



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241728

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 63/10

(22) Přihlášeno 29 03 84
(21) {PV 2338-84}

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Tvrditelná kompozice na bázi aduktů kyseliny akrylové s epoxidovými pryskyřicemi

1

2

Řešení se týká oboru pryskyřic. Je řešen technický problém přípravy elastických povrchových kompozitů. Jedná se o kompozici, která obsahuje 50 až 99 dílů monoesteru kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 412 až 750 dílů diesteru kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 412 až 750 a obsahu epoxidových skupin 0,13 až 0,25 mol/100 g, 1 až 50 dílů diesteru kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 480 až 810 a obsahu reaktivních skupin 0,247 až 0,417 mol/100 g a až 5 až 50 dílů nereaktivního plastifikátoru. Estery kyseliny akrylové se připravují reakcí kyseliny akrylové s nízkomolekulárními epoxidy na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 340 až 660 a střední epoxidové funkčnosti 2,0.

Vynález se týká tvrditelné kompozice akrylátů s plastifikátory.

V řadě průmyslových odvětví jsou žádané elastické hmoty s dobrou přilnavostí, odolností vůči vodě, kolísání teplot a pod. Takové látky se často uplatňují v roli těsnících tmelů, adhezivních spojů, lepidel, pojiv kompozitů apod. Známé elastické hmoty, například na bázi epoxidových kaučuků, tyto požadavky splňují, ale při teplotách pod 20 °C se obtížně vytvrzují. Klesá-li venkovní teplota pod 15 °C, je doba dotvrzování i při použití urychlovačů neúnosně dlouhá. V takových případech lze sice použít kompozic z polyolů a polyizokyanátů, ale pouze v suchém prostředí, přičemž vznikající polyuretánová pojiva nemají ke všem podkladům dobrou přilnavost. V současné době není známá kompozice, která by postrádala uvedeně nedostatky.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje tvrditelná kompozice podle tohoto vynálezu. Její podstata spočívá v tom, že sestává hmotnostně z

50 až 90 dílů monoesteru kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 412 až 750, obsahu epoxidových skupin 0,130 až 0,250 mol/100 g, připravitelného reakcí kyseliny akrylové s nízkomolekulárními epoxidy na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 340 až 660 a střední epoxidové funkčnosti 2,0,

1 až 50 dílů diesteru kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 480 až 810 a obsahu reaktivních skupin 0,247 až 0,417 mol/100 g, připravitelného reakcí kyseliny akrylové s nízkomolekulárními epoxidy, na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 340 až 660 a střední epoxidové funkčnosti 2,0 a z

5 až 50 dílů nereaktivních plastifikátorů.

Kompozice podle vynálezu po vytvrzení poskytuje hmoty s dobrou adhezí k podkladu, vynikající houževnatostí a pružností, přičemž ji lze vytvrzovat bez použití urychlovačů i při 15 °C a s urychlovači i při teplotách kolem 5 °C. Kompozice podle vynálezu obsahuje dva typy reaktivních skupin, a to skupiny epoxidové a skupiny akrylové. Oba typy skupin jsou schopné adovat aktivní aminové vodíky, přičemž skupiny epoxidové jsou poněkud méně reaktivnější než skupiny akrylové. Kompozice podle vynálezu není citlivá k vlhkosti podkladu i k vlhkosti atmosférické, má vynikající adhezi k podkladům běžného typu, vyjma silikonových kaučuků, polyolefinů a dalších typů termoplastů.

Monoestery kyseliny akrylové se připravují ze známých typů epoxidových pryskyřic

nebo novolakových epoxidů, epoxidovaných olefinů a pod., známými postupy, například esterifikací 1 molového dílu kyseliny akrylové s 1 molovým dílem epoxidu, při teplotě 80 až 110 °C, v přítomnosti 0,05 až 0,1 % bazického katalyzátoru, při důkladném proplynování kyslíkem nebo vzduchem, popřípadě v přítomnosti inhibitorů (například hydrochinonu), které zabraňuje nežádoucí polymeraci akrylových skupin mechanismem tzv. kyslíkové inhibice. Kyselina akrylová i hotové estery se obvykle stabilizují přidáváním 50 až 300 ppm hydrochinonu, p-terc-butylfenolu, di-(terc.butyl) pyrokatechinu a pod. Monoestery takto připravené obsahují malé podíly nezreagované výchozí epoxidové pryskyřice a diesteru kyseliny akrylové. Pokud je žádán co nejčistější monoester, zvyšuje se molární přebytek epoxidu použitého při esterifikaci a přebytečná epoxidová pryskyřice se po esterifikaci odstraní molekulární destilací nebo selektivní extrakcí.

Diestery kyseliny akrylové s epoxidovými pryskyřicemi jsou obecně známé a používají se jako pojiva při výrobě laminátů nebo tmelů, vytvrzovaných svazky elektronů. Připravují se známými způsoby adicí kyseliny akrylové na epoxidovou pryskyřici v molárním poměru 2 : 1, obvykle za katalýzy bazickými látkami.

Směs mono- a diesteru kyseliny akrylové s epoxidy se upravuje dále plastifikátory, což jsou zejména C₄ až C₁₀ estery kyseliny ftalové, tetrachlorftalové, tetrabromftalové, citrónové, adipové, trifenyfosfit a další. S výhodou se používá zejména di-(n-butyl)ftalát, di-(2-ethylhexyl)ftalát, di-(n-butyl)adipát a trifenyfosfit.

V případě potřeby lze kompozici podle vynálezu upravovat přidáváním esterů kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 125 až 300 a střední funkčnosti 1 až 3, čímž se mohou dosahovat některé vedlejší žádoucí zpracovatelské a jiné efekty, zejména snížení viskozity a zvýšení plnivosti, zlepšení tokových parametrů apod. Nejčastěji se používá

n-butylakrylátu,
izobutylakrylátu,
amylakrylátu,
oktylakrylátu,
2-ethylhexylakrylátu,
benzylakrylátu,
etylenglykoldiakrylátu,
dietylenglykoldiakrylátu,
butylenglykoldiakrylátu,
trietylenglykoldiakrylátu,
trimetylolpropantriacrylátu,
trimetyloltantriacrylátu a
dalších.

Vytvrzování se provádí aminickými tvrdidly, zejména polyenpolyaminy, cykloalifatickými polyaminy, heterocyklickými polyaminy, aminoamidovými kondenzáty z poly-

aminů a mono-nebo polykarboxylových kyselin a pod. Vytvrzování se provádí při teplotách do 30 °C, dotvrzování lze provést i při 100 °C. Při teplotách 0 až 5 °C je vhodné používat urychlovače tvrzení, což jsou nejčastěji fenolické sloučeniny.

Kompozice podle vynálezu lze před vytvrzováním upravovat známými typy epoxidových nebo polyizokyanátových pryskyřic.

Příklad 1

Esterifikací 1 molu dianové epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 a střední epoxidové funkčnosti 2,0, 1 molem kyseliny akrylové, při teplotě 100 °C, za katalýzy 0,5 g benzyldiethylaminu, se připravil ester s číslem kyselosti 0,43 mg KOH/g. Jeho složení je:

95,1 % monoesteru kyseliny akrylové (stř. m. h. = 412)

2,9 % diesteru kyseliny akrylové (stř. m. h. = 484)

2,0 % epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340.

99 g tohoto esteru se smísí se 40 g 1,8-oktandioldiakrylátu a s 5 g 2-ethylhexylftalátu, načež se směs důkladně homogenizuje. Připravená kompozice má viskozitu 723 mPa.s/25 °C, obsahuje 0,168 mol/100 g epoxidových skupin a 0,378 mol/100 g akrylových skupin.

100 g této kompozice se mísí s 11,5 g diethylentriaminu při teplotě 10 °C a směs se nechá vytvrdit. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 23,6 MPa, tažnost 43,9 %, rázová houževnatost je 67,1 kJ/m².

Příklad 2

Smísením příslušných esterů kyseliny akrylové se připraví kompozice o složení

50 hmotnostních dílů monoesterů kyseliny akrylové s nízkomolekulární epoxidovou

pryskyřicí na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 415, a střední epoxidové funkčnosti 2,0,

50 hmotnostních dílů diesteru kyseliny akrylové s epoxidovou pryskyřicí na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 810 a střední epoxidové funkčnosti 2,0

50 hmotnostních dílů n-butylesteru sójových mastných kyselin.

Viskozita kompozice je 12 080 mPa.s/25 stupňů Celsia, obsah reaktivních skupin je 0,243 mol/100 g. 100 g kompozice se smísí při 5 °C s 6,5 g (110 % teorie) triethyltetraminu a 2 g technického krezolu, načež se směs nechá vytvrdit. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 15,1 MPa, tažnost 125 % a rázová houževnatost je neměřitelná.

Příklad 3

Připraví se kompozice o složení

95 hmotnostních dílů monoesteru kyseliny akrylové s epoxidovou pryskyřicí na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 750 a střední epoxidové funkčnosti 2,0,

5 hmotnostních dílů diesteru akrylové s epoxidovou pryskyřicí na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 450 a střední epoxidové funkčnosti 2,0,

30 hmotnostních dílů trimetylolpropantriakrylátu a

15 hmotnostních dílů trifenylyfosfitu.

Kompozice má viskozitu 8 640 mPa.s/25 stupňů Celsia a obsahuje 0,399 mol/100 g reaktivních skupin. 100 g kompozice se mísí při 15 °C se 14 g tetrapropylenpentaminu a směs se nechá vytvrdit. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 32,5 MPa, tažnost 11,9 %, rázovou houževnatost 37,6 kJ/m².

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Tvrditelná kompozice na bázi aduktů kyseliny akrylové s epoxidovými pryskyřicemi, vyznačená tím, že sestává hmotnostně z

50 až 99 dílů monoesteru kyseliny akrylové střední molekulové hmotnosti 412 až 750, obsahu epoxidových skupin 0,130 až 0,250 mol/100 g, vzniklého reakcí kyseliny akrylové s nízkomolekulárními epoxidy na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 340 až 660 a střední epoxidové funkčnosti 2,0,

1 až 50 dílů diesteru kyseliny akrylové o

střední molekulové hmotnosti 480 až 810 a obsahu reaktivních skupin 0,247 až 0,417 mol/100 g, vzniklého reakcí kyseliny akrylové s nízkomolekulárními epoxidy na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 340 až 660 a střední epoxidové funkčnosti 2,0,

5 až 50 dílů nereaktivního plastifikátoru, zejména C₄ až C₁₀ esterů kyseliny ftalové, tetrachlorftalové, tetrabromftalové, citrónové nebo adipové nebo trifenylyfosfitu.