupę *O*-eterową lub drugorzędową grupę aminową, np. 6-fenylo-, 6-oksynaftylo- lub 6-fenoksy-, 2,4-dwuamino- 1, 3, 5-trójazyna, *N*², *N*⁴-dwumetylomelamina [2-amino-4, 6-bis- (metyloamino)- 1, 3, 5-trójazyna] lub melam [dwu-(2,4-dwuamino- 1, 3, 5-trójazynylo (6)-amina)]. Podobnie działają również kwas cyjanurowy i jego estry, zwłaszcza ester trójfenyłowy i trójmetyłowy.

Ponadto wchodzi w grę również dwu- i wieloaminy, jak etylenodwuamina, *N*, *N*-dwuetyloetylenodwuamina, *p*-fenylenodwuamina, trójetylenocztteroamina i podobne, jak również liniowe produkty kondensacji w rodzaju żywic wieloamidowych i wielomocznikowych, wykazujące nagromadzenie grup kwasoamidowych lub karbamidowych.

Można również stosować wielowodorotlenowe fenole, etery wielowodorotlenowych fenoli i chinony, jak rezorcyna, eter dwumetyłowy hydrochinonu, eter trójmetyłowy lub trójbenzyłowy pyrogalolu, *p*-chinon itd.

Można również stosować mieszaniny tego rodzaju środków utwardzających.

Powyższe wyszczególnienie nie jest wyczerpujące. Można je uzupełnić związkami, należącymi do różnych grup chemicznych i nie dającymi się ująć ogólnym pojęciem chemicznym. Ich przydatność daje się

stwierdzić zwykłą próbą, czy dany środek utwardzający tworzy ze związkiem etylenotlenkowym mieszaninę, dającą na ciepło stopy rzadkie i twardniejące pod działaniem ciepła.

Ze względu na dużą liczbę środków utwardzających, które mogą znaleźć zastosowanie w ramach wynalazku, jasną jest rzeczą, że fachowiec musi każdorazowo dobrać nadający się do danego celu środek utwardzający i ustalić najlepsze warunki jego zastosowania, jak ilość, temperaturę i czas utwardzania.

Przy użyciu zasad lotnych korzystnie jest utwardzać w temperaturach, w których zasady te jeszcze nie są lotne. Można postępować również w ten sposób, iż zasady te doprowadza się do reakcji ze związkami etylenotlenkowymi lub częścią tychże początkowo w temperaturze niższej, po czym ewentualnie po dodaniu pozostałej ilości związku etylenotlenkowego — utwardzanie mieszaniny prowadzi się dalej.

Bezwodniki wielozasadowych kwasów karbonowych można częściowo zastąpić imidami wielozasadowych kwasów karbonowych. Można np. stosować mieszaninę bezwodnika kwasu ftalowego i ftalimidu. Imid należy dodawać jednak tylko w tak nieznacznej ilości, aby w temperaturze wchodzącej w grę wytworzył się jednorodny stop.

Można ponadto część bezwodnika wielozasadowego kwasu karbonowego zastąpić produktami redukcji takich bezwodników, zawierającymi dwie cząsteczki bezwodnika połączone ze sobą przez odszczepienie tlenu. I tak np. można stosować mieszaninę bezwodnika kwasu ftalowego i dwuftalitylu. Również i tu ilość dodawanego produktu redukcji jest ograniczona przez warunek otrzymania stopu jednorodnego.

Może być również rzeczą korzystną dodanie do kleiwa środka redukującego, np.

proszku metalowego, lub środka utleniającego, np. azotanu potasowego, nadtlenu baru lub wreszcie też siarki.

Do kleiwa można ponadto dodawać materiałów włóknistych jak azbestu lub innych środków wypełniających, poza tym substancji zabarwiających, żywic, środków nadających plastyczność i tym podobnych.

Stosunek ilościowy między związkiem etylenotlenkowym i środkiem utwardzającym może się wahać w dość szerokich granicach. Przy zastosowaniu bezwodników wielozasadowych kwasów karbonowych ilość tychże waha się między 10—50% w stosunku do ilości związku etylenotlenkowego, w przypadku zasad wystarcza już zwykle dodatek około 1 — 10% w stosunku do ilości związku etylenotlenkowego, przy innych środkach utwardzających, jak np. dwucyjanodwuamidzie, można osiągnąć bardzo dobrą wytrzymałość przez dodanie 2 — 10%.

Przy sklejanii metali w wielu przypadkach może być rzeczą korzystną powierzchnie metali sklejaných uprzednio utlenić, powlec fosforanami lub w jakikolwiek bądź inny sposób wytworzyć na nich warstwę. Zabiegi te mają, rozumie się, tylko wówczas rację bytu, gdy utworzona warstwa przywiera mocno do metali, jak np. ma to miejsce przy glinie i żelazie. Można przez to po sklejeniu osiągnąć wytrzymałość na ścinanie nieco wyższą, niż w przypadku, gdy tworzywo nie jest uprzednio obrobione.

W pewnych przypadkach, np. przy użyciu jako środka utwardzającego dwucyjanodwuamidu lub związków podobnych, okazało się rzeczą korzystną, związek etylenotlenkowy potraktować z początku nieznaną ilością środka utwardzającego, a dopiero później produkt tak otrzymany zmieszać z główną ilością środka utwardzającego.

Tworzywo przeznaczone do sklejenia, należy przed sklejeniem uwolnić od przy-

wierającego doń brudu, oleju itd. np. przez oczyszczenie papierem szmerglowym lub za pomocą dmuchaw piaskowych, za pomocą zapraw lub przez obróbkę rozpuszczalnikami organicznymi.

Kleiwo stosuje się np. przez nałożenie mieszaniny sproszkowanej na gorącą powierzchnię tworzywa, np. na blachę metalową. Korzystną postacią kleiwa jest stłoczona na zimno mieszanina najkorzystniej w kształcie pręta do lutowania. Kleiwo topi się przy zetknięciu z gorącymi powierzchniami sklejanymi na rzadki stop. Można również postępować w ten sposób, że mieszaninę najpierw topi się i stopioną mieszaninę umieszcza najkorzystniej na gorącym przedmiocie sklejanym. Sklejone przedmioty ściska się, np. za pomocą kleszczy, a następnie kleiwo poddaje się utwardzaniu na gorąco.

Można oczywiście również stosować mieszaninę klejącą w postaci roztworu lub rozproszyny i po usunięciu rozpuszczalnika lub środka rozpraszającego kleiwo utwardzić.

Ogrzewanie można przeprowadzić w sposób najrozmaitszy, np. w piecach ogrzewanych, za pomocą płomienia np. palnika spawalniczego lub lampy lutowniczej, w przypadku metali sklejaných za pomocą elektrycznego ogrzewania oporowego przy niskim napięciu, lub za pomocą prądów o wielkiej częstotliwości. Można również przez spoinę przeprowadzić druty ogrzewane elektrycznością, które pozostają w przedmiocie sklejanym. Jest to szczególnie racjonalne przy przedmiotach o większych rozmiarach i przy tworzywie nie przewodzącym wcale lub źle przewodzącym prąd i ciepło.

Utwardzanie przeprowadza się w temperaturze 100° — 200° C i powyżej. Trwa ono zwykle w temperaturach niższych dłużej niż w temperaturach wyższych. W temperaturach niższych można je zakończyć

w czasie od $\frac{1}{2}$ godziny do kilku godzin, w temperaturach wyższych po upływie kilku minut. Przy grubszych przedmiotach należy uwzględnić czas ich nagrzewania się, tak samo jak przy pewnych tworzywach złe przewodnictwo ciepłe.

Nowy sposób posiada znaczną wyższość w porównaniu ze sposobami znanymi. W przeciwieństwie do tych ostatnich odpowiednią żywicę wytwarza się dopiero podczas procesu sklejanego, przy czym wszystkie stadia między rzadkim stopem i skrzepniętym olejem o wysokim punkcie mięknięcia przebiegają między powierzchniami sklejanymi.

W ten sposób udało się połączyć zalety termoplastycznych żywic sztucznych o niskim i wysokim ciężarze cząsteczkowym, a wyeliminować ich wady.

Szczególna zaleta sposobu polega na tym, że sklekanie można przeprowadzić bez ciśnienia zewnętrznego. Powierzchnie sklepane należy tylko nałożyć jedną na drugą i w większości przypadków wystarczy utrzymać je razem za pomocą kleszczy, klamer i przyrządów podobnych. W ten sposób staje się zbyt prostym stosowanie kosztownych tłoczn. Rozumie się, że sklekanie można przeprowadzić również pod ciśnieniem.

Szczególny rodzaj nowego kleiwa pozwala często sklekanie przedmioty wyjąć z kleszczy lub pras na gorąco. W szczególnych przypadkach jednak lepiej jest przedmioty sklepane uwalniać z kleszczy dopiero po ostygnięciu.

Nowe kleiwo wykazuje w stanie utwardzonym bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną. Przy stosowaniu bezwodnika kwasu ftalowego jako środka utwardzającego wytrzymałość na zginanie wynosi np. 800—1000 kg/cm², wytrzymałość na zginanie przy uderzeniu 22 — 26 kg/cm²; odporność na działanie temperatury, mierzona według Martensa, może osiągnąć wartość do powyżej 100° C.

Utwardzone kleiwo odporne jest na działanie gorącej i zimnej wody, jak również i rozpuszczalników.

Oprócz jednorodnych tworzyw można łączyć ze sobą różnorodne tworzywa, np. żelazo z glinem, miedź z żelazem, szkło z glinem, drzewo z glinem, lub gumę z żelazem.

Jako metoda sprawdzania wytrzymałości sklejeń okazało się szczególnie korzystne określenie wytrzymałości na ścinanie.

Wytrzymałość na ścinanie osiąga np. przy blachach glinowych i przy użyciu dwucyjano-dwuamidu jako środka utwardzającego wartość powyżej 3 kg/mm², to jest wielokrotność wartości osiągalnej sposobami znanymi. Również przy innych metalicznych lub jakichkolwiek bądź innych tworzywach można osiągnąć duże wartości wytrzymałości na ścinanie.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek, nie ograniczając jednak jego zakresu. Podane warunki prób i osiągnięte przy tym wartości wytrzymałości na ścinanie nie zawsze odpowiadają wartościom możliwie najlepszym, lecz stanowią w większości wartości średnie z wielu prób. Przytoczone części są częściami wagowymi, temperatury podane w stopniach Celsjusza. W podanych przykładach zachowywano stale metody pracy podane poniżej.

Suche kleiwo w postaci proszku nakładano na podgrzane tworzywo. Nałożone na siebie części przedmiotu utrzymywano razem za pomocą kleszczy, po czym w celu utwardzenia kleiwa poddawano obróbce cieplnej, zmieniając temperaturę i czas trwania utwardzania.

W celu sprawdzenia wytrzymałości na ścinanie stosowano przedmioty o 1 — 5 mm grubości, 130 mm długości i 25 mm szerokości, które pokrywały się wzajemnie (zachodziły na siebie) na 10 mm. Gdzie inaczej nie zaznaczano, przy metalach stosowano stale grubość blachy 0,8 — 1 mm. Dane w milimetrach w przykładach odno-

sza się do grubości. Wymiary przedmiotów z jednakowego tworzywa są we wszystkich przypadkach jednakowe. Przy sklejanu tworzyw o mniejszej wytrzymałości (szkło, porcelana i tworzywo podobne) musiano stosować próbki grubsze. Przy próbach z cienkimi taśmami wytrzymałość spoiny okazała się tak znaczna, iż rozrywało się wcześniej tworzywo niż spoina. Wartości przytoczone w tych przypadkach stanowią wytrzymałość tworzywa na rozrywanie.

Przykład I.

Kleiwo A

100 części żywicy dwumetylometanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego

Kleiwo B

100 części żywicy dwumetylometanowej
20 „ bezwodnika kwasu ftalowego

Kleiwo	Tworzywa sklepane	Temperatura utwardzania w °C	Czas utwardzania w minutach	Wytrzymałość na ścinanie w kg/mm ²
A	glin/glin	200°	20	2,4
B	glin/glin	200°	30	2,35

Przykład II.

Kleiwo A.

100 części żywicy dwumetylometanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego
0,67 „ dwumetyloguanidyny.

Kleiwo B.

100 części żywicy dwumetylometanowej
20 „ bezwodnika kwasu ftalowego
2,4 „ dwufenyloguanidyny.

Wyniki patrz tabela obok.

Przykład III.

Z 210 części 4,4' — dwuoksyd dwufenylo-metylometanu i 230 części 4,4' — dwuoksyd dwufenylosulfonu wytwarza się przez kondensację z 475 częściami dwuchlorohydryny w środowisku zasadowym żywicę

mieszaną, która poniżej będzie nazywana żywicą dwumetylometanosulfonową.

Kleiwo	Tworzywa sklepane	Temp. utwardz. w °C	Czas utwardzania w minutach	Wytrzymał. na ścinanie w kg/mm ²
A	glin/glin	160°	20	1,6
„	miedź/miedź	160°	20	1,57
„	cynk/cynk	160°	20	0,98
„	mosiądz/mosiądz	160°	20	1,7
„	V ₂ A/V ₂ A	160°	20	1,72
„	stal ocynkowana/ stal ocynkowana	160°	20	1,52
„	żeliwo/żeliwo (5 mm)	160°	25	1,85
„	miedź/miedź	160°	30	1,76
„	stal/stal	200°	20	2,80
„	cynk/cynk	200°	20	1,10
„	miedź/miedź	230°	20	1,8
„	cynk cynk	230°	20	0,91
„	mosiądz/mosiądz	230°	20	1,95
„	V ₂ A/V ₂ A	230°	10	2,35
„	żywica karbamidowa/ żywica karbamidowa (10 mm)	120°	240	0,85
„	żywica anilinowa/ żywica anilinowa (10 mm)	120°	120	0,37
„	żywica melaminowa/ żywica melaminowa (3,3 mm)	160°	30	0,08
„	żywica karbamidowa/ żywica karbamidowa (3,7 mm)	120°	90	0,54
„	szkło/szkło (3 mm)	200°	10	0,4
B	glin/glin	200°	15	2,2
„	glin/glin	200°	120	3,15
„	żelazo/glin	200°	20	2,65
„	miedź/żelazo	200°	30	2,38
„	mosiądz/glin	200°	30	2,12
„	szkło/glin	200°	10	0,44
„	drzewo (5 mm)/glin	150°	120	1,2
„	guma (3 mm)/żelazo	150°	20	0,13
„	fenoplast (4 mm)/szkło	160°	30	0,27

+) Złamanie tworzywa nie w spoinie.

Kleiwo A.

100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej.

35 „ bezwodnika kwasu ftalowego

Kleiwo B.

100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej

2 „ piperydyny

Kleiwo C

100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej

35 „ bezwodnika kwasu ftalowego

2,6 „ dwucyanodwuamidu

Kleiwo	Tworzywa sklejane	Temp. utwardz. w °C	Czas utwardzania w minutach	Wytrzymałość na ścinanie w kg/mm ²
A	glin/glin	160°	20	1,3
B	glin/glin	160°	20	1,32
„	glin/glin	200°	20	1,5
„	miedz/miedz	200°	15	1,6
„	cynk/cynk	200°	15	0,93
„	V ₂ A/V ₂ A	200°	20	1,9
C	glin/glin	160°	15	1,33
„	glin/glin	200°	20	1,77
„	stal/stal	200°	10	1,15
„	żeliwo/żeliwo	200°	20	2,2
„	V ₂ A/V ₂ A	200°	10	1,66

Przykład IV.

Kleiwo A. żywicy dwumetyloetanosulfonowej
100 części dwufenyloguanidyny.

Kleiwo B. 100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej ogrzewa się z 25 częściami piperydyny w naczyniu zamkniętym w ciągu 5 godzin do 100° C i ochładza, 0,5 części otrzymanego produktu dokładnie sproszkowanego miesza się z 5 częściami świeżej drobno rozdrobnionej żywicy dwumetyloetanosulfonowej i stosuje jako kleiwo.

Kleiwo C.

100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej
10 „ wodorotlenku sodowego.

Kleiwo	Tworzywa sklejane	Temp. utwardz. w °C	Czas utwardzania w minutach	Wytrzymałość na ścinanie w kg/mm ²
A	glin/glin	200°	60	2,0
B	glin/glin	100°	120	1,24
C	glin/glin	200°	30	1,42

Przykład V.

Kleiwo A.

100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej
4 „ dwucyanodwuamidu

Kleiwo B.

100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej
4 „ cyjanamidu

Kleiwo C

100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej
10 „ melaminy

Kleiwo	Tworzywa sklejane	Temp. utwardz. w °C	Czas utwardzania w minutach	Wytrzymałość na ścinanie w kg/mm ²
A	glin/glin	200°	15	2,32
A	glin/glin	200°	30	3,03
B	glin/glin	200°	30	2,75
B	glin/glin	200°	120	3,12
C	glin/glin	200°	30	2,93

Przykład VI.

Kleiwo

100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej
35 „ bezwodnika kwasu maleinowego
2,6 „ dwucyanodwuamidu

Tworzywa sklejane: glin/glin

Temperatura utwardzania: 160° C

Czas utwardzania: 30'

Wytrzymałość na ścinanie: 2,2 kg/mm²

Przykład VII.

Kleiwo

100 części żywicy dwumetyloetanosulfonowej
x „ środka utwardzającego
Tworzywa sklejane: glin/glin



Srodek utwardzający	X	Temp. u- twardz. w °C	Czas utwar- dzania w minutach	Wytrzym. na ścinanie w kg/mm ²
6-fenglo-2,4-dwuamino- 1,3,5-trójazyna	30	200°	120	2,77
6-oksy-naftylo-2,4-dwu- amino-1,3,5-trójazyna	30	200°	120	2,52
6-fenoksy-2,4-dwuamino- 1,3,5-trójazyna	30	200°	120	1,86
N ² ,N ⁴ -dwumetylo- melamina	30	200°	120	2,3
melam	30	200°	120	2,25
2,4-dwuamino- 1,3,5-trójazyna	30	200°	60	2,0
kw. cyjanurowy	35	235°	60	2,7
" "	35	235°	30	2,2
ester trójfenylowy kwasu cyjanurowego	33	200°	30	2,5
ester trójmetylowy kwasu cyjanurowego	30	200°	20	2,0
etylenodwuamina	2	200°	30	2,0
N,N-dwuetyloetylo- nodwuamina	2	100°	240	1,6
p-fenylenodwuamina	5	200°	20	1,7
trójetylenoczteroamina	2	200°	120	1,86
"	30	200°	120	1,64
"	30	200°	20	1,3
żywica wieloamidowa	30	235°	120	2,9
żywica wielomocznio- kowa	30	235°	30	1,84
eter dwumetylowy hydrochinonu	30	200°	60	1,7

Przykład VIII

Kleiwo A.

100 części żywicy dwumetylometanowej
30 „ bezwodnika kwasu ftalowego
2,6 „ dwucyanodwuamidu
5 „ ftalimidu

Kleiwo B.

100 części żywicy dwumetylometanowej
20 „ bezwodnika kwasu ftalowego
1,2 „ dwucyanodwuamidu
14 „ siarki

Oba kleiwa dają w przypadku sklejanie glinu z glinem w przybliżeniu zupełnie zgodne wytrzymałości na ścinanie (1,5 kg/mm²).

Przykład IX.

Kleiwo A.

100 części żywicy dwumetylometanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego
2,8 „ dwucyanodwuamidu
10,4 „ glinu sproszkowanego

Kleiwo B.

100 części żywicy dwumetylometanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego
0,67 „ dwufenyloguanidyny
10,1 „ glinu sproszkowanego

Kleiwo	Tworzywa sklepane	Temp. u- twardz. w °C	Czas utwar- dzania w minutach	Wytrzym. na ścinanie w kg/mm ²
A	glin/glin	200°	30	2,15
B	nikiel/nikiel	200°	15	1,76

Wytrzymałość na ścinanie sprawdzono przy kleiwie A po 6-dniowym pozostawieniu w wodzie w temperaturze 70° — 80° C; okazało się, że wytrzymałość ta nie zmalała.

Przykład X.

Kleiwo

100 części żywicy dwumetylometanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego
0,67 „ dwucyanodwuamidu
13,57 „ azotanu potasu

Tworzywa sklepane	Temp. u- twardz. w °C	Czas utwar- dzania w minutach	Wytrzym. na ścinanie w kg/mm ²
glin/glin	200°	10	2,6
miedź/miedź	200°	10	1,85
mosiądz/mosiądz/	200°	10	1,85
stal/stal	200°	10	2,4
cynek/cynk	200°	10	1,2

Przez dodatek środka utleniającego utwardzanie przebiega w czasie krótszym. Nieco mniejsze przyspieszenie otrzymuje się przez dodanie nadtlenu baru i młotowanie.

Przykład XI.

Blachy glinowe zanurza się w stężonym kwasie azotowym, aż wytworzy się warstwa tlenkowa. Przy sklejaniu tak obrabowanego tworzywa za pomocą kleju utworzonego ze

100 części żywicy dwumetylometanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego i
0,67 „ dwucyjanodwuamidu
osiąga się podobne skrócenie czasu utwardzania jak w przykładzie X przez dodatek azotanu potasu.

Przykład XII

Kleiwo

100 części żywicy dwumetylometanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego
0,67 „ dwufenyloguanidyny
20,35 „ mikroazbestu
Tworzywa sklejane: glin/glin
Temperatura utwardzania: 200° C
Czas utwardzania: 10 minut
Wytrzymałość na ścinanie: 2,33 kg/mm²

Przykład XIII.

Kleiwo A

100 części żywicy metanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego

Kleiwo B

100 części żywicy metylometanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego

Kleiwo C

100 części żywicy metanowej
30 „ bezwodnika kwasu ftalowego
0,6 „ dwufenyloguanidyny

Kleiwo D

100 części żywicy metylometanowej
35 „ bezwodnika kwasu ftalowego
0,6 „ dwufenyloguanidyny

Kleiwo E

100 części żywicy metanowej
30 „ kwasu cyjanurowego

Kleiwo F

100 części żywicy metanowej
10 „ dwucyjanodwuamidu

Kleiwo G

100 części żywicy metylometanowej
10 „ dwucyjanodwuamidu

Kleiwo H

100 części żywicy metanowej
30 „ melaminy

Kleiwo J

100 części żywicy metylometanowej
30 „ melaminy

Kleiwo K

100 części żywicy metanowej
30 „ estru trójfenyłowego kwasu cyjanurowego

Kleiwo L

100 części żywicy metylometanowej
30 „ estru trójfenyłowego kwasu cyjanurowego

Tworzywa sklejane: glin/glin

Temperatura utwardzania: 200° C.

Kleiwo	Czas utwardzania w minutach	Wytrzymał. na ścinanie w kg/mm ²
A	120	0,61
B	120	0,3
C	60	0,73
C	120	1,22
D	30	1,23
E	60	1,5
F	30	1,1
G	20	0,9
H	20	1,44
J	30	1,0
K	30	1,2
L	20	2,0

Przykład XIV

Ze 120 części rezorcyny i 260 części dwuchlorohydryny wytwarza się w środowisku zasadowym żywicę, zawierającą w cząsteczce więcej niż jedną grupę tlenku etylenu.

Kleiwo

100 części tej żywicy

4 „ dwucyjanodwuamidu.

Tworzywa sklejące: glin/glin

Temperatura utwardzania: 200° C.

Czas utwardzania w minutach	Wytrzymałość na ściananie w kg/mm ²
10	2,05
60	3,0

Przykład XV.

Kleiwo

100 części żywicy dwumetylometanowej

x „ mieszaniny utwardzającej

Mieszanina utwardzająca A

17,5 części kwasu cyjanurowego

17,5 „ dwucyjanodwuamidu

Mieszanina utwardzająca B

17,5 części kwasu cyjanurowego

17,5 „ melaminy

Mieszanina utwardzająca C

30 części kwasu cyjanurowego

2,5 „ dwufenyloguanidyny

Mieszanina utwardzająca D

30 części p-chinonu

1,3 „ wodorotlenku sodowego

Mieszanina utwardzająca E

30 części eteru trójmetylowego pyrogalolu

1,3 „ wodorotlenku sodowego

Mieszanina utwardzająca F

30 części eteru dwumetylowego pyrogalolu

1,3 „ wodorotlenku sodowego

Mieszanina utwardzająca G

30 części eteru dwumetylowego hydrochinonu

1,3 „ wodorotlenku sodowego

Mieszanina utwardzająca H

20 części rezorcyny

1,3 „ wodorotlenku sodowego

Mieszanina utwardzająca J

30 części eteru dwumetylowego hydrochinonu

1,3 „ dwufenyloguanidyny

Mieszanina utwardzająca K

15 części rezorcyny

15 „ estru fenyłowego kwasu cyjanurowego

Tworzywa sklejące: glin/glin

Mieszanina utwardzająca	X	Temp. utwardz. w °C	Czas utwardzania w minutach	Wytrzym. na ściananie w kg/mm ²
A	35	200°	20	2,22
B	35	200°	30	2,16
C	32,5	235°	30	1,94
D	31,3	200°	30	1,6
E	31,3	200°	20	2,0
F	31,3	200°	30	2,2
G	31,3	200°	120	2,78
H	31,3	200°	30	2,0
I	21,3	200°	60	1,8
J	31,3	200°	60	1,7
K	30	200°	60	1,8

Przykład XVI.

Kleiwo A

100 części żywicy dwumetylometanowej

20 „ melaminy

Kleiwo B

100 części żywicy dwumetylometanowej

30 „ kwasu cyjanurowego

Temperatura utwardzania: 200° C

Kleiwo	Tworzywa sklejące	Czas utwardzania w minutach	Wytrzym. na ściananie w kg/mm ²
A	żelazo/żelazo	30	3,0
A	miedź/miedź	30	1,0
B	cynk/cynk	30	1,5
B	miedź/miedź	120	0,92

Zastrzeżenia patentowe.

1. Kleiwo do sklemania tworzyw, zwłaszcza metali, znamienne tym, że zawiera środek utwardzający oraz topli-

- wą i dającą się utwardzać pochodną fenolową, posiadającą w cząsteczce co najmniej 2 grupy tlenu etylenu.
2. Kleiwo według zastrz. 1, znamienne tym, że zawiera etylenotlenkową pochodną wielopierścieniowych fenoli, w których pierścienie fenolowe są połączone ze sobą mostkami węglowymi.
 3. Kleiwo według zastrz. 1, 2, znamienne tym, że zawiera pochodną dwuetylenotlenkową 4,4' - dwuoksydwufenylo-dwumetylometanu.
 4. Kleiwo według zastrz. 1 — 3, znamienne tym, że zawiera pochodne etylenotlenkowe wielopierścieniowych fenoli, w których pierścienie są połączone ze sobą mostkami węglowymi, zmieszane z pochodnymi etylenotlenkowymi wielopierścieniowych fenoli, w których pierścienie fenolowe są połączone ze sobą mostkami siarkowymi.
 5. Kleiwo według zastrz. 1 — 4, znamienne tym, że zawiera jako środek utwardzający bezwodnik wielopiasadowego kwasu karbonowego.
 6. Kleiwo według zastrz. 1 — 4, znamienne tym, że zawiera jako środek utwardzający zasadę nieorganiczną lub organiczną albo odpowiednie ich sole.
 7. Kleiwo według zastrz. 1 — 4, znamienne tym, że zawiera jako środek utwardzający cyjanamid lub jego produkty polimeryzacji.
 8. Kleiwo według zastrz. 1 — 7, znamienne tym, że zawiera mieszaninę dwóch lub więcej środków utwardzających.
 9. Kleiwo według zastrz. 1 — 8, znamienne tym, że posiada postać masy stłoczonej na zimno.
 10. Sposób sklejanie przy pomocy kleiwa według zastrz. 1 — 9, znamienno tym, że kleiwo doprowadza się przez ogrzewanie do stopienia i między powierzchniami sklejanymi poddaje utwardzaniu na gorąco.
 11. Sposób według zastrz. 10, znamienno tym, że stosuje się kleiwo, do którego dodano z początku nieznaczna ilość środka utwardzającego, a dopiero po tym główna ilość środka utwardzającego.
 12. Sposób według zastrz. 10 i 11, znamienno tym, że powierzchnie metali przed ich sklejanem utlenia się.
 13. Sposób według zastrz. 10 — 12, znamienno tym, że sklejanie przeprowadza się przez zwykłe złożenie części sklejanym bez wywierania nacisku.
 14. Sposób według zastrz. 10 — 13, znamienno tym, że skleję tworzywa uwalnia się w stanie gorącym od przytrzymujących je kleszczy.

Ciba Société Anonyme
Zastępca: Inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy

