



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254265

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 63/00,

C 08 L 63/02

(22) Přihlášeno 23 02 84

(21) PV 1254-84

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

KADLEČEK FRANTIŠEK dipl. tech., VAVŘINEC LADISLAV ing., PÁDEL JOSEF, RAJDL JOSEF, ÚSTÍ nad Labem, DIVIŠ KAREL ing., BYSTRANY u Teplic, PATOČKA PETR ing., ÚSTÍ nad Labem, MICKA VLADIMÍR, TEPLICE, KLANČÍK LUDĚK, POVRLY, HANZLÍK MIROSLAV dipl. tech., RADA ANTONÍN ing., ÚSTÍ nad Labem, DOBÁŠ IVAN ing. CSc., LUŇÁK STANISLAV ing. CSc., LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc., STARÝ STANISLAV, PARDUBICE

(54) Epoxidová kompozice

Účelem řešení je epoxidová kompozice s nízkou viskozitou a dobrou zpracovatelností při normální teplotě, vhodné k zalévání, odlévání, přípravě plastbetonů, licích podlahovin, lepidel, tmelů a stěrkových hmot. Účelu se dosahuje přípravou kompozice, která obsahuje 50 až 90 % hmot. epoxidové pryskyřice dianového typu průměrné molekulové hmotnosti 350 až 1 000, obsahu epoxiskupin 0,20 až 0,55 mol/100 g a 5 až 25 % hmot. alkyl či cykloalkylesterů kyseliny maleinové a nebo fumarové, s počtem uhlíku v substituentech 1 až 10, 5 až 45 % hmot. alkyl či cykloalkylesterů aromatických a nebo alifatických a nebo cykloalifatických dikarboxylových kyselin s počtem uhlíků v molekule 4 až 10 a s počtem uhlíku v substituentu 1 až 10 a případně až 3 % hmot. látek s fenolickým hydroxylem.

Vynález se týká epoxidové kompozice s nízkou viskozitou a dobrou zpracovatelností při normální teplotě, vhodné k zalévání, odlévání, přípravě plastbetónů, licích podlahovin, lepidel, tmelů a stěrkových hmot. Skládá se ze základní epoxidované směsi směsí esterů dikarboxylových kyselin a případně z vhodných plniv, pigmentů, barviv a aditiv. Takto připravené kompozice se vyznačují velmi dobrými zpracovatelskými a užitnými vlastnostmi.

Epoxidové pryskyřice nalezly pro své dobré užitné vlastnosti mnohostranné uplatnění téměř ve všech odvětvích národního hospodářství, zejména ve strojírenství, elektrotechnice, průmyslu nátěrových hmot a stavebnictví. Jedná se převážně o produkty reakce dianu (2,2-bis(4hydroxyfenyl)propanu) a epichlorhydrinu v různých vzájemných molárních poměrech. Čisté epoxidové pryskyřice nacházejí uplatnění pouze v aplikacích, při kterých se vytvrzovací proces provádí při zvýšené teplotě, kdy je dosaženo vhodné tekutosti pryskyřic, neboť za normální teploty je převážná část epoxidových pryskyřic skupenství pevného, nízkomolekulární produkty jsou vysokoviskózní kapaliny.

Pro aplikace založené na vedení vytvrzovacího procesu za normální teploty je nutné pryskyřice upravovat, a to jak za účelem snížení jejich viskozity, tak i za účelem zlepšení jejich zpracovatelských i užitných vlastností. Úpravy epoxidových pryskyřic spočívají především v přidavcích různých modifikujících látek.

Podstatného snížení viskozity epoxidových kompozic lze dosáhnout přidávkou nereaktivních těkavých rozpouštědel (např. aceton, toluen, xylén). Současně s tím, se významně posunuje i stupeň konverze vytvrzovací reakce. Nevýhodou tohoto postupu, mimo případu aplikace ve formě nátěrových filmů, je postupné vytěkávání volných rozpouštědel z vytvrzené kompozice, zvýšení její objemové kontrakce, zhoršení vlastností vytvrzených kompozic, dlouhotrvající zápach těkajících rozpouštědel a jejich případná zdravotní závadnost.

Z nízkotěkavých nereaktivních ředidel se nejčastěji používá dibutylftalát nebo dioktylftalát. Snížení viskozity však není tak výrazné a se stoupajícím obsahem modifikujícího činidla se zvyšuje stupeň plastifikace a dochází ke zhoršení mechanických vlastností.

Druhou skupinou látek používaných k modifikaci epoxidových pryskyřic jsou reaktivní rozpouštědla, jejichž předností je to, že jsou schopná v průběhu vytvrzování se chemicky vázat svými reaktivními skupinami ve vytvrzené hmotě a nedochází tudíž k jejich následnému vytěkávání.

Jako reaktivních ředidel se nejčastěji užívá monoglycidyléterů alifatických či aromatických, alifatických bisglycidyléterů, glycidylesterů, styrenu a akrylátů.

Tak přidávkou glycidyléterů nebo glycidylesterů lze dosáhnout vhodného snížení viskozity kompozice. Přidaná reaktivní rozpouštědla se svými epoxidovými skupinami během vytvrzování účastní výstavby makromolekulární sítě a nedochází tedy k jejich postupnému vytěkávání z vytvrzené hmoty. (Čs. patent č. 85 694). Nevýhodou těchto typů reaktivních rozpouštědel je to, že jsou to převážně látky zdraví škodlivé, což je na závadu při vlastní aplikaci kompozic.

Při použití monomerního styrenu jako reaktivního rozpouštědla se získají nízkoviskózní kompozice, k jejichž vytvrzení je třeba použít tříložkový systém skládající se z vhodného iniciátoru a urychlovače polymerace styrenu a tvrdidla vlastní epoxidové pryskyřice. Konverze kopolymerační reakce styrenu je za těchto podmínek asi 95 %, obsah monomerního styrenu ve vytvrzené kompozici se pohybuje podle podmínek mezi 0,5 až 3 % hmot., což omezuje možnosti použití těchto kompozic z hygienických důvodů (AO č. 217 136).

Modifikace epoxidových pryskyřic estery kyseliny akrylové poskytuje kompozice s velmi dobrými užitnými vlastnostmi po vytvrzení. Tyto látky se začleňují do makromolekulární sítě adicí reaktivních vodíků polyaminů, běžně užívaných pro vytvrzování epoxidových pryskyřic,

na dvojnásobné vazby esterů kyseliny akrylové (AO č. 170 958). Zpracování těchto kompozic je však značně problematické, neboť estery kyseliny akrylové, které přicházejí v úvahu, jsou látky nepříjemného zápachu a při inhalaci zdravotně závadné.

Uváděné nedostatky, zejména hygienickou závadnost při zpracování či po vytvrzení kompozic, řeší použití monomerů na bázi nenasyčených dikarboxylových kyselin k modifikaci epoxidových pryskyřic. (AO 220 737). Tento způsob modifikace využívá vysokého stupně konverze adiční reakce aminových tvrdidel s dvojnásobnou vazbou použitých modifikujících látek. Tímto způsobem lze připravit vysoce reaktivní kompozice, vyhovující viskozity. Vytvrzené kompozice vykazují velmi dobré užitné vlastnosti. Nevýhodou tohoto způsobu modifikace epoxidových pryskyřic je vysoká reaktivita kompozic a jejich nízká odolnost po vytvrzení proti vodě a zvýšené teplotě.

Dále pak to, že při použití esterů kyseliny maleinové je stupeň modifikace omezen (u dibutylesteru na max. 20 % hmot. v pojivu). Modifikáty s vyšším obsahem esterů vykazují po vytvrzení nevyhovující mechanické vlastnosti, nízkou tvarovou stálost při vyšší teplotě a nízkou odolnost proti vodě. U všech stupňů modifikace epoxidových pryskyřic estery kyseliny maleinové dochází v průběhu vytvrzovacího procesu při reakci esterů s polyaminovými tvrdidly k aminolýze esterů a tím k uvolňování alkoholů. To je pak hlavní příčinou vysoké nasákavosti a nízké tvarové stálosti kompozic při vyšších teplotách.

Uvedené nedostatky odstraňují epoxidové kompozice s nízkou viskozitou a dobrou zpracovatelností při normální teplotě na bázi epoxidové pryskyřice modifikované estery dikarboxylových kyselin obsahující případně též i plniva, pigmenty, barviva a aditiva podle vynálezu tím, že sestávají hmotnostně z 50 až 90 % epoxidové pryskyřice dianového typu, průměrné molekulové hmotnosti 350 až 1 000 obsahu epoxy skupiny 0,20 až 0,55 mol/100 g a 5 až 25 % alkyl- či cykloalkylesterů kyseliny maleinové a/nebo fumarové s počtem uhlíků substituentu 1 až 10 a 5 až 45 % alkyl - či cykloalkylesterů aromatických a/nebo alifatických a/nebo cykloalifatických dikarboxylových kyselin s počtem uhlíků v molekule 4 až 10 a s počtem uhlíků v substituentu 1 až 10 a případně až 3 % látek s fenolickým hydroxylem.

Získané kompozice vykazují vhodnou viskozitu, velmi dobré zpracovatelské vlastnosti a po vytvrzení i velmi dobré užitné vlastnosti. Výhoda formulace kompozic podle vynálezu spočívá v tom, že použití navržené směsi esterů dikarboxylových kyselin dovoluje vyšší stupeň modifikace epoxidových pryskyřic než při použití esterů nenasyčených dikarboxylových kyselin, bez zhoršení aplikačních vlastností vytvrzených kompozic a za současného snížení reaktivity připravených kompozic. Důsledkem vyššího stupně modifikace je snížení viskozity, které umožňuje zvýšit obsah plniv v kompozici.

Vyšší stupeň plnění pak zlepšuje mechanické a další aplikační vlastnosti a zlepšuje ekonomiku vyráběných kompozic. Snížení reaktivity zlepšuje zpracovatelnost kompozic, což je zvláště výhodné při zpracování na plastbetony a lité podlahoviny. Přídavek látek s fenolickým hydroxylem selektivně ovlivňuje epoxidové skupiny s polyaminovým tvrdidlem a spolu s přítomností esterů nasycených kyselin potlačuje aminolýzu esterů nenasyčených kyselin.

K přípravě kompozic podle vynálezu se používají epoxidové pryskyřice dianového typu o průměrné molekulové hmotnosti 350 až 1 000 a obsahu epoxidových skupin 0,20 až 0,55 mol/100 g. Jedná se obvykle o produkty reakce dianu (2,2-bis(4hydroxyfenyl)propanu) a epichlorhydrinu v alkalickém prostředí. Používají se buď jednotlivé produkty nebo směsi.

Z esterů kyseliny maleinové nebo fumarové lze užít např. dimetyl-, dibutyl-, di-2-etylhexyl-, dicyklohexyl-, butyloktylesterů uvedených kyselin. Pro dosažení příznivých výsledků je třeba, aby použité estery kyseliny maleinové obsahovaly nejméně 8 % hmot. složky v konfiguraci trans. Z esterů nasycených a aromatických dikarboxylových kyselin lze užít např. esterů kyseliny adipové, metyladipové, jantarové, sebakové, ftalové a jejich

izomerů, hexahydroftalové. Alkylové zbytky a příslušné kyseliny mohou být stejné nebo různé, např. dibutyladipát, dimethylcyklohexyladipát, etylhexyljantarát, diethylsebakát, dioktylfthalát. Nejčastěji se užívá dibutylfthalát a di-2-ethylhexylfthalát. Výhodou uvedených esterů je zdravotní nezávadnost, nízká těkavost a nízká viskozita.

Z látek s fenolickým hydroxylem lze užít např. fenolu, kresolu, p-terc. butylfenolu, případně destilačních zbytků po destilaci cyklohexynolu, metylcyklohexanolu, metylcyklohexanonu.

Připravené kompozice se vytvrzují vhodnými typy tvrdidel a to zejména na bázi alifatických polyalkylenpolyaminů, případně polyaminů cykloalifatických, heterocyklických či aromatických. Dále je možno vytvrzovat aminoamidy mastných kyselin a jejich roztoky v alifatických polyaminech, dále pak adukty epoxidových pryskyřic a alifatických polyaminů, případně jejich roztoky v těchto polyaminech. Při výpočtu dávkování tvrdidla je nutné k vypočítanému množství, odpovídajícímu obsahu epoxidových skupin v kompozici připočítat množství tvrdidla potřebné k realizaci adiční reakce dvojné vazby s aminoskupinou tvrdidla, přičemž jeden aktivní vodík aminoskupiny připadá na jednu dvojnou vazbu. Celkové takto vypočtené množství tvrdidla se pak ještě zvýší nejméně o 5 % hmot.

P ř í k l a d 1

700 hmot. dílů směsi epoxidových pryskyřic o průměrném obsahu epoxyskupin 0,445 mol/100 g se při teplotě 90 °C smísí se 150 hmot. díly dibutylmaleinátu s obsahem 10 % hmot. dibutylfumarátu a se 150 hmot. díly di-2-ethylhexylfthalátu. Získané pojivo je vhodné zejména pro přípravu licích podlahovin, plastbetonů a tmelů. Vytvrzuje se za normální teploty přidavkem 11 hmot. dílů dietyltriaminu na 100 hmot. dílů pojiva.

P ř í k l a d 2

Do 1 000 hmot. dílů pojiva podle příkladu č. 1 se disperguje 185 hmot. dílů křemelin y F 20, 38 hmot. dílů železitě žlutí a vmíchává se 35 hmot. dílů melformu 345. Vytvrzuje se přidavkem 9 hmot. dílů dietyltriaminu na 100 hmot. dílů kompozice. Získá se licí podlahovina velmi dobrých technologických a užitných vlastností.

P ř í k l a d 3

700 hmot. dílů epoxidové pryskyřice s obsahem epoxyskupin 0,405 mol/100 g se při teplotě 90 °C smísí s 200 hmot. díly dibutylmaleinátu, 100 hmot. díly dioktylfthalátu a 10 hmot. díly destilačních zbytků z destilace metylcyklohexanonu (0,6 hmot. dílů kresolu). Po ochlazení se pojivo smísí se 120 díly dietyltriaminu a po homogenizaci se vmíchává 5 600 hmot. dílů vysušeného křemenného písku T 2 S. Získaná plastbetonová kompozice se pokládá běžným zednickým způsobem.

P ř í k l a d 4

750 hmot. dílů epoxidové pryskyřice s obsahem epoxyskupin 0,360 se při teplotě 100 °C smísí s 50 hmot. díly dibutylmaleinátu a 1200 hmot. díly dibutylfthalátu. Připravené pojivo se vytvrzuje přidavkem 8 hmot. dílů dipropylentriaminu na 100 hmot. dílů pojiva. Používá se k lepení skla, keramiky, kovů, zejména lehkých slitin, dřeva a podobně.

P ř í k l a d 5

850 hmot. dílů epoxidové pryskyřice s obsahem epoxyskupin 0,480 se při 80 °C smísí se 100 hmot. díly dioktylmaleinátu a 50 hmot. díly dicyklohexyladipátu. Po chlazení se pojivo smísí se 75 hmot. díly siloxidu a 380 hmot. díly mletého křemence JUK. Násada se zhomogenizuje ve hnětáku. Připravená kompozice se používá jako tmel.

P ř í k l a d 6

650 hmot. dílů epoxidové pryskyřice s obsahem epoxyskupin 0,520 se při 60 °C smísí s 50 hmot. díly dibutylmaleinátu a 300 hmot. díly 2-etylhexylftalátu. Připravené pojivo se smísí s 500 hmot. díly křemelinového plniva F 20. Připravená kompozice se vytvrzuje 12 hmot. díly Tvrdidla A 38 a 100 hmot. dílů kompozice. Tvrdidlo A 38 je roztok aduktu středněmolekulární epoxidové kpryskyřice s dietyltrieminem v dietyltrieminu (vodíkový ekvivalent 38). Získaná kompozice se užívá jako vyrovnávací hmota k vyrovnávání nerovností betonových podlah, stěn, tmelení prasklin a podobně.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Epoxidové kompozice s nízkou viskozitou s dobrou zpracovatelností při normální teplotě na bázi epoxidové pryskyřice, modifikované estery dikarboxylových kyselin, obsahující případně též plniva, pigmenty, barviva a aditiva, vyznačené tím, že sestávají hmotnostně z 50 až 90 % epoxidové pryskyřice dianového typu, průměrné molekulové hmotnosti 350 až 1 000, obsahu epoxyskupin 0,20 až 0,55 mol/100 g a 5 až 25 % alkyl- či cykloalkylesterů kyseliny maleinové a/nebo fumarové, s počtem uhlíků v substituentu 1 až 10 a 5 až 45 % alkyl- či cykloalkyl esterů aromatických a/nebo alifatických a/nebo cykloalifatických dikarboxylových kyselin s počtem uhlíků v molekule 4 až 10 a s počtem uhlíků v substituentu 1 až 10 a případně až 3 % látek s fenolickým hydroxyem.