



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257622

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 63/00
C 08 G 59/54

(22) Přihlášeno 27 08 86

(21) PV 6236-86.J

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)
Autor vynálezu

LIDARŮK MILOSLAV ing. CSc., DOBÁŠ IVAN ing. CSc., PARDUBICE,
RABAS VÁCLAV dipl. tech., KRALUPY nad Vltavou, MILOVÁ DANIELA ing.,
ŽILINA, VESELÝ TOMÁŠ ing., ŽDĀR nad Sázavou, GRAČKO PAVEL ing., PRAHA,
RAJDL JOSEF, ÚSTÍ nad Labem

(54) Epoxidové kompozice

Účelem řešení je získání epoxidových kompozic s velmi dobrými mechanickými vlastnostmi po vytvrzení. Jedná se o vhodné kombinace epoxidových pryskyřic dianového nebo novolakového typu o mol. hmotnosti 340 až 1 500, specifického polyaminového tvrdidla a případně reaktivních modifikujících sloučenin a aditiv, přičemž tvrdidlo je tvořeno směsí aminoamidů polymerních mastných kyselin a polyaminů aduktů epoxidových sloučenin s polyaminy a/nebo kondenzačních produktů polyaminů s aldehydy a s fenolem nebo jeho alkylderiváty. Tvrdidlo, které je tvořeno výše uvedenou směsí může případně obsahovat buď polyalkylenoxidované deriváty fenolu, případně sulfonované nebo kumaronindenové pryskyřice s teplotou měknutí až 150 °C.

Vynález se týká epoxidových kompozic na bázi epoxidových pryskyřic dianového nebo novolakového typu obsahujících specifická polyaminová tvrdidla. Tyto kompozice nacházejí široké aplikační využití v různých průmyslových odvětvích jako lící a polévací hmoty, podlahoviny, tmely, lepidla, nátěrové a impregnační hmoty. Vyznačují se po vytvrzení velmi dobrými mechanickými vlastnostmi.

Epoxidové pryskyřice v nevytvrzeném stavu, s výjimkou vysokomolekulárních, mají velmi omezené aplikační vlastnosti. Tvoří kapalné až pevné termoplastické hmoty, které jsou navlhavé, rozpustné v řadě organických rozpouštědel, a proto pro běžné aplikace nepoužitelné. Teprve vytvrzením získávají vlastnosti, jež jsou důvodem pro jejich široké využití v technické praxi. Mezi nejčastěji používané vytvrzovací systémy patří polyaminy (např. pat. USA č. 4 007 160, pat. NSR č. 2 611 019, jap. pat. č. 51 082 400, 51 098 732 a 52 021 093, belg. pat. č. 861 056 a 867 589 aj.), a to především alifatické a cykloalifatické (M. Lidařík a kol.: Epoxidové pryskyřice, SNTL, Praha 1983, str. 144 až 145), které jsou schopné vytvrdit epoxidové pryskyřice a kompozice na jejich bázi již za normální nebo mírně zvýšené teploty.

Jejich vadou však je, že pryskyřice a kompozice jimi vytvrzované mají omezenou dobu zpracovatelnosti a že reagují hlavně s epoxidovými, případně ještě s hydroxylovými skupinami, což značně omezuje rozsah jejich použití. Vzhledem k tomu, že dosud chybí systémy s nižší viskozitou, je nutné v případě potřeby snížení konzistence kompozic přidávat ředidla. Protože však nereaktivní ředidla jsou pro většinu aplikací epoxidových tvrditelných kompozic nevýhodná, uplatňují se zde typy reaktivní. Zásadní nevýhodou při použití těchto látek jsou však jejich značně nepříznivé fyziologické účinky. Konečné vlastnosti vytvrzených pryskyřic pak závisejí na použitém tvrdidle, v některých případech použitím nevhodného tvrdidla jsou negativně ovlivněny vlastnosti konečného produktu.

Dalším faktorem, který může negativně ovlivnit vlastnosti vytvrzeného produktu je nedodržení správného poměru pryskyřice a dávkovaného tvrdidla. Především se to projevuje v případech, kdy jako tvrdidla se používají alifatické aminy, které je vhodné dávkovat v množství 3 až 12 hmot. dílů tvrdidla na 100 hmot. dílů pryskyřice.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou epoxidové kompozice sestávající ze 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu nebo novolakového typu o molekulové hmotnosti 340 až 1 500, 10 až 200 hmot. dílů polyaminového tvrdidla a případně až 100 hmot. dílů normálních či parciálních alkyl-, aralkyl-, cykloalkyl-, arylesterů a polyalkyletheresterů alfa,beta-nenasycených monokarboxylových a dikarboxylových kyselin, s výhodou kyseliny maleinové, fumarové, akrylové a metakrylové, až 100 hmot. dílů mono- nebo diesterů alifatických, cykloalifatických nebo aromatických karboxylových kyselin a až 300 hmot. dílů afitiv ze skupiny zahrnující barviva, pigmenty, plniva a další přídatné látky.

Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že uvedené epoxidové kompozice obsahují polyaminové tvrdidlo, které je tvořeno směsí sestávající ze 100 hmot. dílů aminoamidů na bázi polyaminů s počtem atomů dusíku 2 až 9 a atomů uhlíku 2 až 19 s polymerními produkty o mol. hmotnosti 400 až 5 000 a počtu uhlíkových atomů až 54 acyklických karboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 6 až 24 nebo jejich funkčních derivátů, zejména esterů, epoxidových esterů nebo glycidylesterů, popřípadě obsahujícími až 20 % hmot. monomerních kyselin nebo jejich funkčních derivátů a 2 až 200 hmot. dílů aduktů epoxidových sloučenin o mol. hmotnosti 350 až 700 s výše specifikovanými polyaminy v mol. poměru 1:1 až 8 a/nebo kondenzačních produktů těchto polyaminů s aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 a s fenolem nebo jeho alkyllderiváty v mol. poměru 1:0,5 až 1,2:0,6 až 1,5.

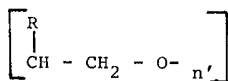
Dále může tato směs obsahovat popřípadě buď 2 až 200 hmot. dílů polyalkylenoxidovaných derivátů fenolu s obsahem 5 až 12 uhlíkových atomů v alkylovém řetězci, zejména nonylfenolu a decylfenolu, případně sulfonovaných, nebo 2 až 50 hmot. dílů kumaronindenových pryskyřic s teplotou měknutí až 150 °C.

Epoxidové kompozice podle vynálezu se vyznačují velmi dobrou zpracovatelností a stabilitou za normální teploty, mají po vytvrzení výborné mechanické vlastnosti. Dále se vyznačují výbornou adhezí na různé materiály, jako např. na kovy, sklo, porcelán, keramiku, dřevo, polyetylen a polypropylen s upraveným povrchem. Rovněž tak mají i dobrou chemickou odolnost, příznivé fyziologické účinky složek, rychlejší vytvrzování nejen za normální teploty, ale i snížené teploty, např. při 5 °C, výhodný poměr mísení složek s optimem mezi 25 až 75 na 100 hmot. dílů pryskyřice. Kompozice jsou zdravotně nezávadné.

Jako pryskyřičná složka kompozic podle vynálezu se používají epoxidové pryskyřice na bázi produktů reakce dianu (tj. 2,2-bis(p-hydroxyfenyl)propanu) nebo novolaku s epichlorhydrinem, beta-metylepichlorhydrinem nebo glycerol-alfa,beta-dichlorhydrinem. Výchozí novolak se získá reakcí fenolu nebo jeho derivátů (kresolu, xylenolu apod.) s formaldehydem.

Modifikujícími sloučeninami mohou být alkyl-, aralkyl-, cykloalkyl-, arylestery a polyalkyletherestery alfa,beta-nenasycených monokarboxylových a dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů v substituentech 1 až 100. Jedná se především o deriváty kyseliny akrylové, metakrylové, mateinové nebo fumarové, např. metyl-, etyl-, propyl-, butyl-, 2-ethylhexyl-, případně ještě další typy.

Dále se mohou používat směsi s parciálními estery, nebo směsi stejných esterů od kyseliny fumarové vzniklých z maleinátů isomerizací při vysokých teplotách nebo za přítomnosti aminů při normální teplotě apod. U uvedených esterů mohou být obě alkylové skupiny stejné nebo různé, např. butyl-2ethylhexylmaleinát a etyldodecylfumarát. Dále jsou alkylové zbytky příslušného esteru tvořeny alkyletherovými polymerními řetězci typu



kde n je 1 až 100, např. polypropylenglykol.

Z esterů alfa,beta-nenasycených monokarboxylových kyselin lze použít estery kyseliny akrylové, metakrylové, krotonové, skořicové nebo ve směsích s estery nasycených kyselin.

Z mono- nebo diesterů alifatických, cykloalifatických a aromatických karboxylových kyselin se používají zejména, např. dibutylester nebo di-2-(ethylhexyl-)ester kyseliny ftalové a adipové, dále pak kyseliny hexahydroftalové.

Jako tvrdidlo se používá směs tvořená aminoamidy, adukty a/nebo kondenzačními produkty. K této směsi se mohou přidávat polyalkylenoxidované deriváty fenolů, případně sulfonované nebo kumaronindenové pryskyřice.

Jako aminoamidy se používají kondenzační produkty aminů alifatických, cykloalifatických či aromatických s polymerními mastnými kyselinami, případně s obsahem až 20 % hmot. těchto kyselin monomerních, se 6 až 54 uhlíkovými atomy. Velmi často se používá dimerů vzniklých reakcí 9,11-metyllinoleátu a 9,12-metyllinoleátu s dietylentiainem a dipropylentirainem. Velde polymerů mastných kyselin nebo olejů se k přípravě aminoamidů používají epoxidované mastné kyseliny nebo jejich estery, adukty těchto kyselin s cyklopentadiénem nebo s anhydridem kyseliny maleinové. Další surovinou pro přípravu aminoamidů jsou polyepoxidové sloučeniny nebo alfa,beta-nenasycené monokarboxylové kyseliny, jako např. kyselina akrylová. Z polyaminů se používají alkylendiaminy, polyalkylenpolyaminy, zejména etylendiamin, dietylentiain, trietylentetramin, trimetylhexametylendiamin, xylylendiamin apod.

Použité adukty jsou reakční produkty epoxidových pryskyřic dianového typu, epoxidy na bázi 2,2-bis(hydroxyfenyl)metanu, dále epoxidy na bázi novolaků, alifatické, cykloalifatické a aromatické glycidylethery, jako např. butyl-, alkyl-, fenyl-, kresylglycidylether a butylenglykolbisglycidylether, glycidylestery odvozené např. od kyseliny hexahydroftalové, produkty epoxidace dvojnás vazby, např. epoxidované oleje, alkylestery mastných kyselin, cyklopentadienoxid a epoxidované ketaly a acetaly.

Z kondenzačních produktů se používají produkty na bázi alifatických, cykloalifatických a aromatických aminů s aldehydem, zejména s formaldehydem, acetaldehydem a benzaldehydem a s fenoly, např. fenolem, kresolem, xylenolem a nonylfenolem.

Z případně přidávaných polyalkylenoxidovaných derivátů fenolů s obsahem 5 až 12 uhlíkových atomů v alkylovém řetězci se používají např. deriváty pentylfenolu, oktylfenolu, nonylfenolu, decylfenolu, dodecylfenolu. Rovněž tak se mohou používat jejich sulfonované deriváty. Tyto látky především ovlivňují a zejména zlepšují mechanické vlastnosti vytvrzených kompozic.

Případně přidávané kumaronindenové pryskyřice jsou v podstatě kapaliny až pevné látky s teplotou měknutí až 150 °C. Jsou to směsi polymeru indenu a kumaronu nebo jejich homologů získané polymerací výševroucích benzenových frakcí a oddestilováním neopolymerovaných podílů. Jejich hustota se pohybuje v rozmezí 1 050 až 1 200 kg.m⁻³ při 20 °C, přičemž obsah vody je do 1,3 % hmot., obsah popela až 0,8 % hmot. a číslo kyselosti je do 2 mg KOH/g.

Pro řadu aplikací, jako např. lepidla, tmely, licí hmoty, pojiva pro sklem ztužené plasty apod., jsou z důvodů příznivějších rheologických vlastností používány kapalné kumaronindenové pryskyřice. Pokud se používají kumaronindenové pryskyřice v pevném stavu, osvědčuje se zejména zvýšená odolnost vůči vodě a povětrnosti.

Předmět vynálezu je doložen následujícími příklady provedení.

P ř í k l a d 1

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 500 se smísí s 20 hmot. díly dibutylesteru kyseliny maleinové. Takto připravená směs má viskozitu 2 Pa.s/25 °C. Vytvrdí se tvrdidlem připraveným smísením aminoamidu z dimerizovaných mastných kyselin lněného oleje a dietyltriaminu o aminovém čísle 200 a aduktu epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400 a dietyltriaminu o aminovém čísle 700 v poměru 2:1.

Na 100 hmot. dílů epoxidové kompozice se přidá 50 hmot. dílů tvrdidla. Při teplotě 22 °C proběhne konverze epoxidových skupin za 4 h na 56 %, za 6 h na 68 % a za 24 h na 90 %. Při aplikaci prolepení se dosáhne při lepení slitiny AlCu4Mg1 pevnost ve smyku 20 MPa a pevnost v odlupování podle Wintera 1,8 N.mm⁻¹. Odlitky z pryskyřice mají velmi dobré mechanické vlastnosti, zejména rázovou houževnatost.

P ř í k l a d 2

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 600 se smísí se 40 hmot. díly 2-ethylhexylakrylátu. Ke 100 hmot. dílům takto připravené směsi se přidá 40 hmot. dílů tvrdidla, sestávajícího se z 60 % aminoamidu z dimerizované kyseliny linolové a dipropylentriaminu o aminovém čísle 300, z 35 % aduktu epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400 a dietyltriaminu o aminovém čísle 800 a 5 % polyalkylenoxidového derivátu nonylfenolu. Produkt se používá jako lepidlo, tmel nebo licí hmota. Při aplikaci jako tmel se vedle běžných plniv jako živec, křemenný písek, mletý čedič, korund s výhodou použije přídavek do cca 5 hmot. dílů koloidního kysličníku křemičitého, který dodá hmotě tixotropní vlastnosti. Pevnost spoje ve smyku je 24 MPa, v odlupování 2,2 N.mm⁻¹.

P ř í k l a d 3

Postupuje se podle příkladu 2 s tím rozdílem, že místo aduktu epoxidové pryskyřice a dietyltriaminu se použije kondenzát dipropylentriaminu, formaldehydu a xylenolu, připravený v molárním poměru složek 1:1:1.

Místo polyalkylenoxidového derivátu nonylfenolu se použije kapalná indenkumaronová pryskyřice. Pryskyřice s tvrdidlem má zvýšenou přilnavost k řadě materiálů, např. k polyetylenu a polypropylenu.

Dalším kladem je zvýšená odolnost vytvrzeného produktu vodě. Pevnost v odlupování se zvýší na 3 N.mm^{-1} .

P ř í k l a d 4

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400 se smísí s 25 hmot. díly dibutylftalátu a 15 hmot. díly 2-ethylhexylakrylátu. Takto připravená kompozice se vytvrdí tvrdidlem na bázi aminoamidu z dimerizované kyseliny oiticikového oleje a trietylentetraminu o aminovém čísle 150 s obsahem kondenzátu dietyltri-aminu a formaldehydu, zbaveného kondenzační vody a z formaldehydu. Na 100 hmot. dílů epoxidové kompozice se přidá 60 hmot. dílů tvrdidla. Systém má nízkou viskozitu a lze ho použít jako lící podlahoviny ve stavebnictví.

P ř í k l a d 5

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 380 se smísí při 80°C s 10 hmot. díly epoxidové pryskyřice novolakového typu o mol. hmotnosti 1 500, s 25 hmot. díly 2-ethylhexylakrylátu a 5 hmot. díly dibutylftalátu a 2 hmot. díly di(dodecyl-tetrahydroftalátu). Takto připravená kompozice se vytvrdí 200 díly tvrdidla na bázi aminoamidu z dimerizované kyseliny linolové a dietyltri-aminu o aminovém čísle 180 s obsahem 20 % aduktu epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400 a dietyltri-aminu o aminovém čísle 800.

Produkt se používá jako lepidlo nebo tmel, poskytuje na duralovém plechu pevnost ve smyku 20 MPa, v odlupování $1,5 \text{ N.mm}^{-1}$.

P ř í k l a d 6

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 500 se smísí s tvrdidlem připraveným smísením aminoamidu z dimerizovaných mastných kyselin lněného oleje a dietyltri-aminu o aminovém čísle 200 a aduktu epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400 a dietyltri-aminu o aminovém čísle 700 v poměru 2:1.

Na 100 hmot. dílů epoxidové kompozice se přidá 50 hmot. dílů tvrdidla. Při aplikaci pro lepení se dosáhne při lepení slitiny AlCu4Mg1 pevnost ve smyku 22 MPa a pevnost v odlupování podle Wintera $1,2 \text{ N.mm}^{-1}$. Odlitky z pryskyřice mají velmi dobré mechanické vlastnosti, zejména rázovou houževnatost.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Epoxidové kompozice na bázi 100 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice dianového nebo novolakového typu o molekulové hmotnosti 340 až 1 500, 10 až 200 hmotnostních dílů polyaminových tvrdidel a případně až 100 hmotnostních dílů normálních či parciálních alkyl-, arylalkyl-, cykloalkyl-, arylesterů a polyalkyleteresterů alfa, beta-nenasycených mono-karboxylových a dikarboxylových kyselin, zejména kyseliny maleinové, fumarové, akrylové a metakrylové, až 100 hmotnostních dílů mono- nebo diesterů alifatických, cykloalifatických aromatických karboxylových kyselin a alkoholů s počtem uhlíkových atomů 1 a až 300 hmotnostních dílů aditiv ze skupiny zahrnující barviva, pigmenty, plniva a další přídavné látky, vyznačující se tím, že polyaminová tvrdidla jsou tvořena směsí sestávající ze

100 hmotnostních dílů aminoamidů na bázi polyaminů s počtem atomů dusíku 2 až 9 a atomů uhlíku 2 až 19 s polymerními produkty o mol. hmotnosti 400 až 5 000 a počtu uhlíkových atomů až 54 acyklických karboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 6 až 24 nebo jejich funkčních derivátů, zejména esterů, epoxidových esterů nebo glycidylesterů, popřípadě obsahujícími až 20 % hmotnostních monomerních kyselin nebo jejich funkčních derivátů,

2 až 200 hmotnostních dílů aduktů epoxidových sloučenin o mol. hmotnosti 350 až 700 s výše specifikovanými polyaminy v mol. poměru 1:1 až 8 a/nebo kondenzačních produktů

těchto polyaminů s aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 a s fenolem nebo jeho alkyl-deriváty v mol. poměru 1:0,5 až 1,2:0,6 až 1,5 a popřípadě buď

2 až 200 hmotnostních dílů polyalkylenoxidovaných derivátů fenolu s obsahem 5 až 12 uhlíkových atomů v alkylovém řetězci, zejména nonylfenolu a decylfenolu, případně sulfonovaných, nebo

2 až 50 hmotnostních dílů kumaronindenových pryskyřic s teplotou měknutí až 150 °C.