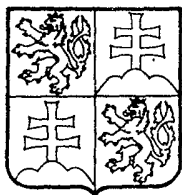


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 396 ✓

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁵
C 09 D 163/02

(21) PV 6747 - 88.W

(22) Přihlášeno 12 10 88

(40) Zveřejněno 12 01 90

(45) Vydáno 12 08 91

(75) Autor vynálezu

KINCL JAROMÍR ing., PARDUBICE
HIREŠ JAROSLAV RNDr. CSc., PŘELOUČ
MACKO VLADISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Epoxidové kompozice, zejména pro vodou ředitelné
náterové hmoty a tmely

(57)

Kompozice obsahující směs nízko-
molekulární dianové epoxidové pryskyřice
s výšemolekulární dianovou epoxidovou
pryskyřicí esterifikovanou alifatickými
monokarboxylovými kyselinami a směs orga-
nických rozpouštědel mísitelných s vodou
s organickými rozpouštědly s vodou nemísi-
telnými nebo jen omezeně mísitelnými. Kom-
pozice se vytvrzují ve vodě rozpustnými
nebo emulgovatelnými polyaminovými tvr-
dily, vytvořené vodné emulze jsou po
dobu zpracovatelnosti zcela stabilní.

Vynález se týká epoxidových kompozic vhodných pro přípravu vodou ředitelných nátěrových hmot a tmelů vytvrzovaných ve vodě rozpustnými nebo emulgovatelnými polyaminovými tvrdidly, případně i pro výrobu laminátů.

Použití nízkomolekulárních kapalných epoxidových pryskyřic, popřípadě modifikovaných přídavkem reaktivních nebo inertních rozpouštědel pro snížení viskozity nebo úpravu reaktivity, je známé (např. čs. autorské osvědčení č. 220 737, brit. patent č. 1 472 198). Pro zlepšení tvrdosti a mechanických i jiných vlastností se používá kombinace epoxidových pryskyřic nízkomolekulárních s výšemolekulárními epoxidovými pryskyřicemi dianového typu nebo na bázi fenolických novolaků (čs. autorské osvědčení č. 256 293). Snížení viskozity základní epoxidové pryskyřice je důležitým faktorem zlepšujícím aplikovatelnost technických produktů z ní připravených. Přídavek reaktivních rozpouštědel sice snižuje viskozitu epoxidové pryskyřice, ale na druhé straně zkracuje životnost směsi pryskyřice s tvrdidlem, což omezuje její dobu zpracovatelnosti. Také přídavek inertních rozpouštědel snižuje viskozitu, neovlivňuje však dobu zpracovatelnosti, pokud nejsou použita rozpouštědla obsahující hydroxylové skupiny. Obvykle se používají rozpouštědla nemísitelná s vodou, jako jsou aromatické uhlovodíky nebo estery karboxylových kyselin nebo jejich směsi, případně i s alifatickými uhlovodíky. Hlavním nedostatkem těchto pryskyřic při jejich aplikaci pro vodou ředitelné kompozice je malá, časově omezená stabilita jejich emulzí s vodou a aminovými tvrdidly. Tyto emulze se většinou rozkládají již během zpracování, a proto musí být mícháním neustále obnovovány, jinak jsou nátěrové hmoty z těchto kompozic zhotovené nekvalitní. Dalším nedostatkem jsou po nanesení na podklad vzniklé povrchové vady, a to zvláště u tmelů, které jsou podstatně viskóznější než běžné nátěrové hmoty a nanášejí se v mnohem tlustších vrstvách. Tyto povrchy bývají nerovné a objevují se na nich krátery, vznikající propadáním vzduchových bublin. Dostí významným nedostatkem je také nízká pružnost tlustších vrstev nátěrových filmů nebo tmelů.

Tyto nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou epoxidové kompozice zejména pro vodou ředitelné nátěrové hmoty a tmely, vytvrzované ve vodě rozpustnými nebo emulgovatelnými polyaminovými tvrdidly a obsahující aditiva ze skupiny zahrnující emulgátory, plniva, pigmenty a reaktivní rozpouštědla. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že uvedené epoxidové kompozice se skládají z 1 až 99 hmot. dílů dianové epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 380 až 500, 1 až 50 hmot. dílů dianové epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 700 až 10 000, esterifikované 0,5 až 20 hmot. díly alifatických monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 8 až 22, 1 až 20 hmot. dílů rozpouštědel typu alkoholů mísitelných s vodou a 1 až 30 hmot. dílů organických rozpouštědel s vodou nemísitelných nebo jen omezeně mísitelných.

Částečná esterifikace epoxidové pryskyřice dodává vytvrzeným nátěrovým filmům nebo vrstvám tmelu dostatečnou pružnost i ve velkých tloušťkách, takže je lze aplikovat i na podklady, kde pružnost je jedním z nejdůležitějších požadavků. Vytvrzené filmy jsou přitom dostatečně tvrdé a mají dobrou chemickou odolnost i odolnost k vodě. Vytvořené povrchy jsou hladké bez vzhledových vad, tj. bez kráterů, trhlin, vrásek apod. Jejich kvalitu významně ovlivňuje uvedená směs rozpouštědel. Rozpouštědla mísitelná s vodou umožňují docílit u tlustších vrstev (zejména tmelů) vynikající hladkosti povrchu, rozpouštědla s vodou nemísitelná nebo jen omezeně mísitelná zlepšují rozliv povrchové vrstvy. Překvapující při tom je, že směsi těchto kompozic s aminovými tvrdidly nemají zkrácenou dobu zpracovatelnosti, jak je tomu u systémů neobsahujících vodu a mají lepší emulgovatelnost ve vodě, takže připravené vodné emulze jsou během zpracování velmi stabilní.

Základní pryskyřicí je epoxidová pryskyřice vyrobená alkalickou kondenzací dianu s epichlorhydrinem v takovém molárním poměru, aby pryskyřice byla za pokojové teploty ka-

palná a měla mol. hmotnost do 500. Modifikujícími složkami odvozenými od základní nízko-molekulární epoxidové pryskyřice jsou pryskyřice na bázi dianu a epichlorhydrinu o mol. hmotnosti 600 až 10 000. Jsou to tvrdé, křehké hmoty jejichž teplota měknutí se pohybuje v rozmezí 50 až 150 ° C. Jsou vyrobeny buď alkalickou kondenzací dianu s epichlorhydrinem v potřebném molárním poměru, nebo polyadiční reakcí nížemolekulární epoxidové pryskyřice s dianem. Tyto pryskyřice se modifikují mastnými kyselinami v takovém množství, aby nezreagovaly všechny epoxidové skupiny v pryskyřici obsažené. Karboxylová kyselina reaguje adičně s epoxidovou pryskyřicí při teplotách vyšších než 100 ° C. Sumární vzorec těchto kyselin je R-COOH, přičemž R je alifatický řetězec o počtu uhlíkových atomů 7 až 21. Tento řetězec může obsahovat jednoduché nebo i dvojné vazby, tzn. že použité kyseliny mohou být nasycené i nenasycené. Mohou se používat i různé směsi těchto kyselin. Z kyselin vhodných pro tuto modifikaci lze jmenovat zejména kyselinu octovou, propionovou, kapronovou, laurovou, myristovou, palmitovou, stearovou, arašidovou, akrylovou, palmitolejovou, olejovou, ricinolejovou, linolovou a linolenovou. Zvláště vhodné jsou kyseliny izolované z různých rostlinných nebo živočišných olejů. Jsou to hlavně mastné kyseliny ze lněného, dehydratovaného ricinového, bavlníkového, řepkového, sojového, ricinového, kokosového nebo tallového oleje. Je možno použít také mastné kyseliny izolované z velrybího tuku.

Z nereaktivních s vodou nemísitelných nebo omezeně mísitelných organických rozpouštědel se uplatňují aromatické uhlovodíky s počtem uhlíkových atomů 6 až 10, např. benzen, toluen a xyleny, dále alifatické ketony s počtem uhlíkových atomů 4 až 10, např. methyl-ethylketon, methyl-n-propylketon, methylisobutylketon, dibutylketon apod., alifatické estery alifatických monokarboxylových kyselin s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 až 12, jako je methylacetát, propylacetát apod. Rovněž lze použít alifatické alkoholy o počtu uhlíkových atomů 4 až 8, např. n-butanol, n-hexanol, 2-ethylhexanol apod. Z nereaktivních rozpouštědel v vodou mísitelných se ve směsi s vodou nemísitelnými nebo omezeně mísitelnými rozpouštědly používají alifatické alkoholy o počtu uhlíků 1 až 3, hlavně isopropyl-alkohol.

Nátěrové hmoty a tmely obsahující kompozice podle vynálezu mohou dále obsahovat reaktivní rozpouštědla, epoxidové pryskyřice na bázi novolaků, emulgátory, ochranné koloidy, rozlivová činidla, přísady proti růstu plísní, antikorozní přísady, pigmenty, plniva a různé další složky. Pokud jsou používány ve formě vodné emulze, obsahují vodu. V kombinaci s tvrdidly poskytují po vytvrzení při pokojové nebo vyšší teplotě nátěrové filmy dobrých mechanických vlastností, dobrou chemickou odolností, kryvostí, přetíratelností, adhezí k různým povrchům, odolností proti vodě, povětrnostním vlivům a UV záření. Vytvrzené tmely jsou po 24 h brousitelné.

Příklady

Ester A

Do 500 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 950 se při 80 ° C přidá 15 hmot. dílů mastných kyselin ze sojového oleje. Směs se vyhřeje na teplotu 180 ° C a udržuje se míchání tak dlouho, dokud číslo kyselosti taveniny nepoklesne na nulovou hodnotu. Produkt se po ochlazení na 90 ° C rozpustí ve směsi xylenu s isopropanolem (hmot. poměr 4 : 1) na 50 % roztok. Epoxidový ekvivalent tohoto roztoku je 1 050.

Ester B

K 500 hmot. dílům epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 700 se při 80 ° C přidá 100 hmot. dílů kyseliny stearové a směs se zpracuje stejným způsobem jako v předešlém

případě. Vzniklý ester se naředí směsí rozpouštědel obsahující toluen, n-butanol a ethanol ve hmot. poměru 3,5 : 1 : 0,5 na 50% roztok, jehož epoxidový ekvivalent je 850.

Ester C

Do 500 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 2 560 se při 130 ° C přidá 5 hmot. dílů mastných kyselin tallového oleje. Směs se vyhřeje na 180 ° C a nechá se při této teplotě reagovat tak dlouho, až číslo kyselosti klesne na nulovou hodnotu. Po ochlazení na 120 ° C se produkt naředí směsí methylethylketonu s butylacetátem a isopropanolem ve hmot. poměru 2 : 2 : 1 na 50% roztok, který má epoxidový ekvivalent 2 700.

Příklad 1

Do 80 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 380 se při 80 ° C přidá za míchání 15 hmot. dílů esteru A a 5 hmot. dílů neionogenního emulgátoru. Po zhomogenizování a ochlazení má čirý roztok viskozitu 480 mPa.s/25 ° C. 100 hmot. dílů této pryskyřice se smíchá se 120 hmot. díly 50% vodného roztoku polyaminoamidu o aminovém čísle 175 mg KOH/g a se 100 hmot. díly vody. Vzniklá emulze je stabilní po dobu životnosti kompozice, tj. 4 h, a ani po vytvrzení v bloku se neodděluje voda. Po nanesení takto připraveného laku vzniká po zaschnutí tvrdý, lešklý, hladký film, jehož tvrdost stanovená kyvadlem po 14 dnech zasychá na vzduchu je 52 %. Odolnost úderu nátěrového filmu tloušťky 200 μm má hodnotu 100 cm a odolnost ohybu 3 mm. Se stejným tvrdidlem připravený lak obsahující neesterifikovanou epoxidovou pryskyřici se rozsazuje již po 1/2 h od smísení všech tří složek a musí se pro docílení kvalitního filmu neustále mícháním homogenizovat. Po vytvrzení v bloku se oddělí více než 30 % přidané vody. Nátěrový film tloušťky 200 μm má neklidný povrch s krátery a jeho odolnost úderu po 14 dnech zasychání je max. 20 cm.

Příklad 2

Stejně jako v příkladu 1 se připraví směs ze 70 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 450, 15 hmot. dílů esteru B a 5 hmot. dílů neionogenního emulgátoru. Z takto modifikované pryskyřice se připraví tmel smícháním s 50% vodným roztokem polyaminoamidu o aminovém čísle 190 mg KOH/g, s vodou, cementem a břídlíčnou moučkou v tomto poměru:

Modifikovaná epoxidovaná pryskyřice	100 hmot. dílů
roztok polyaminoamidu	100 hmot. dílů
voda	100 hmot. dílů
cement	200 hmot. dílů
břídlíčná moučka	200 hmot. dílů

Takto formulovaný stěrkový tmel je po nanesení brousitelný po 24 h zasychání. Lze ho nanášet ve vrstvách tloušťky i několik cm. Jeho přilnavost na beton je větší než soudržnost povrchové vrstvy betonu. Je dostatečně pružný, takže nepraská i ve vrstvách 2 až 3 cm tlustých při změnách teploty podkladu ani na velkých souvislých plochách.

Příklad 3

Při 150 ° C se smíchá 50 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 380, 45 hmot. dílů esteru C a 5 hmot. dílů neionogenního emulgátoru. Po ochlazení vytváří směs čirý roztok o viskozitě 985 mPa.s/25 ° C. Bílý email se připraví smícháním těchto surovin:

modifikovaná epoxidová pryskyřice	100 hmot. dílů
polyamid (50% vodný roztok o aminovém čísle 135 mg KOH/g)	120 hmot. dílů
voda	60 hmot. dílů
neionogenní emulgátor	10 hmot. dílů

titanová běloba rutilová
kaolín

42 hmot. dílů
86 hmot. dílů

Voda, emulgátor, titanová běloba a kaolín se v dissolveru rozmíchají v modifikované epoxidové pryskyřici a nakonec se přidá vodný roztok polyaminoamidu. Po nanesení zasychá tento email při 20 ° C do stadia S 1 do 4 h, stadia S 5 dosáhne do 24 h. Vznikne hladký, tvrdý, lesklý nátěrový film s výbornými mechanickými vlastnostmi. Odolnost úderu je po 14 dnech zasychání 100 cm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Epoxidové kompozice zejména pro vodou ředitelné nátěrové hmoty a tmely, vytvrzované ve vodě rozpustnými nebo emulgovatelnými polyaminovými tvrdidly a obsahující aditiva ze skupiny zahrnující emulgátory, plniva, pigmenty a reaktivní rozpouštědla, vyznačující se tím, že se skládají z 1 až 99 hmotnostních dílů dianové epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 380 až 500, 1 až 50 hmotnostních dílů dianové epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 700 až 10 000, esterifikované 0,5 až 20 hmotnostními díly alifatických monokarboxylových kyselin s počtem atomů uhlíku 8 až 22, 1 až 20 hmotnostních dílů rozpouštědel typu alkoholů mísitelných s vodou a 1 až 30 hmotnostních dílů organických rozpouštědel s vodou nemísitelných nebo jen omezeně mísitelných.