



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

201045

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 03 03 77
(21) (PV 1444-77)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 16 03 76 (P-187961)
Polská lidová republika

(51) Int. Cl.³
C 04 B 25/02

(40) Zveřejněno 31 01 80
(45) Vydáno 15 01 84

(72) Autor vynálezu CZARNECKI LECH, LYCZKOWSKI MARIUSZ a BOROWIAK MAREK, VARŠAVA (PLR)
(73) Majitel patentu POLITECHNIKA WARSZAWSKA, VARŠAVA (PLR)

(54) Způsob výroby hmot na bázi chemicky se vytvrzující syntetické pryskyřice nebo elastomerů a plniva

1

Vynález se týká způsobu výroby hmot na bázi chemicky se vytvrzující syntetické pryskyřice nebo elastomerů a plniva, se stálým nebo zvětšujícím se objemem během jejich přípravy.

Hmoty tohoto druhu se používají ve stavebnictví pro spojování, samoupínací stavební dílce, těsniva apod., jakož i v elektrotechnice jako izolanty a v jiných oblastech techniky, například pro vložky nárazníků.

Teplem a chemicky tvrditelné plasty, které se všeobecně používají, se vyznačují tím, že během svého tvrzení zmenšují svůj objem. Hodnota tohoto smršťování pro neplněné kompozice se pohybuje od 0,5 % objemového v případě epoxidových pryskyřic a dokonce až do 12 % objemových v případě polyesterových pryskyřic.

Toto smršťování se nepříznivě projevuje v pnutí vznikajícím uvnitř materiálu a které za určitých podmínek může vést k destrukci tohoto materiálu.

Smršťování během tvrzení syntetické látky má často za následek například oddělení povlaku od cementového podkladu, potíže při vyjímání mnohých prefabrikovaných stavebních dílců z formy a znemožňuje získat těsné spoje.

Až dosud známé svůj objem zvětšující stavebniny jsou betony na bázi rozpínavých cementů, avšak jejich nižší stupeň bobtnání, nedostatečná odolnost vůči chemikáliím a malá odolnost vůči poškrábání značně omezují možnost použití těchto stavebních materiálů.

Jiné známé látky tohoto druhu, jako například lehčené leštící uretany, ačkoliv vykazují uspokojivou odolnost vůči chemikáliím, nevykazují jinak žádné vlastnosti konstrukčního materiálu.

Bylo zjištěno, že je možné získat hmoty, které se nesmršťují nebo které dokonce zvětšují svůj objem a mají takové užitečné vlastnosti, které je dovolují používat jako stavebniny nebo chemické izolační látky nebo hydroizolační látky. Takovéto hmoty obsahují vedle chemicky tvrditelných vysokomolekulárních sloučenin a nezávisle na tvrdicím systému a plnivu i rozpínavý systém.

Uvedené nevýhody byly odstraněny a příprava vyhovujících látek byla vyřešena při způsobu výroby hmot na bázi chemicky se vytvrzující syntetické pryskyřice nebo elastomerů a plniva, se stálým nebo zvětšujícím se objemem během jejich přípravy, jehož podstata spočívá v tom, že se k těmto složkám přidává bobtnací prostředek v množství 5 až 300 % hmotnostních v poměru k pryskyřici nebo elastomeru, promotor bobtnání v množství 15 až 145 % hmotnostních v poměru k množství bobtnacího prostředku ve dvou částech, přičemž druhá část promotoru bobtnání se přidává spolu s dalšími komponenty, například plnivem, a popřípadě moderátor bobtnání v množství 0,4 až 25 % hmotnostních v poměru k množství bobtnacího prostředku, a fluorokřemičitan sodný a/nebo draselný a/nebo hořečnatý v množství 5 až 30 % hmotnostních v poměru k množství moderátoru bobtnání, načež se hmota vytvrzuje za tepla, s výhodou při teplotě 60 až 110 °C.

Jako bobtnací prostředek se s výhodou používají látky s pórovitou strukturou a sorpčními vlastnostmi, například silikagely, aluminumsilikagely, krystalické nebo částečně krystalické, přirozené nebo syntetické křemičitany hlinité, kysličník hlinitý, aktivní kysličník hořečnatý a minerály s obalovou vrstevnatou strukturou, a jako promotor bobtnání se používají látky s polární charakteristikou a s kritickým průměrem molekuly menším, než je kritický průměr pórů bobtnacího prostředku, například metanol, etanol, metylisokyanid, halogenderiváty etanu a metanu, dioxan, dimetylketon, metyletylketon, metylbenzen, etyléter a 1,3,5-trietylbenzen, a jako moderátor bobtnání se použijí amorfni nebo částečně amorfni křemičitany nebo křemičitany hlinité.

Jestliže se jako bobtnací prostředky používají krystalické křemičitany hlinité s obchodním názvem Zeolit 3A, pak je promotorem například metanol. Jestliže se jako bobtnací prostředky používají krystalické křemičitany hlinité s obchodním názvem Zeolit 4A, tak se vedle metanolu používá například etanol nebo metylisokyanid. V případě krystalických křemičitanů hlinitých s obchodním názvem Zeolit 5A se kromě toho jako promotory bobtnání používají halogenderiváty etanu nebo metanu a v případě krystalických křemičitanů hlinitých s obchodním názvem 10X se kromě toho používají dioxan, dimetylketon, metyletylketon, metylbenzen, etyléter apod., a v případě krystalických křemičitanů hlinitých s obchodním názvem 13X i 1,3,5-trietylbenzen.

Moderátor bobtnání se do hmot podle vynálezu zavádí proto, aby se dosáhlo předem stanoveného stupně bobtnání. Jako takovéto moderátory se používají amorfni nebo částečně amorfni silikáty nebo křemičitany hlinité, které obsahují například kation první a/nebo druhé skupiny periodického systému a/nebo kation hliníku a/nebo kation amonia. Obzvláště vhodné je používat směsi uvedených sloučenin s fluorokřemičitany sodným a/nebo draselným a/nebo hořečnatým.

Způsobem podle vynálezu se mohou vyrábět jak prefabrikované stavební dílce, tak i in situ použitelné stavební materiály a obvykle prodávané pomocné látky, jako tmely, šterkové hmoty, těsniva apod.

Moderátor bobtnání, při podílu 45 hmotnostních % v poměru k množství celkem zavedenému do hmot, je určen pro zesíťování bobtnacího prostředku, přičemž zbývající část se rozptýlí se složkou hmoty, například smícháním s plnivem.

Pořadí a technika přidávání ostatních složek do hmot jsou v zásadě libovolné, avšak je nutno dbát na to, že doba od okamžiku spojení smáčeného bobtnacího prostředku s promotorem bobtnání až do okamžiku smíchání s pryskyřicí a tvrdicím systémem nesmí překročit 12 hodin.

Účinek bobtnání se s výhodou zesílení přítomností aminů nebo alifatických nebo aromatických nebo aromatickoalifatických sloučenin, obsahujících aminoskupiny, ve hmotě, zejména když tyto látky tvoří výchozí složky polyreakce vyskytující se během tvrzení.

Zvýšení teploty v rozmezí 60 až 110 °C ovlivňuje příznivě mechanismus bobtnání.

Způsob výroby hmot podle vynálezu je dále blíže vysvětlen v příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

300 g krystalického syntetického křemičitanu hlinitého, obchodního označení Zeolit 4A, se uložilo na 26 hodin v exikátoru nad povrch metylisokyanidu. Po této době došlo v důsledku sorpce metylisokyanidu k přírůstku váhy Zeolitu 4A o 20 g. Tímto způsobem smáčený krystalický křemičitan hlinitý se smísil s jemně zrnitou přísadou, která obsahovala 150 g křemenné moučky s maximální velikostí zrna 0,125 mm a 75 g jemného písku s velikostí zrna 0,125 až 0,5 mm, k níž se nejdříve přidalo 25 g metylisokyanidu. Směs se nechala odkrytá ustát po dobu 45 minut.

Po uplynutí této doby se přidala hrubě zrnitá přísada, která obsahovala 75 g písku s velikostí zrna 0,5 až 2,0 mm a 300 g filtračního písku o velikosti zrna 2,0 až 4,0 mm. Takto připravená směs přísady s krystalickým křemičitanem hlinitým se rozdělila na dvě části stejné hmotnosti. K první z nich se přidal roztok, který obsahoval 60 g polyesterové pryskyřice obchodního označení Polimal 108 a 4 g benzoylperoxidu ve formě 50% pasty v dibutylftalanu. Ke druhé části přísady se přidala směs, která obsahovala 45 g téže polyesterové pryskyřice a 0,5 g 10% roztoku dimetylanilinu ve styrenu. Po pečlivém promíšení složek každé shora zmíněné části špachtlí se tyto spojily a vložily se do protiběžné míchačky s planetovým míchadlem. Po 5 minutách míchání se ze získané směsi vytvarovaly hranoly o rozměrech 4 x 4 x 16 cm a zhustily se třepáním. Směs zhuštěná ve formách se vytvrzovala v tepelné skříni při teplotě 110 °C po dobu 18 hodin.

Objemové bobtnání takto získaného bobtnacího betonu, a to polyesterového betonu, činilo 12 % a jeho pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku činila 23 a 105 MPa.

P ř í k l a d 2

Postupovalo se obdobně jako v příkladě 1, s tím rozdílem, že se místo Zeolitu 4A použil krystalický křemičitan hlinitý obchodního označení Zeolit 5A a místo polyesterové pryskyřice Polimal 108 polyesterová pryskyřice obchodního označení Polimal 109 a tvrzení betonu se neprovádělo při teplotě 110 °C, nýbrž při teplotě 60 °C.

Tímto způsobem získaný polyesterový bobtnací beton vykazoval objemové bobtnání 7 %, jakož i pevnost v tahu za ohybu 24 MPa a pevnost v tlaku 24 a 97 MPa.

P ř í k l a d 3

20 g syntetického krystalického křemičitanu hlinitého obchodního označení Zeolit 3A se smáčelo způsobem popsaným v příkladu 1 5 g metylalkoholu; potom se tento Zeolit smísil při teplotě 80 °C se 150 g polyisobutylenového kaučuku obchodního označení Oppanol B50. Po důkladném promíchání a ochlazení se získaný preparát přidal k předem připravené směsi 250 g Oppanolu B50 s 85 g grafitové moučky. Po promíchání celé hmoty se získal plastický bobtnací tmel, jehož vznikající objemové bobtnání činilo 2 %.

P ř í k l a d 4

200 g rozmělněného syntetického křemičitanu hlinitého obchodního označení Zeolit 4A se za silného míchání přidalo ke 2 dm³ 5% roztoku chloridu zinečnatého ve vodě. Směs se zahřála na teplotu 80 °C a při této teplotě se udržovala za stálého míchání 2 hodiny. Potom se roztok pomalu ochladil na teplotu místnosti a odfiltróval. Získaný filtrační zbytek se promýval malými dávkami destilované vody do vymizení chloridových iontů a potom se sušil v maximálně 0,5 cm silné vrstvě při teplotě 105 °C. Získaný sušený hlinitokřemičitan zinečnatosodný typu ZnNaA se používá pro přípravu polyesterové malty.

Za tímto účelem se smáčelo 150 g Zeolitu způsobem popsaným v příkladu 1 15 g etylalkoholu. Smáčený Zeolit se přidal ke směsi 1 400 g říčního písku s přísadou 135 g etylalkoholu. Po promíchání se veškerá směs nechala stát odkrytá 6 hodin. Po uplynutí této doby se přidalo ke směsi 150 g epoxidové pryskyřice obchodního označení Epidian 5 a 18 g trietyléntetraminu obchodního označení TECZA. Tímto způsobem získaná epoxidová malta se zhuštla protřepáním. Po vytvrzení epoxidové bobtnací malty při teplotě 18 °C činilo její objemové bobtnání 6 % a pevnost v tahu za ohybu 28 MPa a pevnost v tlaku 110 MPa.

P ř í k l a d 5

500 g bázičky aktivovaného bentonitového jílu se smísilo s 10 g etylalkoholu. Takto připravený bentonitový jíl se přidal ke směsi, která se skládala z následujících složek: 1 200 g říčního písku s maximální zrnitostí 2 mm, 600 g žulové drti o zrnitosti 2 až 5 mm, 600 g žulové drti o zrnitosti 5 až 10 mm, 90 g etylalkoholu a 2 g vodného roztoku křemičitanu draselného s měrnou hmotností 1,34 g/cm³. Celek se důkladně promíchal a odkrytý nechal stát 12 hodin. Potom se přidal roztok, který obsahoval 200 g epoxidové pryskyřice obchodního označení Epocote 828 a modifikované aromatické aminy obchodního označení Trihaedur 81 a 81 S v množstvích 80 g a 40 g.

Takto připravená směs betonu se zhuštla přechováním. Získaný epoxidový beton nevykazoval během vytvrzování prakticky žádné smršťování. Pevnost v tahu za ohybu tohoto betonu činila 24,5 MPa a pevnost v tlaku 85 MPa.

P ř í k l a d 6

145 g syntetického krystalického křemičitanu hlinitého obchodního označení Zeolit 4A se smáčelo způsobem popsaným v příkladu 1 6 g metylalkoholu. Smáčený Zeolit 4A se smísil se 600 g říčního písku s maximální zrnitostí 2 mm, 285 g drti čediče se zrnitostí 2 až 5 mm a 600 g drti čediče o zrnitosti 5 až 10 mm, načež se přidalo 140 g metylalkoholu. Po promíchání se směs nechala stát odkrytá po dobu 50 minut. Po této době se přidal roztok, který obsahoval 171 g epoxidové pryskyřice obchodního označení Epidian 5,59 g polyaminoamidu obchodního označení PAC a 4,2 g 2,4,6-tri(dimetylaminometyl)fenolu obchodního označení DMF-3. Celek se promísil v protiběžném mísiči. Získaná směs pryskyřičného betonu se zhuštla přechováním. Po vytvrzení při teplotě místnosti vykazoval epoxidový bobtnací beton objemové bobtnání 6,5 % a pevnost v tahu za ohybu 21 MPa a pevnost v tlaku 65 MPa.

P ř í k l a d 7

460 g syntetického krystalického křemičitanu hlinitého obchodního označení Zeolit 4A se smáčelo způsobem popsaným v příkladu 1 16 g metylalkoholu. Smáčený Zeolit 4A se smísil s 1 200 g říčního písku maximální zrnitostí 2 mm, 570 g čedičové drti o zrnitosti 5 až 10 mm, k čemuž se přidalo 150 g metylalkoholu. Po smíchání se nechala odkrytá směs stát 85 minut. Po uplynutí této doby se přidal roztok, který obsahoval 230 g epoxidové pryskyřice obchod-

ního označení Epicote 828, 140 g polyaminoamidu obchodního označení Versamid 140 a 8,0 g 2,4,6-tri-(dimethylaminometyl)fenolu obchodního označení K 54. Celek se míchal v protiběžné míchačce. Získaná směs betonu se zhušťovala přechováním. Po vytvrzení při teplotě místnosti vykazoval epoxidový bobtnací beton objemové bobtnání 3,5 %, přičemž jeho pevnost v tahu za ohybu činila 28 MPa a pevnost v tlaku 97,5 MPa.

P ř í k l a d 8

Postupovalo se obdobně jako v příkladu 7, s tím rozdílem, že se místo Zeolitu 4A použil Zeolit 10X a místo metylalkoholu etylénbromid. Získaný epoxidový bobtnací beton vykazoval objemové bobtnání 2 % a pevnost v tahu za ohybu 30 MPa a pevnost v tlaku 108 MPa.

P ř í k l a d 9

300 g jemně krystalického syntetického křemičitanu hlinitého obchodního označení 13X se za mohutného míchání přidalo ke 2 dm³ 5% roztoku chloridu chromu. Směs se zahřála na teplotu 75 °C a při této teplotě se udržovala po dobu 2 hodin. Potom se roztok ochladil pomalu na teplotu místnosti a odfiltraval. Získaný filtrační zbytek se promýval malými dávkami destilované vody až do vymizení chloridových iontů.

Shora popsané zpracování křemičitanu hlinitého roztokem chloridu chromu se třikrát opakovalo. Získaný zbytek se sušil v maximálně 0,5 cm silné vrstvě.

Získaný smíšený hlinitokřemičitan chromsodný NaCrX se používá pro výrobu epoxidového tmelu. Za tímto účelem se smáčelo 245 g hlinitokřemičitanu NaCrX způsobem popsaným v příkladu 1 30 g dioxanu. Takto smáčený hlinitokřemičitan NaCrX se přidal ke směsi, která obsahovala 300 g křemenné moučky, 5 g koloidního kysličníku křemičitého obchodního označení Aerosil a 202 g 30% roztoku křemičitanu sodného, 240 g dioxanu a 3 g fluorokřemičitanu sodného.

Po důkladném promíchání se celek nechal odkrytý ustát po dobu 2 hodin. Po uplynutí této doby se k předem připravené směsi přidal za stálého míchání roztok, který obsahoval 230 g epoxidové pryskyřice obchodního označení Epicote 828 a 138 g polyaminoamidového aduktu obchodního označení Versaduct.

Tímto způsobem získaný epoxidový bobtnací tmel vykazoval objemové bobtnání 1,5 % a pevnost v tahu za ohybu 29 MPa.

P ř í k l a d 10

Postupovalo se obdobně jako v příkladu 9, s tím rozdílem, že se místo Versaductu 460 použil polyaminoamid obchodního označení PAC a místo 3 g fluorokřemičitanu sodného 18 g fluorokřemičitanu hořečnatého.

Tímto způsobem získaný epoxidový bobtnací tmel vykazoval objemové bobtnání 0,5 % a pevnost v tahu za ohybu 33 MPa.

P ř í k l a d 11

180 g jemně práškovatého úzkopórovitého silikagelu obchodního označení SMG se smáčelo způsobem popsaným v příkladu 1 10 g 1,3,5-trietylbenzenu. Smáčený silikagel se přidal ke směsi, která obsahuje 200 g ricinového oleje, 500 g polyesteru obchodního označení Bypolet 320, 90 g trietylbenzenu, 1 600 g křemenné moučky a 10 g koloidního kysličníku křemičitého obchodního označení Aerosil. Po promíchání se celek nechal stát odkrytý po dobu 30 minut. Po uplynutí této doby se přidalo 1,5 g oleanu cínu v 7 g ricinového oleje.

Tímto způsobem získaná směs tmelu se promíchala se 325 g Izocynu PP-90. Získaný tmel vykazoval po vytvrzení objemové bobtnání 1 %, pevnost v tlaku 0,8 MPa a přilnavost k oceli 1,5 MPa.

P ř í k l a d 12

120 g kysličníku hlinitého se smáčelo způsobem popsaným v příkladu 1 25 g trietylbenzenu. Smáčený kysličník hlinitý se přidal ke směsi 500 g křemenné moučky a 125 g trietylbenzenu. Po promíchání se celek nechal stát odkrytý po dobu 15 minut. Potom se za stálého míchání přidal roztok, který obsahoval 100 g epoxidové pryskyřice obchodního označení Epidian 5 a 60 g polyaminoamidu obchodního označení PAC. Tímto způsobem získaná hmota se zhusťovala třepáním a potom se vytvrdila při teplotě 80 °C.

Získaná látka vykazovala objemové bobtnání 1 %, pevnost v tahu za ohybu 18 MPa a pevnost v tlaku 180 650 MPa.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby hmot na bázi chemicky se vytvrzující syntetické pryskyřice nebo elastomerů a plniva, se stálým nebo zvětšujícím se objemem během jejich přípravy, vyznačující se tím, že se k těmto složkám přidává bobtnací prostředek v množství 5 až 300 % hmotnostních v poměru k pryskyřici nebo elastomeru, promotor bobtnání v množství 15 až 145 % hmotnostních v poměru k množství bobtnacího prostředku, ve dvou částech, přičemž druhá část promotoru bobtnání se přidává spolu s dalšími komponenty, například plnivem, a popřípadě moderátor bobtnání v množství 0,4 až 25 % hmotnostních v poměru k množství bobtnacího prostředku, a fluorokřemičitan sodný a/nebo draselný a/nebo hořčnatý v množství 5 až 30 % hmotnostních v poměru k množství moderátoru bobtnání, načež se hmota vytvrzuje za tepla, s výhodou při teplotě 60 až 110 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako bobtnací prostředek používají látky s pórovitou strukturou a sorpčními vlastnostmi, například silikagely, aluminumsilikagely, krystalické nebo částečně krystalické, přirozené nebo syntetické křemičitanu hlinité, kysličník hlinitý, aktivní kysličník hořčnatý a minerály s obalovou vrstevnatou strukturou.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako promotor bobtnání používají látky s polární charakteristikou a s kritickým průměrem molekuly menším, než je kritický průměr pórů bobtnacího prostředku, například metanol, etanol, metylisokyanid, halogenderiváty etanu a metanu, dioxan, dimetylketon, metyl-etylketon, metylbenzen, styrol a 1,3,5-trietylbenzen, a jako moderátor bobtnání se použijí amorfni nebo částečně amorfni křemičitanu nebo křemičitanu hlinité.