

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15333

(13) С1

(46) 2012.02.28

(51) МПК

C 09J 1/02 (2006.01)

(54) **КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

(21) Номер заявки: а 20091749

(22) 2009.12.09

(43) 2011.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Злотников Игорь Иванович; Хило Петр Анатольевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) ВУ 12553 С1, 2009.

SU 857203, 1981.

CN 1526782 А, 2004.

SU 575367, 1977.

EP 1156092 А1, 2001.

(57)

1. Клеевая композиция, включающая натриевое жидкое стекло и кислоту, **отличающаяся** тем, что в качестве кислоты содержит олеиновую кислоту и дополнительно 5-10 %-ный водный раствор хлорида металла, выбранного из группы, включающей алюминий, железо, кобальт, медь и цинк, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

олеиновая кислота	0,4-1,2
раствор хлорида металла, по сухому остатку	0,2-0,8
натриевое жидкое стекло	остальное.

2. Клеевая композиция по п. 1, **отличающаяся** тем, что содержит в качестве жидкого стекла смесь жидкого стекла с модулем 2,3-2,6 с жидким стеклом с модулем 3,4-3,6, взятых в соотношении 1:(1-2,5).

3. Способ получения клеевой композиции, включающий последовательное смешивание натриевого жидкого стекла с компонентами композиции, **отличающийся** тем, что в натриевое жидкое стекло вводят олеиновую кислоту в количестве 0,4-1,2 мас. %, а затем вводят 5-10 %-ный водный раствор хлорида металла в количестве 0,2-0,8 мас. % по сухому остатку.

4. Способ по п. 3, **отличающийся** тем, что олеиновую кислоту смешивают с натриевым жидким стеклом с модулем 2,3-2,6, в полученную смесь добавляют жидкое стекло с модулем 3,4-3,6, а затем вводят раствор хлорида металла.

5. Способ по пп. 3 и 4, **отличающийся** тем, что жидкое стекло перед смешиванием с компонентами композиции нагревают до температуры 60-80 °С.

Изобретение относится к силикатным клеям и может быть использовано в бытовой химии при изготовлении канцелярских клеев и в промышленности при склеивании бумаги, картона, дерева, например при изготовлении картонной тары.

Известен клей, включающий, мас.ч.: 50 %-ный водный раствор силиката натрия 100, соляную кислоту 0,027-0,27 и воду 0,473-4,73 [1]. Клей обладает низкой цветностью клеевого шва и высокой жизнеспособностью, но небольшой адгезией.

ВУ 15333 С1 2012.02.28

Известен клей, включающий, мас.ч.: силикат натрия 100, соляную кислоту 0,0054-0,0534, перборат натрия 0,02-2 и воду 100,0946-100,926 [2]. Данный клей обладает еще более низкой цветностью клеевого шва, чем описанный выше, но также небольшой адгезионной прочностью.

Известна клеевая композиция, включающая, мас. %: водный раствор силиката натрия с плотностью 1,4-1,5 г/см³ 65-75, 3 %-ный водный раствор соли олеиновой кислоты и триэтаноламина 13-15, окись цинка 2-10, асбестовое волокно 5-10 [3]. Клей позволяет получать клеевой шов с высокой термо- и влагостойкостью, но с низкой адгезионной прочностью.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому результату к заявленной является клеевая композиция включающая, мас. %: глицерин и/или этиленгликоль 0,5-5,0; 10 %-ную уксусную кислоту 2-10 и натриевое жидкое стекло [4]. Известная клеевая композиция обладает высокой адгезией при склеивании строительных материалов, таких как бетон, керамика, дерево, линолеум, стекло, металл, однако малоприспособна к использованию в качестве канцелярского клея и клея для склеивания картонной тары из-за цветности клеевого шва (быстрое пожелтение) и длительного времени полного отверждения (до 7 суток).

Известен способ получения клеевой композиции, включающий последовательное смешивание водного раствора силиката натрия с силикатным модулем 2,6-3,7 и плотностью 1,30-1,46 г/см³ с компонентами композиции: 0,5-3,0 мас. % гидроксида лития, 0,2-2,0 мас. % аморфного диоксида кремния с удельной поверхностью 175-380 м²/г и наполнителя в количестве 51-75 мас. %. [5]. Недостатками известного способа являются длительность и сложность: после введения гидроксида лития перемешивание ведут до его полного растворения, но не менее 1 часа, затем вводят кремнезем и перемешивают 30 мин, затем вводят наполнитель и перемешивают еще 1 час.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения клеевой композиции, включающий последовательное смешивание натриевого жидкого стекла с силикатным модулем 2,7-3,3 и плотностью 1,36-1,50 г/см³ с компонентами композиции: глицерином и/или этиленгликолем и 10 %-ной уксусной кислотой с последующим нагреванием токами сверхвысокой частоты на 10-30 °С [4].

Недостатками известного способа являются сложность, так как для получения максимальной адгезии требуется подогрев токами СВЧ, что требует специального оборудования, и ограниченность областей применения получаемых клеев - малая пригодность к использованию в качестве канцелярского клея и клея для склеивания картонной тары. Кроме того, полученная по известному способу клеевая композиция не обеспечивает высокой адгезии при склеивании некоторых материалов, например дерева, картона, а при склеивании бумаги клеевой шов имеет повышенную цветность.

Задачей изобретения является повышение прочности клеевого соединения и расширение области применения клеевой композиции.

Поставленная задача в веществе решается за счет того, что клеевая композиция, включающая натриевое жидкое стекло и кислоту, согласно изобретению в качестве кислоты содержит олеиновую кислоту и дополнительно 5-10 %-ный водный раствор хлорида металла, выбранного из группы, включающей алюминий, железо, кобальт, медь и цинк, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

олеиновая кислота	0,4-1,2
раствор хлорида металла, по сухому остатку	0,2-0,8
натриевое жидкое стекло	остальное,

а также за счет того, что она содержит в качестве жидкого стекла смесь жидкого стекла с модулем 2,3-2,6 с жидким стеклом с модулем 3,4-3,6, взятых в соотношении 1:(1-2,5).

Поставленная задача в способе решается за счет того, что в способе получения клеевой композиции, включающем последовательное смешивание натриевого жидкого стекла

BY 15333 C1 2012.02.28

с компонентами композиции, согласно изобретению в натриевое жидкое стекло вводят олеиновую кислоту в количестве 0,4-1,2 мас. %, а затем вводят 5-10 %-ный водный раствор хлорида металла в количестве 0,2-0,8 мас. % по сухому остатку, а также за счет того, что олеиновую кислоту смешивают с натриевым жидким стеклом с модулем 2,3-2,6, в полученную смесь добавляют жидкое стекло с модулем 3,4-3,6, а затем вводят раствор хлорида металла, а также за счет того, что жидкое стекло перед смешиванием с компонентами композиции нагревают до температуры 60-80 °С.

Сущность изобретения заключается в следующем. В качестве основы клеевой композиции используется натриевое жидкое стекло по ГОСТ 13078-81, силикатный модуль которого (молярное отношение SiO_2 к Na_2O) изменяется в зависимости от марки в пределах 2,3-3,6. При выборе модуля жидкого стекла следует учитывать, что жидкое стекло с меньшим модулем обладает лучшей клеящей способностью (липкостью), но более высокой щелочностью, что снижает водостойкость клеевого соединения.

Проведенные исследования показали, что эффективно использование смеси низкомолекулярного и высокомолекулярного жидкого стекла. При этом низкомолекулярное (модуль 2,3-2,6) жидкое стекло обеспечивает высокие смачивающие свойства и взаимодействует с вводимыми модификаторами, а высокомолекулярная часть смеси (модуль 3,4-3,6) ускоряет полимеризацию и сушку жидкого стекла, а также повышает его водостойкость. При этом в смесях обе фазы жидкого стекла, отличающиеся степенью полимеризации кремнекислородных анионов, присутствуют индивидуально и только при длительном перемешивании при высоких температурах происходит образование одной фазы с усредненным модулем. Использование смеси жидкого стекла с модулем 2,3-2,6 с жидким стеклом с модулем 3,4-3,6, взятых в соотношении 1:(1-2,5), обеспечивает оптимальное соотношение клеящих свойств (липкости) и прочности клеевого шва.

Олеиновая кислота при введении в жидкое стекло играет роль поверхностно-активного вещества, увеличивая смачивающую способность клеевой композиции и замедляя пленкообразование на ее поверхности. Вводить олеиновую кислоту в жидкое стекло следует в первую очередь, а в случае использования двухкомпонентной смеси жидкого стекла с разными модулями ее следует вводить в низкомолекулярное стекло, так как олеиновая кислота быстрее эмульгируется в более щелочных растворах. При содержании в композиции олеиновой кислоты в количестве менее 0,4 мас. % эффект от ее введения практически незаметен, а при содержании более 1,2 мас. % прочность клеевого соединения уменьшается.

Хлориды металлов, вводимые в композицию, являются модификаторами кремнекислородного каркаса силиката натрия, формирующегося в процессе высыхания и отверждения жидкого стекла на воздухе. В отвержденном продукте ионы металлов оказываются имплантированными в структуру SiO_2 с образованием соответствующих металлосиликатных соединений общей формулы $\text{MeO} \cdot n\text{SiO}_2$, что приводит к увеличению прочности и водостойкости клеевого шва. При введении хлорида металла в количестве менее 0,2 мас. % эффект повышения прочности незаметен, а при содержании более 0,8 мас. % снижается жизнеспособность композиции и возможно выделение осадка при ее хранении. Хлориды металлов вводят в виде 5-10 %-ных водных растворов. Использование растворов меньшей концентрации сильно разбавляет жидкое стекло, уменьшает его вязкость и может затруднять процесс склеивания. Применение растворов с большей концентрацией затрудняет процесс равномерного распределения хлорида в жидком стекле при перемешивании.

При выборе хлорида следует иметь в виду, что ионы кобальта, меди и особенно железа придают окраску клеевому соединению, которая проявляется после его отверждения. Если цветность клеевого шва имеет значение (например, при использовании клеевой композиции в качестве канцелярского клея), то следует применять хлориды алюминия или цинка, не окрашивающие клеевую композицию и максимально уменьшающие пожелтение клеевого шва при высыхании клея.

Если жидкое стекло перед смешиванием с компонентами композиции предварительно нагреть до температуры 60-80 °С, то это не только облегчает перемешивание за счет

ВУ 15333 С1 2012.02.28

уменьшения вязкости, но и ускоряет растворение модификаторов (особенно олеиновой кислоты), а кроме того, приводит к повышению прочности клеевого соединения. Нагрев жидкого стекла можно осуществлять любым способом, в том числе и токами СВЧ. В последнем случае качество клеевой композиции еще более повышается. При нагреве жидкого стекла менее чем до 60 °С его вязкость уменьшается незначительно, а нагрев более 80 °С не способствует дополнительному положительному эффекту, но приводит к необоснованному расходу электроэнергии.

Составы клеевых композиций конкретного выполнения приведены в табл. 1. Композиции готовили следующим образом. В отмеренное количество натриевого жидкого стекла вводили олеиновую кислоту согласно рецептуре и тщательно перемешивали с помощью лабораторной лопастной мешалки до получения однородного раствора. В полученную смесь при непрерывном перемешивании по каплям вводили раствор хлорида металла. При изготовлении состава 6 жидкое стекло предварительно нагревали в сушильном шкафу, а при изготовлении состава 9 - в микроволновой печи.

Сравнительные свойства клеевой композиции предлагаемого состава, изготовленной по предлагаемому способу, и известной приведены в табл. 2. Адгезионную прочность клеевых соединений дерево - дерево определяли на разрывной машине методом нормального отрыва, а клеевых соединений картон - дерево - методом сдвига прямоугольных образцов, склеенных клеевыми композициями различного состава, после 48 ч выдержки при температуре 20 ± 5 °С.

Как следует из табл. 2, клеевые соединения, полученные с применением предлагаемой композиции, изготовленной по предлагаемому способу, превосходят по прочности клеевые соединения, полученные с использованием известной композиции по способу-прототипу, в 1,4-2,3 раза для соединения дерево - дерево и в 1,2-1,9 раза для соединения картон - дерево.

Таблица 1

Составы клеевых композиций, мас. %

Компонент	Заявляемый состав												13*	14	15
	1	2	3	4	5	6*	7	8	9*	10	11	12			
Олеиновая кислота	0,3	0,4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,2	1,2	1,4	0,7
Хлорид металла (по сухому остатку):															
железа	0,1	0,2	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	0,9	-
кобальта	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
алюминия	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
цинка	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
меди	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Сульфат железа (по сухому остатку)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
Концентрация раствора соли металла, мас. %	5	5	5	5	5	5	5	10	5	10	10	5	5	5	5
Жидкое стекло с модулем															
2,5	99,6	99,4	98,8	98,8	98,8	98,8	98,8	49,4	49,4	28,2	-	98,0	98,0	97,8	98,0
3,2	-	-	-	-	-	-	-	49,4	49,4	78,2	98,2	-	-	-	-

* в примерах 6 и 9 жидкое стекло предварительно нагревали до 70 °С; в контрольном примере 13 в жидкое стекло сначала вводили раствор хлорида железа, а затем олеиновую кислоту.

Сравнительные свойства клеевых композиций

Показатель	Заявляемый состав												13*	14	15	Прототип, заявка РБ № а20071371				
	1	2	3	4	5	6*	7	8	9*	10	11	12								
Прочность клеевого соединения, МПа:																				
дерево - дерево	1,75	2,45	2,75	2,55	2,65	2,80	2,50	2,90	3,15	2,80	2,75	2,50	1,95	1,80	1,50				1,35-1,75	
картон - дерево	1,20	1,55	1,90	1,85	1,80	1,90	1,85	1,85	2,10	1,80	1,70	1,55	1,25	1,25	1,15				1,10-1,25	
Жизнеспособность	до 6 месяцев															-	до 3 месяцев			

* в примерах 6 и 9 жидкое стекло предварительно нагревали до 70 °С; в контрольном примере 13 в жидкое стекло сначала вводили раствор хлорида железа, а затем олеиновую кислоту.

Контрольные примеры 1 и 14 показывают, что выход содержания компонентов за заявляемые пределы приводит к ухудшению показателей.

Контрольный пример 13 показывает, что если изменить порядок введения компонентов в жидкое стекло (сначала хлорид металла, а затем олеиновую кислоту), то это приведет к значительному снижению прочности клеевых соединений.

Примеры 8-10 показывают, что использование смеси жидкого стекла с разными силикатными модулями приводит к достижению большего технического результата, чем использование жидкого стекла одного силикатного модуля.

Примеры 6 и 9 показывают, что если жидкое стекло предварительно нагреть до 70 °С, то это увеличит прочность клеевых соединений.

Контрольный пример 15 показывает, что если вместо хлорида металла (в данном случае железа) использовать сульфат этого же металла, то происходит снижение прочности клеевых соединений.

Таким образом, только полное сочетание отличительных признаков приводит к достижению положительного результата.

Клеевая композиция по изобретению, в отличие от известной композиции, может успешно использоваться не только в качестве строительного клея, но и канцелярского клея, что расширяет область ее применения.

Опытная партия клеевой композиции по изобретению была изготовлена на ОАО "Гомельстройматериалы" и использовалась при изготовлении гофрированного картона, что подтверждает соответствие заявленного технического решения критерию "промышленная применимость".

Источники информации:

1. А.с. СССР 647332, МПК С 09J 1/02, С 04В 19/04, 1979.
2. А.с. СССР 729225, МПК С 09J 1/02, С 04В 19/04, 1980.
3. А.с. СССР 857203, МПК С 09J 1/02, 1981.
4. Решение на выдачу патента РБ по заявке № а20071371 от 14.11.2007, МПК С 09J 1/00 (прототип).
5. Патент РФ 2248385, МПК С 09J 1/02, С 09D 1/02, 2005.