



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 201 907

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 12 78
(21) FV 9190-78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 09 D 3/58

C 09 J 3/14

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 24 02 83

(75)

Autor vynálezu SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., DVOŘÁK ADOLF ing., HAVRÁNEK JIŘÍ ing.,
LIDAŘÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Tvrditelné lepicí a nátěrové kompozice na bázi epoxidových
a nenasycených polyesterových pryskyřic

1

Vynález se týká kompozic obsahujících jako pojivo směs epoxidových a nenasycených polyesterových pryskyřic. Kompozice jsou tvrditelné a lze je použít pro lepení a povrchovou úpravu především skla a keramiky.

Pro transparentní skla se používá řada lepidel různých typů, např. na bázi nasycených polyesterů či polyalkoholů vytvrzovaných isokyanáty, epoxidové pryskyřice vytvrzované polyaminy nebo katalyzátory iontové polymerace, plastifikované nenasycené polyesteru vytvrzované iniciátory, silikonové hmoty tvrditelné sloučeninami cínu nebo vzdušnou vlhkostí aj. Uvedené typy lepidel však mají některé nedostatky, které omezují jejich univerzální použití. Jedná se např. o citlivost slepů k náhlému střídání teplot, zejména při zvýšené vlhkosti prostředí nebo ve styku s vodou, žloutnutí vlivem světla, nižší index lomu oproti sklu, takže slep je vizuálně patrný, citlivost na vlhkost prostředí při nanášení, případně na vlhkost, kterou nevytvrzená hmota přijímá z okolí (polyurethanové typy). U vytvrzených slepů dochází často stárnutím k zakalování, v jiných případech tento zákal může vzrůstat s tloušťkou vrstvy, jako je tomu u epoxidových pryskyřic vytvrzovaných katalyzátory iontové polymerace, které mj. mají i vysoké vnitřní pnutí způsobující trhání povrchu skla. V tenkých vrstvách, kde se neuvolní dostatečné množství reakčního tepla, se často nanášený film dobře nevytvdí a je proto nutné tepelné dotvrzení, což je u velkoplošných spojení v běžné praxi nepoužitelné. Kromě toho tyto typy jsou vysoce reaktivní, takže vytvářejí gel již za několik sekund po smísení s tvrdidlem, a jsou velmi citlivé na přesnost dávkování složek

a jejich dokonalé promíchání (čs. pat. č. 117 402, 124 576 a 139 671).

Pokud jde o tmely, tj. kompozice s obsahem plniv a případně pigmentů, u těch je náročnost na vlastnosti podstatně menší. Obvykle se klade hlavní důraz na adhezi, odolnost proti loupání a tvarovou stálost. Tmely barvené nebo nátěrové hmoty pro nanášení jak v tenkých filmech tak ve strukturních či reliefních vrstvách vyžadují kromě adheze i odolnost proti prostředí, zejména studené a teplé vodě, a stálobarevnost.

Předmětem čs. AO č. 202 376 jsou tvrditelné kompozice obsahující epoxidové a nenasycené polyesterové pryskyřice a jako tvrdidla katalyzátory iontové polymerace a organické peroxidy. Ani tyto kompozice nedávají vyhovující lepidla na sklo, a to hlavně z hlediska vzhledu, optických vlastností a přilnavosti. Obtíže zde způsobují zejména pryskyřice halo-genované a plastifikátory. Rovněž převážná část použitelných peroxidů i katalyzátorů iontové polymerace pro přípravu lepidel k transparentnímu spojování skla nevyhovuje.

Mnohé z uvedených nedostatků řeší tvrditelné lepicí a nátěrové kompozice na bázi epoxidových a nenasycených polyesterových pryskyřic a reaktivních monomerů, vytvrzované organickými peroxidy a katalyzátory iontové polymerace, obsahující případně ještě aditiva, plniva, pigmenty nebo barviva a použitelné zejména na sklo a keramiku. Tyto kompozice jsou předmětem předloženého vynálezu, jehož podstata spočívá v jejich složení. Kompozice sestávají ze 100 dílů hmot. epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 370 až 500, případně z jejich směsi a/nebo reakční směsi s nejvýše 40 díly hmot., vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice, glycidyletherů a/nebo diglycidyletherů, 45 až 70 dílů hmot. nenasycené polyesterové pryskyřice s číslem kyselosti do 55 mg KOH/g a hydroxylovým číslem do 90 mg KOH/g, připravené ze směsi nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin v mol. poměru 0,8 : 1 až 3 a z propylenglykolu nebo jeho směsi s ethylenglykolem ve hmot. poměru 1 : 1 až 3 : 1 a 15 až 40 dílů hmot. nenasycených monomerů ze skupiny zahrnující styren a estery kyseliny akrylové a methakrylové s mono- až tetrafunkčními alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 8. Jako vytvrzující složky obsahují kompozice 5 až 15 dílů hmot. katalyzátoru iontové polymerace na bázi di- až trihydrátů fluoridu boritého s obsahem vázané vody 34 až 45 % hmot., případně ve formě 25 až 35 % roztoků v tetrahydrofuranu a/nebo v polycykloolech s obsahem vody 18 až 24 % hmot. a 1 až 15 dílů hmot. iniciátoru na bázi organických ketonperoxidů. Kromě uvedených komponent mohou být v kompozicích případně obsaženy ještě až 2 díly hmot. kyseliny akrylové, až 1 díl hmot. kyseliny fosforečné v přepočtu na 100 % koncentraci, až 5 dílů hmot. triethylfosfátu, až 1 díl hmot. kobaltového urychlovače ze skupiny zahrnující naftenát a oktoát kobaltnatý a tetraarhodanokobaltnatý amonný, až 5 dílů hmot. nereaktivních organických rozpouštědel, zejména aromatických a cykloalifatických, až 100 dílů hmot. plniv a/nebo pigmentů a nejvýše 5 dílů hmot. barviv. Jako iniciátor slouží cyklohexanonperoxid a/nebo methylcyklohexanonperoxid, případně ve směsi s nejvýše 40 % hmot. dialkylketonperoxidu o počtu uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 3, s obsahem H_2O a/nebo H_2O_2 do 8 % hmot., jako barvivo je výhodná zejména krystalická violet v množství do 0,1 % hmot.

Nenasycené polyesterové pryskyřice pro kompozice podle vynálezu jsou běžně vyráběnými typy obsahujícími jako glykolovou složku propylenglykol nebo jeho směs s ethylenglykolem.

Tyto pryskyřice mohou být terminovány jednomocnými alkoholy, a to alifatickými nebo cykloalifatickými s počtem uhlíků 1 až 8. Propylenglykol příznivě ovlivňuje rozpustnost pryskyřice ve styrenu a potlačuje sklon ke krystalizaci ve styrenovém roztoku, což je důležité pro dosažení dokonale transparentních vrstev ze směsi s epoxidovými pryskyřicemi. Poměrem mezi nasycenými a nenasycenými dikarboxylovými kyselinami se řídí nejen reaktivita směsí, ale také index lomu vytvrzených hmot. Významnou roli hraje množství koncových polárních skupin v nenasycených polyesterových pryskyřicích, a to zejména z hlediska obsahu nízkomolekulárních podílů vznikajících při syntéze, které ovlivňují především vlastnosti adhezivní mezivrstvy.

Nenasycené monomery mají vliv na průběh síťování kompozice i na její vlastnosti. Přídatkem esterů kyseliny akrylové a methakrylové se např. upravuje index lomu vytvrzené hmoty a celkovým množstvím monomerů lze řídit reaktivitu kompozice i její mechanické vlastnosti po vytvrzení. S rostoucím podílem vzrůstá termoplastičita, zejména ve stadiu postupného dotvrzování, která je dále závislá na množství katalyzátoru iontové polymerace i typu a množství iniciátoru.

Použitelné epoxidové pryskyřice jsou typy připravené z dianu a uplatňují se buď samotné nebo ve směsi (případně reakční směsí) s glycidylethery. Kombinací s těmito sloučeninami lze řídit konzistenci kompozice pro nanášení, rozpustnost složek a především výsledné mechanické vlastnosti. Pro lepidla na sklo je třeba volit pryskyřice čiré a prakticky bezbarvé, pro přípravu tmelů a nátěrových hmot není již případné zabarvení či zákal tolik na závadu.

Iniciátory pro toto použití jsou ketonické typy organických peroxidů, které se připravují reakcí ketonů s peroxidem vodíku za případné přítomnosti katalyzátorů (obvykle kyselin) nebo stabilizátorů. Jedná se v první řadě o cyklohexanonperoxid, jehož syntéza umožňuje získat bezvodý produkt prostý volného peroxidu vodíku, a o methylocyklohexanonperoxid, který zpravidla obsahuje zbytky vody a peroxidu vodíku. Lze použít i jejich vzájemných směsí nebo také směsí s nejvýše 40 % hmot. dialkylketonperoxidů o počtu uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 3, zejména methylethylketonperoxidu. Iniciátory tedy mohou být směsí jak různých typů peroxidů, tak jejich různých množství, přičemž se mohou lišit obsahem aktivního kyslíku v rozsahu 6 až 18 % hmot., tzn. i iniciační aktivitou, která se vyjadřuje hodnotami vytvrzovací charakteristiky nenasyceného polyesteru. Směsí uvedených peroxidů tvoří zpravidla čiré roztoky na rozdíl od samotného cyklohexanonperoxidu, který je látkou tuhou. Pro dosažení jeho vyhovující rozpustnosti v kompozici je výhodné připravit jeho pastu nebo roztok smísením s glycidyletherem nebo trialkylfosfátem. Použití pasty má výhodu také v tom, že při dvouvrstvém nanášení kompozice, tj. nejprve epoxid/iniciátor a pak nenasycený polyester/katalyzátor iontové polymerace, dojde po smísení obou soustav k vyčerpání systému.

Při výrobě methylcyklohexanonperoxidu i methylethylketonperoxidu zůstávají zpravidla v produktu zbytky vody a peroxidu vodíku, jejichž množství závisí na technologickém postupu. Na obsahu vody závisí reaktivita celé kompozice, která se s rostoucím množstvím vody

sníží. Většinou se pohybuje v rozsahu od několika sekund až asi do 3 hodin. Obsah vody v iniciátoru má mimořádný vliv také na průběh vytvrzování a hlavně dotvrzování ve velmi tenkých vrstvách (např. ve slepech skla), kde kromě nedostatečného dotvrzování může podstatně snížit i adhezi k podkladu a odolnost filmu proti horké vodě. Vodné složky (H_2O a H_2O_2) mají v roztocích peroxidů omezenou rozpustnost a obvykle se při snížených teplotách pod $10^\circ C$ vylučují. Toto se může projevit zákalem, tj. vznikem vodné emulze, což je pro přípravu kompozic podle vynálezu vážnou závadou.

Katalyzátory iontové polymerace jsou v podstatě hydráty fluoridu boritého s obsahem 2 až 3 molekul vody na jednu molekulu BF_3 . Technické produkty jsou rovnovážnými směsí kyseliny borité a fluorovodíkové, které mohou být navíc modifikovány tetrahydrofuranem nebo polyoly, především glykoly (ethylenglykolem, triethylenglykolem, hexandiolem apod.). Rovnovážné směsi s uvedeným podílem vody vykazují nejvyšší reaktivitu s epoxidovými pryskyřicemi. Reagují však i s roztoky nenasycených polyesterových pryskyřic ve styrenu či akrylátových monomerech, což se projevuje zřetelně patrným zvýšením konzistence těchto směsí a jejich omezenou skladovatelností. Katalyzátory ve formě 25 až 35% roztoků v tetrahydrofuranu či v polyolech mívají poněkud zvýšený obsah vody, jsou proto méně reaktivní a hodí se k přípravě déle skladovatelných směsí s nenasycenými polyesterami, které se pak použijí jako jedna ze složek kompozice podle vynálezu. Zároveň je možno z nich připravit i lepidla použitelná pro nanášení na velké plochy. Vhodnou kombinací katalyzátorů s různým obsahem vody je rovněž možné řídit reaktivitu kompozic podle jejich aplikací.

Kobalt v podobě oktoátu či naftenátu kobaltnatého nebo tetrahydrokobaltnatého amonného je v kompozici víceúčelovou složkou. Aktivuje peroxidy při nízkých teplotách, zvyšuje smáčivost kompozice a částečně zlepšuje i transparentci a barevnost aplikované vrstvy. Obvykle se uvedené sloučeniny přidávají ve formě toluenového roztoku, který je dlouhodobě skladovatelný. Výhodnější pro technologický postup jsou roztoky ve styrenu či v akrylátech, které však mají skladovatelnost pouze omezenou. V kompozicích s obsahem plniv a pigmentů se zpravidla používá větší množství urychlovače v porovnání s kompozicemi neplněnými.

Kyselina akrylová příznivě ovlivňuje adhezi vrstev a do jisté míry eliminuje i vliv vlhkosti na podkladu. Kromě toho snižuje citlivost kompozice k atmosférické vlhkosti, tj. k relativní vlhkosti prostředí.

Kyselinu fosforečnou je možno použít jak technickou o koncentraci cca 85%, tak i upravenou přísadkou kysličníku fosforečného na vyšší koncentraci. Urychluje vytvrzování epoxidové složky a tím umožňuje dotvrzení velmi tenkých vrstev do nelepivého stavu.

Kompozice podle vynálezu používané jako tmely nebo i nátěrové hmoty vyžadují přísadku pigmentů a plniv. Z uvedených aditiv je možno volit jen takové typy, které jsou snášitelné s katalyzátory iontové polymerace, tzn. typy neutrální nebo kyselé. Povrchově upravené druhy titanové běloby, obsahující na povrchu částic zinečnatá mýdla, sice zpomalují průběh vytvrzování kompozice, avšak tento vliv lze do jisté míry eliminovat právě přísadkou kyselinou akrylovou nebo fosforečnou. Pro kompozice určené k lepení skla se obvykle požaduje transparentní vybarvení. Pro tento účel se dají použít např. mikronizované pigmenty o velikosti

částic pod 0,1 μm nebo typy barviv odolné vůči katalyzátoru iontové polymerace a radikálům, vznikajícím aktivací organických peroxidů, které případně působením těchto látek vhodně mění svůj barevný odstín. V tomto směru je výhodný zejména přídavek krystalické violeti, která je výborně rozpustná v katalyzátoru, čímž změní barevný odstín na zelenomodrý. Ten po vytvrzení kompozice přejde zpět na odstín modrofialový (pokud ovšem není katalyzátor iontové polymerace předávkován). Tuto změnu barvy lze využít s výhodou pro kontrolu průběhu vytvrzování a stupně dotvrzení kompozice, její konečný odstín pak k potlačení slabě žlutého až hnědého zabarvení vytvrzené hmoty.

Kompozice podle vynálezu jsou použitelné hlavně jako lepidla pro spojování skla, dosahující při běžných teplotách po několika dnech takových adhezí k povrchu, které mohou být i vyšší nežli je koheze lepeného materiálu. Kromě skla je možné jimi lepit také keramické materiály a rovněž kovy, dřevo a některé plastické hmoty. Slepky jsou vysoce odolné vůči střídání teplot a nemění své optické ani mechanické vlastnosti. Kompozice lze aplikovat i ve formě tmelů, případně jako rozlévatelné či strukturální nátěrové hmoty.

Příklad 1

Epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 375	100 dílů hmot.
Nenasycená polyesterová pryskyřice jako 70% roztok ve styrenu,	
na bázi propylenglykolu a směsi nasycených a nenasycených	
kyselin v mol. poměru 1 : 2,5, číslo kyselosti roztoku 25 mg	
KOH/g, hydroxylové číslo 40 mg KOH/g	95 dílů hmot.
Methylcyklohexanonperoxid s obsahem aktivního O_2 8 % hmot.	
a $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ 6 % hmot.	9 dílů hmot.
Trihydrát BF_3 ve formě 30% roztoku v tetrahydrofuranu,	
obsah vody 22,2 % hmot.	7 dílů hmot.
Kyselina fosforečná 85%	0,7 dílů hmot.
Roztok Co-oktoátu ve styrenu obsahující 4 % hmot. Co	0,5 dílů hmot.

Kompozice je použitelná pro lepení skla i pro doplňování skelné hmoty. Doba želatínace v 20 g bloku činí 16 min/22 °C, nátěru o tloušťce 0,5 mm 29 min/22 °C; nelepivosti povrchu dosaženo po 4 h/22 °C. Slep je transparentní, bezbarvý, po 14 dnech působení UV-záření bez změny. Odolnost proti střídání teplot +50 a -30 °C v hodinových cyklech: 40 cyklů bez změny.

Příklad 2

Epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 450	85 dílů hmot.
Ethylenglykoldiglycidylether	15 dílů hmot.
Nenasycená polyesterová pryskyřice jako 68% roztok ve styrenu,	
na bázi směsi nasycených a nenasycených kyselin v mol. poměru	
1 : 1,5 a směsi ethylenglykolu s propylenglykolem v hmot. poměru 1 : 3,	
číslo kyselosti roztoku 2 mg KOH/g, hydroxylové číslo 30 mg KOH/g	80 dílů hmot.

Cyklohexanonperoxid ve formě 60% (bezvodé) pasty v butylglycidyletheru, obsah aktivního O_2 4 % hmot.	10 dílů hmot.
Hydrát BF_3 s obsahem 41,8 % hmot. H_2O a 0,001 % hmot. krystalické methylvioleti	9 dílů hmot.
Butylakrylát	1 díl hmot.
Kyselina akrylová	1 díl hmot.
Tetrarhodanokobaltitan amonný	0,1 dílu hmot.
Kompozice jsou vhodné jako lepidla. Doba želatinace v 20 g bloku je 10 s/22 °C, nátěru o tloušťce 0,1 mm 20 s/22 °C. Nelepivosti povrchu se dosáhne za 3 až 4 min/20 až 22 °C. Slep je již po 2 min pevný proti posunu lepených ploch. Adheze na skle činí nejméně 7 MPa, odolnost proti střídání teplot (viz příklad 1) 32 cyklů.	

Příklad 3

Epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 400	100 dílů hmot.
Nenasycená polyesterová pryskyřice jako 68% roztok ve styrenu, na bázi směsi nasycených a nenasycených kyselin v mol. poměru 1 : 1	60 dílů hmot.
Směs cyklohexanonperoxidu s methylocyklohexanonperoxidem obsahující triethylfosfát a ethylenglykoldiglycidylether ve hmot. poměru 1 : 1, s obsahem aktivního O_2 6 % hmot. a $H_2O + H_2O_2$ 3 % hmot.	5 dílů hmot.
Trihydrát BF_3 ve formě 30% roztoku v triethylenglykolu, s obsahem vody 23 % hmot.	10 dílů hmot.
Porcelánová moučka	50 dílů hmot.
Titanová běloba anatasového typu	5 dílů hmot.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Tvrditelné lepicí a nátěrové kompozice na bázi epoxidových a nenasycených polyesterových pryskyřic a reaktivních monomerů, vytvrzované organickými peroxidy a katalyzátory iontové polymerace, obsahující případně ještě aditiva, plniva, pigmenty nebo barviva a použitelné zejména na sklo a keramiku, vyznačující se tím, že sestávají ze 100 dílů hmot. epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 370 až 500, případně jejich směsi a/nebo reakční směsi s nejvýše 40 % hmot., vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice, glycidyletherů a/nebo diglycidyletherů, 45 až 70 dílů hmot. nenasycené polyesterové pryskyřice s číslem kyselosti do 55 mg KOH/g a hydroxylovým číslem do 90 mg KOH/g připravené ze směsi nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin v mol. poměru 0,8 : 1 až 3 a z propylenglykolu nebo jeho směsi s ethylenglykolem ve hmot. poměru 1 : 1 až 3 : 1, 15 až 40 dílů hmot. nenasycených monomerů ze skupiny zahrnující styren a estery kyseliny akrylové a methakrylové s mono- až tetrafunkčními alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 8, 5 až 15 dílů hmot. katalyzátoru iontové polymerace na bázi di- až trihydrátů fluoridu boritého s obsahem vázané vody 34 až 45 % hmot., případně

ve formě 25 až 35% roztoků v tetrahydrofuranu a/nebo v polyolech s obsahem vody 18 až 24 % hmot., 1 až 15 dílů hmot. iniciátoru na bázi organických ketonperoxidů a popřípadě ještě až 2 díly hmot. kyseliny akrylové, až 1 díl hmot. kyseliny fosforečné v přepočtu na 100% koncentraci, až 5 dílů hmot. triethylfosfátu, až 1 díl hmot. kobaltového urychlovače ze skupiny zahrnující naftenát a oktoát kobaltnatý a tetraarhodanokobaltnatan amonný, až 5 dílů hmot. nereaktivních organických rozpouštědel, zejména aromatických a cykloalifatických, až 100 dílů hmot. plniv a/nebo pigmentů a nejvýše 5 dílů hmot. barviv.

2. Tvrditelné lepicí a nátěrové kompozice podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako iniciátor obsahují cyklohexanonperoxid a/nebo methylcyklohexanonperoxid, případně ve směsi s nejvýše 40 % hmot. dialkylketonperoxidů o počtu uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 3, s obsahem vody a/nebo peroxidu vodíku do 8 % hmot.
3. Tvrditelné lepicí a nátěrové kompozice podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako barvivo obsahují krystalickou violeť v množství do 0,1 % hmot.