



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231018

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 03 82
(21) (PV 1413-82)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 5/34

(40) Zveřejněno 15 02 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

BOŠEK JIŘÍ, KOŠTÁL JAN, PLZEŇ, SVOBODA BOHUMIL ing. CSc.,
DVORÁK ADOLF ing., PARDUBICE, NOVÁK JIŘÍ ing., CHRUDIM

(54) Tmely se zvýšenou adhezí ke dřevu, keramice a kovům

Bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot adheze k podkladu dosahují tmely na bázi nenasycené polyesterové pryskyřice tehdy, jestliže je v pojivu po vytvrzení prakticky shodné číslo kyselosti a hydroxylové číslo. Toho je možné dosáhnout přidávkou kopolymerů račně zabudovatelné kyseliny a/nebo pomocí mono- a diesterů kyseliny fosforečné a/nebo kopolymerů akrylové, případně metakrylové kyseliny s vinylickými monomery.

Vynález se týká tmelů se zvýšenou adhezí ke dřevu, keramice a kovům na bázi nenasycených polyesterových pryskyřic. Bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot adheze k podkladu dosahují nenasycená polyesterová pojiva ve tmelech, která po vytvrzení mají prakticky shodné hodnoty čísla kyselosti i hydroxylového čísla, čehož se dosáhne přidávkou kopolymeračních zabudovatelných kyselin, anebo kyselých esterů kyselin, anebo mono- a diesterů kyseliny fosforečné, a/nebo kopolymerů kyseliny akrylové, nebo methakrylové s vinylickými monomery.

Tmely na bázi nenasycených polyesterových pryskyřic jsou běžně používány. Používají se zejména pro vyrovnávání podkladů, jako např. dřevěných desek nebo ocelových výrobků. Po vytvrzení se mechanicky opracovávají. Brusné tmely obsahují jako plniva vápenec, křídou, dřevěnou moučku, kaolin, případně jiná editiva (E. W. Laue Gummi Asbest Kunst. 14, 532, 1961). Tmely se zvýšenou odolností proti oděru mají naproti tomu jako plnivo ještě živce, korund, případně jemně rozemletý kov. Známá je i úprava plniv vodnou suspenzí dibenzoylperoxidu (K. H. Küssner: Plaste Kaut. 7, 431, 1960). Pryskyřice na bázi glykolů nebo polyglykolů, ftalanhydridu a maleinanhydridu jsou citlivé na alkalitu, což se projevuje především pro aplikaci v prostředí se zvýšeným obsahem vody. Je známo např. z oboru skelných laminátů, že alkalická skla významně snižují mechanické vlastnosti laminátů. Obdobu tohoto jevu platí i u tmelů, které obsahují plniva reagující s volnými karboxylovými skupinami, tedy u tmelů plněných vápencem, křídou, případně skelnou moučkou. Pro potlačení reaktivity plniv se provádí jejich povrchová úprava, např. mastnými kyselinami, silikonovými pryskyřicemi a podobně. Obdobné jevy lze sledovat i při plnění tmelů některými kovovými prášky. Nevýhodou těchto postupů je poměrně složitá úprava plniv a navíc ještě snížená adheze takto upravených tmelů k podkladům.

Tyto nevýhody odstraňuje předložený vynález. Tmely podle vynálezu mají vysoké hodnoty adheze ke dřevu, keramice a kovům, zejména slitinám hliníku. Hodnoty pevnosti ve smyku, v odlupu i kolmém odtrhu dosahují hodnot epoxidových tmelů. Oproti známým typům polyesterových tmelů jsou o 10 až 50 % vyšší.

Jako pojiva se v předloženém vynálezu použije 100 dílů nenasycené polyesterové pryskyřice nebo směsi nenasycených polyesterových pryskyřic, z nichž nejméně jedna je ve formě roztoku nenasyceného polyesteru ve styrenu o obsahu styrenu 28 až 38 % hmotnostních. Tyto pryskyřice mají hodnoty čísla kyselosti od 20 do 50 mg KOH/g a hodnoty hydroxylového čísla od 35 do 70 mg KOH/g, přičemž rozdíl hydroxylového čísla a čísla kyselosti je nejvýše 35 mg KOH/g. Bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot adheze k podkladům dosahují nenasycená polyesterová pojiva, která ve tmelech mají po vytvrzení prakticky shodné hodnoty čísla kyselosti a hydroxylového čísla. Toho lze dosáhnout přidávkou kyselin nebo kyselých esterů, jako jsou kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselý ester kyseliny maleinové nebo fumarové o délce alkylu 1 až 2 a/nebo 6 až 8 atomů uhlíku. Dále je možné použít mono- a diestery kyseliny fosforečné s počtem uhlíkových atomů v alkylu 12 až 18, případně s alkylem obsahujícím 1 až 5 etoxyskupin. Lze rovněž použít kopolymery kyseliny akrylové nebo methakrylové zejména se styrenem o číslu kyselosti 10 až 100 mg KOH/g a molekulové hmotnosti do 5 000. Tmel dále obsahuje nejvýše 35 dílů reaktivního polymerace schopného monomeru vinylického akrylátového nebo allylového typu, dále nejvýše 1 díl aditiva parafinického typu o teplotě měknutí 48 až 60 °C. Tmel rovněž obsahuje nejvýše 20 dílů aromatického a/nebo aromaticko-alifatického rozpouštědla, případně inhibitoru polymerace fenolického nebo chinonového typu, dále 50 až 400 dílů anorganických a/nebo organických pigmentů a plniv. Urychlovačů zejména na bázi kbeltu, vanadu, manganu a/nebo aromatického aminu se přidává nejvýše 0,5 dílu. Je-li ve tmelu použito skelné moučky nebo plniva na bázi uhlíčitanu vápenatého, s výhodou se použije na úpravu rozdílu hydroxylového čísla a čísla kyselosti, parciální ester kyseliny fosforečné. Je-li do pojiva přidána kyselina akrylová nebo methakrylová, přidává se jí nejvýše 4 díly hmotnostní vztaženo na pojivo. Tmel při obsahu železného nebo ocelového práškovitého plniva s výhodou může jako pigment obsahovat magnetický ferit.

Jako pojivo v uvedeném vynálezu se používá nenasyčená polyesterová pryskyřice nebo jejich směs, z nichž nejméně jedna je ve formě roztoku nenasyčeného polyesteru ve styrenu o obsahu styrenu 28 až 38 % hmotnostních. Nenasycené polyesteru se připravují polykondenzací nasycených a nenasyčených dikarboxylových kyselin nebo jejich derivátů s alkylenglykoly a/nebo polyalkylenglykoly, resp. polykondenzací funkčních a substitučních derivátů těchto výchozích sloučenin. Nenasycené polyesteru mohou být ještě modifikovány monofunkčními alkoholy a/nebo kyselinami.

Vhodnou úpravu poměru hydroxylového čísla a čísla kyselosti pojiva před přidávkou urychlovače, případně iniciátoru, lze provést přidávkou kopolymeračně zabudovatelných kyselin a/nebo kyselých esterů ať už v roztoku pojiva, případně vázaných chemisorpcí nebo adsorpcí na pigmenty a plniva. Jako polymeračně zabudovatelné kyseliny podle vynálezu lze využít kyselinu akrylovou, methakrylovou, anebo kyselý estery kyseliny maleinové nebo fumarové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině esteru 1 až 2 a/nebo 6 až 8, jako je např. monomethylester kyseliny fumarové nebo maleinové, monoethylester kyseliny fumarové nebo maleinové, monohexylester kyseliny fumarové nebo maleinové, mono-(2-ethylhexyl)ester kyseliny fumarové nebo maleinové a/nebo mono- nebo diestery kyseliny fosforečné s počtem uhlíkových atomů v alkylu 12 až 18, případně s alkylem obsahujícím 1 až 5 etoxyskupin. Jako takové lze použít: monoester nebo diester kyseliny fosforečné a 1-tridekanolu nebo 7-tridekanolu, mono- nebo diester kyseliny fosforečné a myristalkoholu, mono- nebo diester kyseliny fosforečné a 1-pentadekanolu, mono- nebo diester kyseliny fosforečné a 1-heptadekanolu, mono- nebo diester kyseliny fosforečné a etylcellosolvu a mono- nebo diester kyseliny fosforečné a diethylenglykol monoethyletheru a pentaethylenglykol monoethyletheru. Lze rovněž použít kopolymery kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s vinylíckými monomery, zejména styrenem o číslu kyselosti 10 až 100 mg KOH/g a molekulové hmotnosti do 5 000, které mají současně funkci rozlivových činidel.

Konzistenci a reaktivitu tmelu je možné upravit nejvýše 35 díly reaktivního, polymerace schopného monomeru. Jedná se o monomery vinylíckého typu, jako je styren a jeho deriváty vinyltoluen, divinylbenzen, α -methylstyren, halogenstyreny, estery, kyseliny (meth)akrylové (methylmetakrylát) a vinylestery (vinylacetát, vinylpropionát]. Z allylových sloučenin připadají v úvahu především diallylortoftalát a diallylizoftalát.

Do tmelu je možné přidat nejvýše 1 díl aditiva parafinického typu. Parafiny jsou voleny tak, aby jejich teplota měknutí byla 48 až 60 °C.

Jako rozpouštědla jsou voleny sloučeniny aromatického a/nebo aromatickoalifatického typu, a to v množství nejvýše 20 dílů. Jedná se zejména o benzen, toluen, xylén, ethylbenzen, izopropylbenzen, dále estery, a to zejména dibutylftalát, dibutyl-, případně dioktyl- ester kyseliny maleinové nebo fumarové. Do kompozice může být přidán inhibitor polymerace, a to buď samotný, nebo ve formě roztoku, ve výše uvedených rozpouštědlech. Jako inhibitory se používají buď sloučeniny fenolického typu jako hydrochinon, pyrokatechin, rezorcin, femol a/nebo jejich deriváty a sloučeniny chinonového typu jako benzochinon, 1,2- a 1,4-naftochinon, antrachinon a/nebo jejich deriváty.

Tmel dále obsahuje 50 až 400 dílů anorganických a/nebo organických pigmentů a plniv. Jako plniva připadají v úvahu zejména břidličná moučka, mletý uhlíčitán vápenatý nebo vápenec, kaolin, kaolinit, bentonit, křída, mastek, síran vápenatý, hořečnatý a zinečnatý, uhlíčitán hořečnatý, živec, karborundový prášek, koloidní kysličník křemičitý, skelný prášek, asbestová moučka, kovové prášky jako železný, ocelový, mosazný, hliníkový. Z organických plniv se použije zejména práškový polyethylén, polyvinylchlorid nebo dřevěná moučka.

Nenasycené polyesterové tmely se vytvrzují známým způsobem, redoxsystémem, tj. přidávkou urychlovače zejména na bázi kobaltnaftenátu nebo kobaltoktoátu, nebo přidávkou sloučenin vanadu, případně manganu k příslušnému peroxidu. Z organických peroxidů připadají v úvahu

peroxydy na bázi ketonperoxidu a dibenzoylperoxidu. Při použití dibenzoylperoxidu je vhodné použít urychlovače na bázi aromatických aminů, např. dimethylanilinu nebo dimethyltoluidinu, případně v kombinaci s kobaltoktoátem. Takto formulované tmely mají zvýšenou reaktivitu především s ketonperoxydy. Povrch tmele, který je ve styku se vzduchem, zůstává slabě lepivý, což je způsobeno inhibicí síťování polyesterového pojiva vzdušným kyslíkem. Přídavkem voskovitých látek, především parafinů o teplotě měknutí 43 až 60 °C se tento efekt odstraňuje, neboť parafin se vysazuje na povrchu kompozice a tím zabraňuje přístupu kyslíku. Obsah plniv i jejich typ ve tmelu významně snižuje vystupující podíl parafinů na povrch, a proto se obvykle obsah parafinů i voskovitých látek několikanásobně zvyšuje ve srovnání s kompozicí bez plniv. Voskovité látky a především parafiny, mají ovšem i významný vliv na snížení adheze podkladu. Vynález je dále doložen příklady provedení, kde procenta a díly jsou míněny hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

P ř í k l a d 1

Brusný tmel následujícího složení:

- a) 80 dílů 66% roztoku nenasyceného polyesteru na bázi ftalanhydridu, maleinanhydridu a ethylenglykolu ve styrenu, přičemž číslo kyselosti je 28 mg KOH/g a hydroxylové číslo 45 mg KOH/g
- b) 18,6 dílů 70% roztoku nenasyceného polyesteru na bázi maleinanhydridu kyseliny adipové a diethylenglykolu ve styrenu, přičemž číslo kyselosti je 50 mg KOH/g a hydroxylové číslo 35 mg KOH/g
- c) 1,4 díly kyseliny akrylové
- d) 15 dílů styrenu
- e) 80 dílů břidličné moučky (tmel stejných vlastností se získá použitím stejného množství kaolinu nebo mastku)
- f) 60 dílů kysličníku křemičitého
- g) 0,5 dílu dioktylfumarátu
- h) 1,5 dílu 2% roztoku kobaltoktoátu v toluenu
- ch) 0,15 dílu dimethylanilinu

Rozdíl čísla kyselosti a hydroxylového čísla v pojivu po úpravě kyselinou akrylovou je roven nule. Tmel je tvrditelný ketonperoxydy anebo dibenzoyl peroxidem a po vytvrzení poskytuje následující mechanické vlastnosti:

Pevnost ve smyku na duralu
Pevnost v odlupu na duralu

9,02 MPa
0,29 N/mm

P ř í k l a d 2

Vyrovnávací tmel na podlahy následujícího složení:

- a) 97,7 dílů 65% roztoku nenasyceného polyesteru, na bázi ftalanhydridu, maleinanhydridu a ethylenglykolu ve styrenu, přičemž číslo kyselosti je 25,5 mg KOH/g a hydroxylové číslo 40,5 mg KOH/g

- c) 28 dílů styrenu
- d) 70 dílů mikromletého vápence
- e) 70 dílů živce
- f) 30 dílů práškového polyvinylchloridu
- g) 5 dílů kysličníku železitého červenohnědého

Rozdíl čísla kyselosti a hydroxylového čísla v pojivu je po úpravě kyselinou methakrylovou roven nule. Pevnost tmelu na dřevo odtrhem je 1,9 MPa.

P ř í k l a d 3

Tmel pro kovové odlitky o následujícím složení:

- a) 96,4 dílu 65% roztoku nenasyceného polyesteru, na bázi ftalanhydridu, maleinanhydridu, kyseliny adipové, propylenglykolu a ethylenglykolu ve styrenu, přičemž číslo kyselosti je 25,0 mg KOH/g a hydroxylové číslo 34,0 mg KOH/g
- b) 3,6 dílu kyselého esteru kyseliny fumarové a 2-ethylhexanolu
- c) 10 dílů styrenu
- d) 20 dílů korundu (tmel stejných vlastností se získá, když se místo korundu použije ocelový prášek ve stejném množství)
- e) 75 dílů živce
- f) 5 dílů železného prášku povrchově upraveného taninem
- g) 2 díly kysličníku křemičitého
- h) 2 díly ferritu - magnetického kysličníku železitého.

Rozdíl čísla kyselosti a hydroxylového čísla v pojivu po úpravě kyselým esterem kyseliny fumarové je roven nule. Tmel má následující mechanické vlastnosti:

pevnost ve smyku na duralu	10,0 MPa
pevnost v odlupu na duralu	0,44 N/mm
adheze ke dřevu kolmým odtrhem	1,6 MPa

P ř í k l a d 4

Tmel odolný oděru o následujícím složení:

- a) 95,2 dílu 65,1% roztoku nenasyceného polyesteru, na bázi kyseliny maleinové, ftalové a ethylenglykolu ve styrenu, přičemž číslo kyselosti je 22,8 mg KOH/g a hydroxylové číslo je 42,2 mg KOH/g
- b) 4,8 dílu dilaurylesteru kyseliny ortofosforečné
- c) 10,0 dílů styrenu

d) 20,0 dílů prášku polyvinylchloridu

e) 40,0 dílů živce mikromletého

f) 40,0 dílů karborundového prášku

g) 20,0 dílů mletého skla práškového

h) 0,2 dílu parafinu, teplota měknutí 52/54 °C

Rozdíl čísla kyselosti a hydroxylového čísla v pojivu po úpravě diethylesterem kyseliny ortofosforečné je 10 mg KOH/g. Tmel má po vytvrzení pevnost v odlupu od duralu 0,48 N/mm.

P ř í k l a d 5

Tmel odolný oděru podle příkladu 4, ve kterém je místo 10 dílů styrenu 15 dílů methylmethakrylátu. Jako inhibátoru polymerace je použito 10 dílů 0,01% roztoku 2-methoxyfenolu v toluenu. Rozdíl čísla kyselosti a hydroxylového čísla v pojivu po úpravě diethylesterem kyseliny ortofosforečné je 10 mg KOH/g. Tmel má po vytvrzení pevnost v odlupu od duralu 0,46 N/mm.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Tmel se zvýšenou adhezí ke dřevu, keramice a kovům na bázi nenasycených polyesterových pryskyřic, obsahující plniva, pigmenty a aditiva, vytvrzovaný pomocí urychlovačů a peroxidických iniciátorů, vyznačený tím, že obsahuje hmotnostně

100 dílů pojiva na bázi nenasycených polyesterových pryskyřic nebo směsí nenasycených polyesterových pryskyřic, z nichž nejméně jedna je ve formě roztoku nenasyceného polyesteru ve styrenu o obsahu styrenu 28 až 38 % hmotnostních o hodnotě čísla kyselosti 20 až 50 mg KOH/g a o hydroxylovém čísle 35 až 70 mg KOH/g, za rozdílu hydroxylového čísla a čísla kyselosti nejvýše 35 mg KOH/g, dosaženého přidávkou kyselin nebo kyselých esterů, jako jsou kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselé estery kyseliny maleinové nebo fumarové o délce alkylu 1 a 2 a/nebo 6 až 8 atomů uhlíku, jako jsou dále mono- a diestery kyseliny fosforečné s počtem uhlíkových atomů v alkylu 12 až 18, případně etoxylovaných jednou až pěti etoxy skupinami, jako jsou dále kopolymery kyseliny akrylové nebo methakrylové s vinylickými monomery, zejména styrenem o číslu kyselosti 10 až 100 mg KOH/g a molekulové hmotnosti do 5 000,

nejvýše 35 dílů reaktivního, polymerace schopného monomeru vinylického, popřípadě akrylového nebo allylového typu,

nejvýše 1 díl editiva parafinického typu o teplotě měknutí 48 až 60 °C,

nejvýše 20 dílů aromatického a/nebo aromaticko-alifatického rozpouštědla, případně inhibitoru polymerace fenolického nebo chinonového typu,

50 až 400 dílů anorganických a/nebo organických pigmentů a plniv,

nejvýše 0,5 dílu urychlovače, zejména na bázi kobaltu, vanadu, manganu a/nebo aromatického aminu.

2. Tmel podle bodu 1 vyznačený tím, že obsah kyseliny akrylové nebo methakrylové v pojivu je nejvýše 4 díly hmotnostní vztaženo na pojivo.

3. Tmel podle bodu 1 vyznačený tím, že při obsahu skelné moučky nebo plniv na bázi uhličitanu vápenatého s výhodou obsahuje parciální ester kyseliny fosforečné.

4. Tmel podle bodu 1, vyznačený tím, že při obsahu železného nebo ocelového práškového plniva s výhodou obsahuje jako pigment magnetický ferit.