



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207148
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 63/00

(22) Přihlášeno 21 12 79
(21) (PV 9194-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 08 83

(75)
Autor vynálezu WIESNER IVO ing., KROUPA JIRÍ dipl. tech. a VOGEL TOMÁŠ ing.,
ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Termosetické pojivo

Vynález se týká termosetického pojiva na bázi epoxidových pryskyřic modifikovaných estery kyseliny akrylové.

Termosetická pojiva na bázi epoxidových pryskyřic nalézají rozsáhlé použití při výrobě bezešvých podlah, tmelů, vrstvených hmot, vodorovných i svislých izolací a podobně. Od takových pojiv se vyžaduje dobrá odolnost vůči vodě, dobrá adheze k podkladu, přilnavost k částicím plniv a pigmentů, ale také dobré mechanické a někdy i elektrické parametry. Vedle toho je nezbytné, aby kompozice použité pro přípravu pojiv byly snadno zpracovatelné a během zpracování a tvrzení nedocházelo k uvolňování toxických složek. Pojiva se nejčastěji připravují z modifikovaných nízkomolekulárních epoxidů. Modifikací se sleduje nejčastěji snížení viskozity kompozice, ale též i zlepšení některých dalších vlastností, zejména zvýšení rázové pevnosti, odolnosti vůči otěru apod. K modifikaci epoxidů se mnohdy používají epoxidová reaktivní ředidla, která jsou však drahá a poměrně toxická, nehledě na jejich dosti vysokou hygroskopičnost. Častěji se proto provádí modifikace nenasycenými monomery jako je styren, divinylbenzen, akrylonitril, akrylát, metakrylát, vinylové étery a podobně. Pryskyřice modifikované těmito látkami je však nutno vytvrzovat poměrně složitým poly-

komponentním systémem, obsahujícím vedle aminického tvrdidla i peroxidický iniciátor a příslušné urychlovače. I při dokonalém vytvrzení zůstává v pojivu jistý podíl nezreagovaného nenasyceného monomeru, který posléze během času difunduje k povrchu pojiva, odkud se odpařuje a více či méně zamořuje parami blízké okolí.

Známy stav techniky zatím nezná jednoznačně účinné řešení uvedeného problému. Pokusy o dosažení výtěžku polymerace vinylových reaktivních ředidel nad 99 % zatím neuspěly a nadále probíhají rozsáhlé výzkumné práce v této oblasti. Poměrně úspěšným způsobem řešení je modifikace epoxidů výhradně estery kyseliny akrylové, přičemž vytvrzování se provádí pouze polyaminickými tvrdidly. Zjistilo se totiž, že aminické sloučeniny obsahující aktivní vodík jsou schopny reagovat adičním mechanismem nejen s epoxidovými skupinami, ale též s vinylovou skupinou akrylátů. Reakce polyaminů s akryláty mnohdy probíhají při nižších teplotách a podstatně rychleji, než s epoxidy. Oproti tomu estery kyseliny metakrylové reagují s polyaminickými tvrdidly až při vyšších teplotách a s poměrně nízkými výtěžky. Pojiva vzniklá vytvrzením epoxidů modifikovaných akryláty, s použitím polyaminického tvrdidla, obsahují méně než 0,1 % volného

nenasyčeného monomeru a během 1 až 3 dnů klesá jeho obsah k nule (dotvrzování). Nevýhodou tohto způsobu řešení popsaného problému je, že v řadě případů vznikají pojiva s anizotropní strukturou sítě projevující se značným poklesem zejména mechanických vlastností. Bylo pozorováno, že v některých případech již ve stadiu počátečních vytvrzovacích reakcí dochází k odmíšení části molekul kompozice, případně i reakčních meziproduktů. Odmíšením se poruší chemická stechiometrie kompozice a vzniklá hmota je nehomogenní, nedoreagovaná a často pro praktické cíle bezcenná.

Nyní jsme našli, že výše uvedené nedostatky postrádá pojivo podle tohoto vynálezu. Pojivo je připravitelné vytvrzením směsi sestávající z 5 až 40 hm. dílů monomerních esterů kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 80 až 1000 a střední funkčnosti 1 až 3, 40 až 94 hm. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 220 až 650 a střední epoxidové funkčnosti 2 až 2,5 1 až 20 hm. dílů akrylového esteru vzniklého esterifikací nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 220 až 650 kyselinou akrylovou v molárním poměru 1:0,2 až 2, 2 až 100 hm. dílů polyaminického tvrdidla obsahujícího v molekule nejméně dva atomy dusíku a nejméně tři aktivní vodíky. Množství aminického tvrdidla se vypočítává podle vzorce

$$M = E_s \cdot H,$$

kde E_s je sumární ekvivalent představující součet epoxidového a akrylového ekvivalentu v ekv./100 g,

H je vodíkový ekvivalent tvrdidla a

M je hmotnost tvrdidla v gramech, vztažená na 100 g kompozice.

Pojivo podle vynálezu může dle potřeby obsahovat až 600 hm. dílů plniv, ořtřiv, vláknitých materiálů, porézních a lehčených hmot, pigmentů, barviv a podobně. Při zpracovávání kompozic pro přípravu poživ se v některých případech ukáže jako nezbytné použití přídatku látek regulujících povrchové napětí a charakter povrchu, stékavost (tixotropii), rychlost vytvrzování apod.

Používané epoxidové pryskyřice se připravují nejčastěji kondenzací dianu, rezorcínu, hydrochinonu, fenolického nebo krezolového novolaku, či směsí těchto látek, s epichlorhydrinem v alkalickém prostředí. Esterifikace epoxidu kyselinou akrylovou se provádí známými způsoby, nejčastěji za katalýzy metanolátu nebo etanolátu sodíku či draslíku, sodné nebo draselné soli akrylové kyseliny, terciárních aminů, kvarterních amoniových sloučenin, organických sulfokyselin apod. Používané akryláty jsou nejčastěji odvozeny od nižších alifatických, cyklických nebo aralkylových alkoholů se středním počtem akrylových skupin v molekule 1 až 3. Nejvýhod-

nější je užití butylamyl- nebo oktylakrylátů, diakrylátů etylenglykolu nebo nižších polyethylenglykolů, trimetylolpropanu, trimetylol-etanu, hexantriolu a podobně.

Vytvrzování se provádí běžnými tvrdidly, používanými při vytvrzování epoxidových pryskyřic, jako je etylendiamin a jeho polymerhomology, propylendiamin a jeho polymerhomology, butylendiamin, hexametylendiamin, trimetylhexametylendiamin, izoforondiamin, mentandiamin, diaminocyklohexan, diaminodicyklohexylmetan, diaminodicyklohexylpropan, xylylendiaminy, N-aminoethyl- nebo N-aminopropylpiperazin, aminoamidové nebo polyaminoamidové pryskyřice, kondenzáty fenolu s formaldehydem a polyaminy a podobně. Obvykle se používá vypočtené množství tvrdidla odpovídající 100 % teorie. V některých případech může být výhodnější používat až 20 % přebytek tvrdidla oproti teorii.

Podle potřeby se kompozice před vytvrzením upravuje přidávkem látek ovlivňujících povrchové napětí, jako jsou fluorované organické deriváty, deriváty polyalkylenoxidů, mýdla a podobně. Rychlost vytvrzování lze ovlivnit přidávkem fenolických látek nebo fosfitů a stékavost (tixotropii) lze ovlivnit přidávkem aerosilu nebo kvarternizovaných aktivních hlinek (bentoniny, florisily aj.).

Podle potřeby lze kompozici před vytvrzením plnit známými plnivy používanými při zpracovávání epoxidových hmot, zejména kaolinem, křemenem, grafitem, sklem, porcelánovou či dřevnou nebo korkovou moučkou, gumovou drť, asbestem, sekanými sklenými nebo textilními vlákny, expandovaným perlitem, pěnovým polystyrenem a podobně. Rovněž při barvení a tónování poživ se používají pigmenty a barviva známá z oblasti zpracování epoxidů.

Pojivo podle vynálezu má složitou polymerní síť, kterou zatím nelze dostupnými prostředky uspokojivě analyzovat a vyhodnotit. Ukazuje se, že pojivo dle vynálezu postrádá zcela místní nehomogenity a anizotropie sítě nebyla zjištěna. Ke vzniku odmíšených struktur nedochází ani v procesu vytvrzování. Mechanické a elektrické parametry poživ jsou odvislé zejména od použitých modifikačních látek, tvrdidel a dalších složek. Lze však konstatovat, že se pohybují v oblasti charakteristické pro známé typy epoxidových hmot. Rovněž hodnoty navlhavosti a chemické odolnosti odpovídají známým epoxidovým hmotám.

Příklad 1

Připraví se kompozice sestávající z 40 g n-butylakrylátu, 20 g esteru kyseliny akrylové a epoxidovaného novolaku (1 mol kyseliny akrylové na 1 mol epoxidu) o sumárním ekvivalentu 0,464 ekv./100 g a 40 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o obsahu epoxidových skupin 0,515 epoxiekv./100 g. Homogenizovaná směs má sumární ekvivalent 0,611 ekv./100 g. Ke směsi se přidá 12,8 g

dietylentiaininu a při pokojové teplotě se nechá směs vytvrdit. Po 7 dnech bylo nalezeno, že hmota má pevnost v tahu 51 MPa, pevnost v tlaku 82 MPa, modul pružnosti v tahu 4550 MPa a pevnost v ohybu rázem 13,7 J/cm². Vytvrzená hmota je naprosto transparentní, beze stop nehomogenit.

Příklad 2

Připraví se kompozice smísením 5 g etylen-glykoldiakrylátu, 94 g směsi nízkomolekulárního epoxidu na bázi dianu a rezorcinu (hmotnostní poměr 1:1) o obsahu epoxidových skupin 0,668 epoxiekv./100 g a 1 g monoakrylového esteru bis-(glycidyleteru) dianu. Homogenní směs má sumární ekvivalent 0,691 ekv./100 g. Ke kompozici se přidá 36,3 g diaminodicyklohexylmetanu a po promíchání se směs nechá vytvrdit při teplotě 25 až 28 °C. Po 10 dnech bylo nalezeno, že hmota má pev-

nost v tahu 58,5 MPa, pevnost v tlaku 83,1 MPa, modul pružnosti v tahu 5210 MPa a pevnost v ohybu rázem 16,6 J/cm².

Příklad 3

Připraví se kompozice sestávající z 15 g benzylakrylátu, 5 g monoakrylátu bis-(glycidyleteru) rezorcinu a 80 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 356 a obsahu epoxidových skupin 0,561 epoxiekv./100 g. Ke směsi se přidá 100 g polyaminoamidu, připraveného kondenzací 1 molu dimerní mastné kyseliny a 2 molů tetraetylenpenta-minu s aminovým číslem 485 mg KOH/g. K homogenní směsi se přidá 0,5 g kresolu a směs se nechá vytvrdit při 15 °C. Po 7 dnech má vytvrzená hmota pevnost v tahu 28,8 MPa, pevnost v tlaku 45 MPa a pevnost v ohybu rázem 25,5 J/cm². Hmota je prostá nehomogenit.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Termosetické pojivo na bázi epoxidových pryskyřic modifikovaných estery kyseliny akrylové připravitelné vzájemnou reakcí složek směsi sestávající z 5 až 50 hm. dílů monomerních esterů kyseliny akrylové o molekulové hmotnosti 86 až 1000 a střední funkčnosti 1 až 3, 40 — 94 hm. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 220 až 650 a střední epoxidové funkčnosti 2 až 2,5, 1 až 20 hm. dílů

akrylového esteru vzniklého esterifikací nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 220 až 650 kyselinou akrylovou v molárním poměru 1:0,2 až 2 a 2 až 100 hm. dílů polyaminického tvrdidla obsahujícího v molekule nejméně dva atomy dusíku a nejméně tři aktivní vodíky, jehož střední molekulová hmotnost je 60 až 1000.