



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 607

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 05 81
(21) PV 3682-81

(51) Int. Cl.³

C 08 G 59/68

// C 08 L 63/02

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 01 07 85

(75)
Autor vynálezu DVOŘÁK ADOLF ing., SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., DOBÁŠ IVAN ing. CSc.,
PARDUBICE

(54) Epoxidové lepicí kompozice a tmely se zvýšenými hodnotami pevnosti ve smyku po vytvrzení

1

Vynález se týká epoxidových lepicích kompozic a tmelů, které po vytvrzení tvrdidly na bázi katalyzátorů iontové polymerace vykazují zvýšenou pevnost ve smyku.

Dvousložkové epoxidové kompozice mají dnes již široké praktické uplatnění, a to zejména jako lepidla, tmely, zalévací hmoty, nátěrové hmoty apod. Přípravují se především z nízkomolekulárních typů epoxidových pryskyřic na bázi dianu, které jsou při běžných teplotách tekuté. Dalšího snížení jejich konzistence se podle potřeby dosahuje přidávkou glycidyléterů nebo různých zvláštěvadel, např. dibutylftalátu, diethylftalátu, nasycených nebo nenasyacených polyesterů, a případně některými rozpouštědly, obvykle aromatického typu. Vysoce reaktivní kompozice se vytvrzují katalyzátory iontové polymerace na bázi rovnovážných směsí kyseliny fluorevodíkové a kyseliny borité v tetrahydrofuranu nebo v etylenglykolu (čs. patent č. 107402). Jako tvrdidla se používají i reakční produkty těchto katalyzátorů s monoepoxidovými sloučeninami nebo polyesterů (čs. patent č. 139671). Kompozice epoxidových pryskyřic s uvedenými tvrdidly však mají řadu nevýhod. Dávkování kapalných katalyzátorů iontové polymerace působí potíže při jejich homogenizaci, přičemž nadbytek katalyzátoru způsobuje napěňování, především u typů obsahujících tetrahydrofuran. V tenkých vrstvách zůstávají povrchy trvale lepidivé a je nutno je detvrzovat při zvýšených teplotách. Kromě toho jsou citlivé na vlhkost podkladu. Některé z uvedených lze sice odstranit přidávkou kyseliny fosforečné do katalyzátoru iontové polymerace, ale i tak jsou tyto kompozice aplikovatelné prakticky jen jako lepidla, která po vytvrzení mají na hliníku pevnosti ve smyku od 7 do 12 MPa.

cež pro některá použití nevyhovuje (čs. autorské osvědčení č. 192956, 198997, 201907). Při vytvrzování epoxidových pryskyřic dianového typu o mol. hmotnosti nad 500 katalyzátory iontové polymerace vznikají většinou hmoty s významně zhoršenými vlastnostmi. Tyto pryskyřice jsou za běžných teplot obvykle tuhé a mohou se proto aplikovat jen ve formě roztoků v organických rozpouštědlech. Opatřování použitých rozpouštědel během vytvrzovacího procesu rovněž negativním způsobem ovlivňuje vlastnosti vytvrzovaných produktů, v některých případech až pod únosnou hranici.

Uvedené problémy řeší následující vynález, jehož předmětem jsou epoxidové lepicí kompozice a tmely se zvýšenými hodnotami pevnosti ve smyku po vytvrzení na bázi epoxidových pryskyřic, katalyzátorů iontové polymerace, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tyto kompozice sestávají ze 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 350 až 500 a epoxidovém ekvivalentu 0,49 až 0,54 nebo její směsi s epoxidovou pryskyřicí o mol. hmotnosti 600 až 1400 a epoxidovém ekvivalentu 0,18 až 0,23 a ze 20 až 50 hmot. dílů tvrdidla na bázi reakčního produktu připraveného ze směsi tří složek. První složkou je katalyzátor iontové polymerace tvořený roztokem rovnovážné směsi kyseliny fluorevodíkové a kyseliny borité v mol. poměru 3 : 1 s případným obsahem do 10 % hmot. látek ovlivňujících reaktivitu tvrdidla ze skupiny zahrnující kyselinu fosforečnou, parciální estery kyseliny fosforečné s alifatickými jednomocnými alkoholy o počtu uhlíkových atomů 1 až 2 nebo s glykoly o počtu uhlíkových atomů 2 až 3 nebo od nich odvozenými polyglykoly o mol. hmotnosti do 6000, anilin, teluidin, dimethylanilin, dimethylteluidin a vedu v uvedených glykolech a/nebo polyglykolech. Druhou složkou je alespoň jeden z uvedených typů epoxidových pryskyřic a třetí složkou je nízkereaktivní nenasyčený polyester na bázi reakčního produktu směsi kyseliny maleinové a/nebo fumarové a kyseliny adipové v mol. poměru 1:4 až 6 ekvivalentním až 20% molárním nadbytkem ethylenglykolu a/nebo propylenglykolu. Hmot. poměr těchto tří výchozích složek tvrdidla se pohybuje v rozmezí 1 : 0,5 až 3:2 až 4. Jako další složky lepicí kompozice mohou být popřípadě použity ještě glycidylethery v množství do 15. hmot. dílů, organická rozpouštědla na bázi chlorkovaných alifatických uhleводíků v množství do 15 hmot. dílů a pigmenty a/nebo plniva v množství do 300 hmot. dílů. Látky ovlivňující reaktivitu tvrdidla jsou ze skupiny zahrnující kyselinu fosforečnou, parciální estery kyseliny fosforečné a glykoly nebo alifatickými jednomocnými alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 2, anilin, teluidin, dimethylanilin, dimethylteluidin a vedu, nízkereaktivní nenasyčený polyester je reakčním produktem směsi kyseliny maleinové a/nebo fumarové a kyseliny adipové v mol. poměru 1:4 až 6 s ekvivalentním množstvím až 20% molárním nadbytkem ethylenglykolu a/nebo propylenglykolu.

Při aplikačním zpracovávání kompozic podle vynálezu se dosahuje vždy dokonalého vytvrzení. Vytvrzené hmoty mají vždy zlepšené viskoelastické vlastnosti, výbornou adhezi k podkladům a poměrně vysokou pevnost ve smyku a leupání.

Pojivem uvedených kompozic jsou epoxidové pryskyřice zpravidla dianového typu, a to buď samotné nízkomolekulární pryskyřice o mol. hmotnosti 350 až 500 a epoxidovém ekvivalentu 0,49 až 0,54, které jsou kapalné, nebo lépe jejich směsi s pryskyřicemi výšomolekulárními o mol. hmotnosti 600 až 1400 a epoxidovém ekvivalentu 0,18 až 0,23. Výšomolekulární pryskyřice bývají obvykle již tuhé, takže směs obou typů je v podstatě roztok výšomolekulární

připravený za zvýšené teploty. Optimálních vlastností vytvrzených kompozic se dosáhne při molárním poměru obou typů pryskyřic 2 : 1. Tato směs má však příliš vysokou konzistenci a proto se podle požadavků na aplikační vlastnosti většinou podíl nízkomolekulární složky zvyšuje. Aby tedy bylo možné dosáhnout v kompozici potřebného vyššího podílu pryskyřice výšmolekulární, je výhodné ji použít při přípravě tvrdidla. K nezbytnému snížení viskozity zpracovávaných kompozic lze přidávat i monofunkční glycidylétery, zejména butylglycidyléter nebo fenylglycidyléter, které současně působí jako reaktivní plastifikátory kompozic vytvrzených. Obvykle se používají v množstvích do 10 hmot. %, vztaheme na hmotnost pojiva a tvrdidla.

Druhou základní složkou kompozic podle vynálezu je tvrdidlo. Tvoří je reakční produkt vzniklý po smísení resteku rovnovážné směsi kyseliny fluorovodíkové a kyseliny borité, obsahující případně ještě látky ovlivňující reaktivitu tvrdidla, v etylenglykelu a/nebo propylenglykelu a/nebo z nich odvozených polyglykolů o mol.hmotnosti do 6000 a alespoň jedním z typů epoxidových pryskyřic použitelných pro pojiva a s nízkereaktivním nenasyčeným polyesterem ve hmot. poměru 1 : 0,5 až 3 : 2 až 4. Tento polyester se připravuje reakcí směsi kyseliny maleinové a/nebo fumarové a kyseliny adipové v mol. poměru 1 : 4 až 6 s etylenglykolem a/nebo propylenglykolem použitým od ekvivalentního množství až po 20% molární nadbytek. Mezi látky ovlivňující reaktivitu tvrdidla patří kyselina fosforečná, parciální estery kyseliny fosforečné s glykoly nebo alifatickými jednomocnými alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 2, dále anilin, teluidin, dimetylanilin, dimetylteluidin a voda. Kyselina fosforečná a její jmenované deriváty reaktivitu zvyšují, ostatní uvedené sloučeniny naopak snižují.

Slabý zákal kompozic není pro většinu aplikací na závadu. Pro některá použití je však nežádoucí, např. při lepení skla. V těchto případech se požadované transparency dosáhne přidáním alifatických chlorených uhleводíků, především trichloretylenu nebo tetrachloretylenu, a to v množství do 10 hmot. %, vztaheme na hmotnost směsi pojiva a tvrdidla. Současně se tak prodlouží doba zpracovatelnosti kompozice až několikanásobně. Před spojením lepených plech je pak výhodné nechat nejdříve převážný podíl těchto rozpouštědel vytékat.

V závislosti na aplikaci kompozic podle vynálezu lze přidávat také různá plniva či pigmenty v množství do 200 hmot.%, vztaheme na hmotnost směsi pojiva a tvrdidla, a to zejména taková, která v kyselém prostředí jsou stabilní. Jako plniva přichází v úvahu hlavně práškový živec, těživec, kerund, percelánová moučka, mletá slída, kaolínit aj., z pigmentů lze použít titanovou bělebu rutilového nebo anataseového typu, kysličník železitý červenohnědý i černý, vybrané typy sazí, grafit a další. Množství těchto aditiv závisí na způsobu aplikace kompozic. Pro formulaci lepidel se plniva a pigmenty nepoužívají vůbec nebo jen v nepatrných množstvích, např. k dosažení odlišného zbarvení obou základních složek. Pro zakapávací kompozice se používá nejčastěji slída, percelán, případně kerund. Pro tmelové se uplatňují nejrozumnější směsi všech uvedených a jiných plniv, popřípadě s menšími podíly pigmentů, pro kompozice lící se používají plniva anorganického původu v kombinaci s práškovými syntetickými polymery a kopolymery, především s práškovým polyetylenem nebo polyvinylchloridem

Příklady provedení:

Pro následující příklady kompozic podle vynálezu se připraví tvrdící systémy na bázi katalyzátorů lantové polymerace z těchto složek:

Systém 1

Rovnovážná směs kyseliny fluorevodíkové a kyseliny borité ve formě 30% roztoku v etylenglykolu	15 hmot. dílů
Nenasycený polyester na bázi směsi kyseliny maleinové a adipové v mol. poměru 1 : 4 a etylenglykolu	45 - " -
Epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 370 a epoxidovém ekvivalentu 0,51	30 - " -

Systém 2

Rovnovážná směs kyseliny fluorevodíkové a borité ve formě 30% roztoku ve směsi etylenglykolu, propylenglykolu a polyethylenglykolu mol. hmotnosti 6 000 ve hmot. poměru 1 : 1 : 1	15 - " -
Nenasycený polyester na bázi směsi kyseliny fumarové a adipové v mol. poměru 1 : 5,5 a propylenglykolu	51 - " -
Epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 750 a epoxidovém ekvivalentu 0,22	33 - " -

Systém 3

Rovnovážná směs kyseliny fluorevodíkové a kyseliny borité ve formě 30% roztoku v etylenglykolu	15 - " -
Nenasycený polyester použitý v systému 1	45 - " -
Směs epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 370 a epoxidovém ekvivalentu 0,51 a pryskyřice obdobného typu o mol. hmotnosti 1 200 a epoxidovém ekvivalentu 0,19 ve hmot. poměru 4 : 1	30 - " -
Anilin	1 - " -

Systém 4

Rovnovážná směs použitá ve tvrdicím systému 1	15 - " -
Nenasycený polyester použitý ve tvrdicím systému 2	45 - " -
Epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 390 a epoxidovém ekvivalentu 0,52	30 - " -
Kyselina fosforečná	1,5 - " -

Systém 5

Rovnovážná směs kyseliny fluorevodíkové a kyseliny borité ve formě 30% roztoku v polypropylenglykolu o mol. hmotnosti 300	15 - " -
Nenasycený polyester na bázi směsi kyseliny maleinové, kyseliny fumarové a kyseliny adipové v mol. poměru 0,5:0,5: 4,8	45 - " -
Epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 400 a epoxidovém ekvivalentu 0,54	30 - " -
Trichleretylen	20 - " -

Příklad 1

Lepidlo na kovy, dřevo, percelán:

Epoxidová pryskyřice dianevého typu s mol.hmotností 370 a epoxidovým ekvivalentu 0,50 90 hmot. dílů

Epoxidová pryskyřice dianevého typu s mol. hmotností 750 a epoxidovým ekvivalentu 0,20 10 - " -

Tvrdicí systém 1 33 - " -

Mísicí poměr pojivo/tvrdidla je 100 : 33

Doba želatinace : 4 minuty při 20 °C

Pevnost ve smyku : 28,5 MPa (ČSN 66 8510)

Pevnost v odlupu : 0,31 N/mm (ČSN 66 8516)

Teplotní odolnost : 61 °C (ČSN 64 0144)

Příklad 2

Lepidlo na sklo:

Epoxidové pryskyřice použité v příkladu 1 ve hmot. poměru 9:1 100 - " -

Tvrdicí systém 2 40 - " -

Doba želatinace směsi: cca 10 minut při 20 °C

Pevnost ve smyku : 23,65 MPa

Pevnost v odlupu : 0,47 N/mm

Příklad 3

Lepidlo na sklo:

Směs epoxidových pryskyřic použitých v příkladu 1 ve hmot. poměru 9:1 100 - " -

Tvrdicí systém 5 50 - " -

Doba želatinace směsi: 15 minut při 20 °C

Pevnost ve smyku : 25,1 MPa

Adheze kelmým odtrhem je větší než pevnost skla, slep je transparentní, působením UV-zářením nežloutne.

Příklad 4

Licí kompozice:

Epoxidová pryskyřice dianevého typu s mol.hmotností 370 a epoxidovým ekvivalentu 0,53 90 - " -

Tvrdicí systém 4 30 - " -

Mletý živec 5 - " -

Perceťáková moučka 4,5 - " -

Práškový polyvinylchlorid 10 - " -

Doba želatinace směsi : 10 minut při 20 °C

Pevnost ve smyku : 21,3 MPa

Příklad 5

Tmel:

Epoxidová pryskyřice dianevého typu s mol.hmotností 370 a epoxidovým ekvivalentu 0,50 8 - " -

Epoxidová pryskyřice dianového typu e mel.hmotnosti 750 a epoxidovém ekvivalentu 0,20

Tvrdící systém 3

Mletý živec

Práškový polyvinylchlorid

Práškový polyetylen

Mletý keramický hmotný

Těživec mikromletý

Grafit listkový

Doba želatizace směsi : 5 minut při 20 °C

Pevnost ve smyku : 17,8 MPa

Tepelná odolnost : 67 °C

Příklad 6

Zakapávací kompozice:

Směs epoxidové pryskyřice dianového typu e mel. hmotnosti 390 a epoxidovém ekvivalentu 0,53 a epoxidové pryskyřice stejného typu e mel. hmotnosti 750 a epoxidovém ekvivalentu 0,23 ve hmot. poměru 2,35 : 1

Směs tvrdícího systému 2 a tvrdícího systému 4 ve hmot.poměru 1 : 2

Butylglycidyléter

Slída mletá

Percelezná moučka

Doba želatizace : 10 minut při 20 °C

Pevnost ve smyku : 18,6 MPa

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Epoxidová lepicí kompozice a tmely se zvýšenými hodnotami pevnosti ve smyku po vytvrzení na bázi epoxidových pryskyřic, katalyzátorů iontové polymerace, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv, vyznačující se tím, že sestávají ze 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice e mel. hmotnosti 350 až 500 a epoxidovém ekvivalentu 0,49 až 0,54 nebo její směsi s epoxidovou pryskyřicí e mel. hmotnosti 600 až 1400 a epoxidovém ekvivalentu 0,18 až 0,23, ze 20 až 50 hmot. dílů tvrdidla na bázi reakčního produktu připraveného ze směsi a) katalyzátoru iontové polymerace tvořeného roztokem rovnovážné směsi kyseliny fluorevodíkové a kyseliny borité v mol. poměru 3:1 s případným obsahem do 10% hmot. látek ovlivňujících reaktivitu tvrdidla ze skupiny zahrnující kyselinu fosforečnou, paraciální estery kyseliny fosforečné s alifatickými jednomocnými alkoholy o počtu uhlíkových atomů 1 až 2 nebo s glykoly o počtu uhlíkových atomů 2 až 3 nebo od nich odvozenými polyglykoly e mel. hmotnosti do 6000, anilin, teluidin, dimethylanilin, dimethylteluidin a vedu v uvedených glykolech a/nebo polyglykolech, b) alespoň jednoho z uvedených typů epoxidových pryskyřic a c) nízkereaktivního nenasyčeného polyesteru na bázi reakčního produktu směsi kyseliny maleinové a/nebo fumarové a kyseliny adipové v mol. poměru 1 : 4 až 6 s ekvivalentním až 20% molárním nadbytkem ethylenglykelu a/nebo propylenglykelu, a to ve hmot. poměru 1 : 0,5 až 3 : 2 až 4, a případně až 15 hmot. dílů glycidyletherů, až 15 hmot.dílů organických rozpouštědel na bázi chlorených alifatických uhlovodíků a až 300 hmot. dílů pigmentů a/nebo plniv.