



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241 612

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 11 83
(21) PV 8416-83

(51) Int. Cl. 4

C 08 J 5/06,
C 08 J 5/10,
D 06 M 15/37,
B 43 K 8/02,
(D 06 M 15/37,
15 : 507,
15 : 55)

(40) Zveřejněno 22 08 85
(45) Vydáno 01 01 88

(75)
Autor vynálezu

SVOBODA BOHUMIL ing. CSc.;
LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE;
MAREK VOJTĚCH, DAČICE;
BARTUŠEK TOMÁŠ, STUDENÁ;
AMBROŽ VLADIMÍR, LIBEREC

(54)

Vláknité plnivo pro tvrditelné kompozice
na bázi syntetických pryskyřic

Vláknité plnivo pro tvrditelné kompozice na bázi syntetických pryskyřic, tvořené syntetickými vlákny o délce 0,02 až 5 mm a hodnotě tex 0,15 až 1, přičemž jednotlivá vlákna obsahují na svém povrchu zbytky vytvrzené epoxidové nebo nenasyčené polyesterové pryskyřice. S výhodou je plnivo tvořeno odpadními impregnovanými a vytvrzenými pramenci z výroby psacích vláknitých hrotů nebo obrusem vznikajícím při výrobě těchto hrotů.

Vynález se týká vláknitého ztužujícího plniva pro tvrditelné kompozice, obsahující jako pojivo syntetické pryskyřice. Vytvrzené kompozice mají vysokou rázovou houževnatost a při použití jako lepidla nebo tmely vysokou pevnost v odlupování.

Kompozice na bázi syntetických tvrditelných pryskyřic, zejména pryskyřic epoxidových a nenasycených polyesterových, se již dlouhou dobu běžně používají jako tmely, lepidla, odlévací hmoty, podlahoviny apod. Při velmi širokém rozsahu těchto i jiných aplikací zákonitě vzrůstají požadavky na jejich vlastnosti, především vlastnosti mechanické, z nichž jednou z nejdůležitějších je přilnavost k podkladu.

U epoxidových kompozic lze modifikací tvrdidel významně zvyšovat adheze k podkladům i koheze vytvrzených vrstev např. snížením citlivosti kompozic k vlhkosti, vhodnou plastifikací či volbou vhodných plniv. To platí jak pro tvrdidla polyaminová, vytvrzující adičně, tak i pro katalyzátory iontové polymerace (čs. AO č. 191 121, 192 956, 201 794, 222 474). Výborné mechanické vlastnosti, zejména vysokou odolnost proti náhlému střídání teplot, dávají kombinace epoxidů s nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi (čs. AO č. 191 121). Nenasycené polyesterové pryskyřice mohou dosahovat ve svých kompozicích rovněž výborných odolností proti náhlému střídání teplot, a to i při vysokých hodnotách adheze k podkladům (čs. AO č. 189 437, 222 916). Nasyčené, případně i nenasycené polyesterové ne-

bo jejich kompozice s epoxidovými pryskyřicemi mohou být vytvrzovány diisokyanáty. Tyto kompozice jsou běžně známy jako polyurethany. V této oblasti jsou možnosti řízení mechanických vlastností vytvrzených kompozic mimořádně široké.

Volbou plniv v kompozicích je možno upravovat v dosti širokém rozsahu prakticky všechny základní vlastnosti. Pro zvýšení koheze vytvrzených kompozic se používají mimo jiné vláknitá plniva o různé délce a o různém průměru vláken. Průměr vláken se vyjadřuje nejčastěji hodnotou tex, tj. hmotností monofilního vlákna o délce 1 km v g. Pro kompozice, které mají být používány také k lepení, se volí vlákna velmi krátká, cca do 4 mm. Mohou být skleněná nebo polymerní, nejčastěji polyesterová, polyamidová, polyetherová, polyethylenová apod. Jejich nevýhodou však je, že se obtížně navzájem oddělují při promíchávání s pojivem, tvoří žmolky, jen povrchově smočené chuchvalce apod., takže pro dosažení homogenity je pak třeba používat zařízení, schopné střížným účinkem dělit shluky vláken. Rovněž smáčivost vláken, zejména vláken polyamidových, bývá zdrojem potíží, a to i ve vytvrzených kompozicích, pokud se vytvrzování provádí při běžných teplotách. Při teplotách vytvrzování nad 100 °C se uvedené problémy nevyskytují, pokud ovšem nedojde za těchto podmínek k thermickým deformacím vláken. Příprava velmi krátkých vláken bývá často obtížná, zejména u typů termoplastických, kde může vlivem vysokých teplot při stříhání docházet k tvorbě slepených aglomerátů. Mimo to krátká vlákna mají další nepříznivé účinky při zpracování. Jemný prach je totiž dráždivý nebo dokonce zdravotně závadný. To se týká především vláken skleněných. Tento jev lze sice odstranit tím, že se vlákna sekají za mokra, avšak vznikající vodná disperze vláken je pro nevodné kompozice nepoužitelná. Toto platí do značné míry i o polyesterových či polyamidových vláknech s hodnotami tex pod 0,2.

Uvedené nedostatky ve značné míře odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je vláknité plnivo pro tvrditelné kompozice na bázi syntetických pryskyřic, tvořené syntetickými vlákny o délce 0,02 až 5 mm a hodnotě tex 0,15 až 1. Podstata vynálezu spočívá v tom, že jednotlivá vlákna obsahují na povrchu zbytky vytvrzené epoxidové nebo nenasyčené polyesterové pryskyřice. Jako plnivo tohoto typu jsou vhodná zejména vlákna odpadající při mechanickém obrábění epoxidovými nebo nenasyčenými polyesterovými pryskyřicemi impregnovaného a vytvrzeného pramence vláken při výrobě psacích vláknových hrotů.

Kompozice obsahující vláknité plnivo podle vynálezu mají po vytvrzení lepší mechanické vlastnosti, což je dáno především tím, že typ vláken, jejich tvar a zbytky vytvrzených pryskyřic na povrchu zvyšují kohezi vytvrzené hmoty, projevující se zejména ve zvýšené pevnosti lepených spojů v odlupování. Hodnoty pevnosti v odlupování (ČSN 66 8516) se u běžných typů tvrditelných lepidel pohybují v rozmezí 0,3 až 0,6 N/mm, u speciálních typů dosahují i 1 N/mm. Kompozice s plnivem podle vynálezu mají hodnoty této pevnosti v rozsahu 1,5 až 4 N/mm, tedy několikanásobně vyšší. Současně mají i vysokou pevnost v ohybu rázem a odolávají dobře náhlému střídání teplot od -30 do 100 °C.

Jako vláknité plnivo lze aplikovat vlákna polyamidová, polyesterová, polyethylenová, polypropylenová, polyvinylchloridová, případně další typy syntetických vláken, jejichž povrch je pouze zčásti pokryt vytvrzenou syntetickou pryskyřicí, nejlépe epoxidovou nebo nenasyčenou polyesterovou. Nejvhodnější jsou vlákna polyesterová nebo polyamidová. Pro kompozice podle vynálezu jsou použitelná vlákna o hodnotě tex 0,15 až 1, nejlépe 0,25 až 0,45 a délce 0,02 až 3 mm, nejlépe 0,05 až 1 mm. Pro kompozice určené k lepení je výhodné volit krátká vlákna s délkou do 1 mm a hodnotou tex do 0,4. Do kompozic aplikovatelných v tlustých vrstvách,

např. pro tmelení spár, se mohou použít i vlákna, která obsahují v menším množství vlákna o délce až 5 mm. Krátká vlákna se získají nejlépe frézováním nebo broušením syntetickou pryskyřicí částečně prosycených a vytvrzených pramenců těchto vláken. Protože pramence vláken nejsou zcela prosyceny pryskyřicí, zůstávají částičky povrchu vláken pryskyřicí nesmočeny, takže po vytvrzení jsou tyto prameny v podstatě porézní. Po jejich mechanickém zpracování se proto získají jednotlivá vlákna příslušné délky, jejichž povrch obsahuje místa nepokrytá vytvrzenou pryskyřicí. Pokud se prameny impregnují epoxidovou nebo polyesterovou pryskyřicí, je výhodné je vytvrzovat při teplotách nad 100 °C, neboť za těchto podmínek se dosahuje vysoké adheze pryskyřice na vlákno vlivem vzájemné reakce funkčních skupin, zejména v případě vláken polyamidových. Pro výrobu krátkých vláken je možno výhodně zužítkovat např. odpadní impregnované a vytvrzené prameny z výroby psacích vláknitých hrotů, které pro původní použití nemají požadované vlastnosti, zejména porozitu a pružnost, nebo lze přímo použít brusný odpad vznikající při broušení těchto hrotů. Jeho velkou předností je, že obsahuje zkadeřená vlákna, má výbornou sypnost, dá se snadno rozdělit proséváním na frakce podle délky vláken, při aplikaci nepráší, snadno se smáčí pryskyřičným pojivem. Pojivo má k těmto vláknům vysokou adhezi, což je jedna z příčin výborných mechanických vlastností vytvrzených kompozic.

Jako syntetické pryskyřice jsou pro přípravu kompozic podle vynálezu vhodné především diepoxidové pryskyřice dianového typu, a to nízko- nebo středněmolekulární o mol. hmotností do 500, případně jejich kombinace s látkami snižujícími jejich konzistenci, např. glycidylethery, diestery kyseliny maleinové nebo ftalové, nízkomolekulárními polyakryláty apod. K vytvrzování je možno použít známých typů tvrdidel na bázi polyaminových sloučenin, katalyzátorů iontové polymerace aj. Dalším vhodným typem tvrditelných

pryskyřic jsou nenasycené polyesterové pryskyřice připravené z nenasycených dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů (zejména maleinanhydridu), nasycených dikarboxylových kyselin, případně jejich anhydridů (ftalanhydridu, kyseliny adipové apod.) a polyalkoholů (nejčastěji ethylen-glykolu a propylenglykolu). Jako reaktivní ředidlo obsahuje styren, popřípadě s přídavkem esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové. Polyesterové pryskyřice mohou obsahovat i některé látky, modifikující konečné vlastnosti, např. diepoxidové sloučeniny nebo kyselinu akrylovu pro zvýšení reaktivity s nenasycenými monomery (reaktivními ředidly). Vytvrzují se přídavkem organických peroxidů a případně urychlovačů na bázi sloučenin kobaltu nebo vanadu. Pryskyřičnou složku kompozic podle vynálezu mohou tvořit i nenasycené polyestery, které jsou reakčním produktem nasycených dikarboxylových kyselin a di- nebo polyglykolů a které se vytvrzují přídavkem diisokyanátů za vzniku polyuretanů.

Z dalších aditiv lze použít různá prášková plniva, např. dřevěnou moučku, mletý korek, živec, těživec, křemen, korund, křídou, kovové prášky (hliník, železo, měď, různé slitiny aj.), případně i práškové pigmenty, např. titanovou bělobu, železité pigmenty apod.

Příklad 1

Tmel pro těsnění namáhané vibracemi

Polyamidová vlákna o hodnotě tex 0,375 a délce 0,2 až 1,4 mm s povrchem z 20 % pokrytým vytvrzenou epoxidovou pryskyřicí	70 hmot. dílů
Diepoxidová pryskyřice dianového typu o střední mol. hmotnosti 400 s obsahem 10 % hmot. dibutylftalátu	100 hmot. dílů
Mletý korek o velikosti částic do 0,3 mm	20 hmot. dílů

Epoxidová pryskyřice se zahřeje na teplotu 50 až 60 °C a za postupného přidávání obou dalších složek se směs zhomogenizuje v hnětači. Získaná kompozice má výborné výplňové vlastnosti a vytvrzuje se přidavkem diethylen-triaminu ve hmot. poměru 100 : 6,3.

Vytvrzená kompozice má po 24 h rázovou houževnatost 30 KJ/m² a pevnost v odlupování na duralovém plechu (ČSN 66 8516) 1,5 N/mm.

Příklad 2

Lepidlo na dřevo namáhané ohybem a vibracemi

Polyesterová vlákna o hodnotě tex 0,29
a délce 0,4 až 0,8 mm s povrchem
z 10 % pokrytým vytvrzenou epoxi-
dovou pryskyřicí

30 hmot. dílů

Diepoxidová pryskyřice dianového typu
o střední mol. hmotnosti 490

75 hmot. dílů

Dibutylftalát

20 hmot. dílů

Dibutylmaleinát

5 hmot. dílů

Mikromletý živec

5 hmot. dílů

Koloidní SiO₂

3 hmot. díly

Epoxidová pryskyřice se nejprve za tepla smísí s dibutylftalátem a dibutylmaleinátem a pak se při teplotě 50 °C zhomogenizuje s vlákny a zbývajícími plnivy. Homogenní kompozice se vytvrdí kondenzačním produktem fenolu, formaldehydu a diethylen-triaminu o aminovém čísle 750 ve hmot. poměru kompozice a tvrdidla 100 : 12.

Vytvrzená kompozice má pevnost v odlupování na duralovém plechu (ČSN 66 8516) 1,8 N/mm, pevnost ve smyku (ČSN 66 8510) 20 MPa.

Příklad 3

241 612

Tmel pro opravy ploch namáhaných údery

Složení je obdobné jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že kompozice místo mletého korku obsahuje ještě 80 hmot. dílů polyesterových vláken o hodnotě tex 0,18 až 0,6 a délce 0,4 až 1,8 mm s povrchem ze 30 % pokrytým vytvrzenou nenasyčenou polyesterovou pryskyřicí, takže celkové množství vláknitých plniv je 150 hmot. dílů.

Zhomogenizovaná kompozice se vytvrdí přidavkem diethylentriaminu ve hmot. poměru 100 : 4,4. Vytvrzená kompozice se vyznačuje vysokou rázovou houževnatostí a odolností proti úderu.

Příklad 4

Vyrovnávací tmel

Polyamidová vlákna o hodnotě tex 0,3 až 0,92 a délce 0,5 až 1,3 mm s povrchem ze 30 % pokrytým vytvrzenou epoxidovou pryskyřicí	110 hmot. dílů
Diepoxidová pryskyřice dianového typu o střední mol. hmotnosti 400	85 hmot. dílů
Butylenglykolbisglycidylether	15 hmot. dílů

Nejprve se pryskyřice smísí při teplotě 50 °C s butylenglykolbisglycidyletherem a pak se zhomogenizuje s vláknitým plnivem. Kompozice se vytvrdí přidavkem 9 hmot. dílů dipropylentriaminu.

Příklad 5

Kompozice pro antifrikční aplikace

Složení obdobné příkladu 1 s tím rozdílem, že podíl vláknitého plniva činí pouze 2 hmot. díly. Navíc kompozi-

ce obsahuje tyto složky:

Grafit	30 hmot. dílů
Sírník molybdeničitý	30 hmot. dílů
Měděný prach	30 hmot. dílů

Kompozice se po homogenizaci vytvrdí přidavkem 8,5 hmot. dílu dipropylentriaminu. Po vytvrzení má výborné antifrikční vlastnosti a hodí se proto k výrobě kluzných ložisek a součástí strojů.

Příklad 6

Rychle tvrdnoucí tmel

Složka A:

Polyesterová vlákna o hodnotě tex 0,36 a délce 0,1 až 1 mm s povrchem ^z 25 % pokrytým vytvrzenou nenasycenou polyesterovou pryskyřicí	100 hmot. dílů
Diepoxidová pryskyřice dianového typu o střední mol. hmotnosti 375	100 hmot. dílů
Methylcyklohexanonperoxid	10 hmot. dílů

Složka B:

Polyesterová vlákna o hodnotě tex 0,29 a délce do 3 mm s povrchem z 25 % pokrytým vytvrzenou nenasycenou polyesterovou pryskyřicí	5 hmot. dílů
Nenasycená polyesterová pryskyřice s obsahem 27 % hmot. styrenu	100 hmot. dílů
Katalyzátor iontové polymerace na bázi rovnovážné směsi kyseliny borité a fluorovodíkové s dipropylenglykolem	5 hmot. dílů
Styrenový roztok oktoátu kobaltu s obsahem 2 % hmot. Co	1,5 hmot. dílu

Železitá červen

5 hmot. dílů

Směsí látek v jednotlivých složkách se odděleně zhomogenizují. Před aplikací se obě složky smísí a jejich vzájemnou reakcí se směs vytvrdí.

Vytvrzená kompozice se vyznačuje vysokou houževnatostí a odolností proti nárazu.

Příklad 7

Polyuretanový tmel

Polyamidová vlákna o hodnotě tex 0,4
a délce 0,5 až 3 mm s povrchem z 20 %
pokrytým vytvrzenou epoxidovou prysky-
řicí

80 hmot. dílů

Nasycený polyester o hydroxylovém čísle

120 mg KOH/g

100 hmot. dílů

Titanová běloba rutilová

10 hmot. dílů

2% roztok oktoátu Zn v butylacetátu

1 hmot. díl

Směs se zhomogenizuje a vytvrdí se cykloalifatickým diisokyanátem v ekvimolárním poměru hydroxylových skupin polyesteru a isokyanátových skupin.

Příklad 8

Tmel pro aplikace na svislé plochy

Složení obdobné jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že kompozice obsahuje ještě 5 hmot. dílů kolidního kysličníku křemičitého.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

241 612

1. Vláknité plnivo pro tvrditelné kompozice na bázi syntetických pryskyřic, tvořené syntetickými vlákny o délce 0,02 až 5 mm a hodnotě tex 0,15 až 1, vyznačující se tím, že jednotlivá vlákna obsahují na povrchu zbytky vytvrzené epoxidové nebo nenasycené polyesterové pryskyřice.
2. Vláknité plnivo podle bodu 1, vyznačující se tím, že je tvořeno vlákny, odpadajícími při mechanickém obrábění epoxidovými nebo nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi impregnovaného a vytvrzeného pramence vláken při výrobě psacích vláknových hrotů.