



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203382

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 17 05 79  
/21/ /PV 3404-79/

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 75/04  
C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

VÝLET JIŘÍ ing., OTROKOVICE, PLIČKA EDUARD ing., KARÁSEK OTAKAR ing.,  
HLUŠTIK KAREL ing. a HADOBÁŠ FRANTIŠEK ing., GOTTWALDOV

## (54) Reaktivní směs se zvýšenou stabilitou na bázi epoxidové a polyuretanové pryskyřice

Předmětem vynálezu je reaktivní směs se zvýšenou stabilitou, umožňující v širokém rozmezí modifikaci vlastností výsledné polymerní hmoty.

V nejrůznějších oblastech zpracovatelského průmyslu nacházejí široké uplatnění polymery na bázi epoxidů. Vhodnou kombinací základních reaktivních složek přidávkou změkčovadel lze dosáhnout mnoha výhodných vlastností, které jsou vhodné při úpravě odlévaných výrobků, nátěrů a nátěrů, při výrobě jednoduchých i velmi komplikovaných tuhých i pružných laminátů apod.

Nevýhodou dosud používaných systémů je především omezená životnost směsi po zamíchání reaktivních složek, v závislosti na volbě základních složek, případně podle typu a množství přítomného aktivátoru je třeba volit proces nanášení nebo odlévání. Již v průběhu těchto technologických operací je však třeba počítat s tím, že se mění viskozita nanášené směsi v důsledku probíhající reakce, je nutno dodatečně regulovat tloušťku nánosu podle nastavené štěrby apod. Také čištění nanášecího zařízení je obtížné, není-li provedeno včas právě s ohledem na průběh reakce přítomných epoxidových a aminových skupin.

Vedle toho je možno výraznějších odchylek ve vlastnostech výsledné polymerní hmoty dosáhnout v rozmezí, které umožňuje volba epoxidové složky, různý typ polyaminového prodlužovacího, případně přísady změkčovadel.

Uvedené nevýhody odstraňuje reaktivní směs se zvýšenou stabilitou podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje jako základní složky epoxidovou pryskyřici, a to modifikovanou nebo nemodifikovanou, případně jejich směs s epoxidovým ekvivalentem 0,01 až 0,65, polyaminové blokované prodlužovací, zejména adukt polyaminu, případně polyaminoamidu alifatické nebo cykloalifatické povahy, případně jejich směsi s kyslíčným uhlíkatým, dále pak předpolymerní složku, a to v množství 0 až 95 % hmot. vztaženo na celkovou hmotnost reaktivní směsi, kterou je adiční produkt polyolu, zejména polyeteru nebo polyesteru s polyisokyanátem, a to aromatickým, alifatickým, cykloalifatickým, případně jejich směsí, přičemž řetězce tohoto adičního produktu mají reaktivní isokyanátové zakončení s obsahem isokyanátových sku-

pin 0,1 až 7 % , vztaženo na hmotu předpolymerní složky. Reaktivní směs podle vynálezu vyniká zvýšenou stabilitou a je vhodná zejména pro zpracování nanášením nebo odléváním, umožňuje v širokém rozmezí modifikaci vlastností výsledné polymerní hmoty vytvářené dodatečným účinkem tepla na reaktivní směs. Obsahuje jako základní složky epoxidovou pryskyřici, a to modifikovanou nebo nemodifikovanou, případně jejich směs, s epoxidovým ekvivalentem 0,01 až 0,65, polyaminové blokované prodlužovadlo, kterým je adukt polyaminu, případně polyaminoamidu alifatické nebo cykloalifatické povahy, případně jejich směs, s kyslíčnickem uhlíčitým, dále pak předpolymerní složku, a to v množství 0 až 95 % hmot., vztaženo na celkovou hmotu reaktivní směsi, kterou je adiční produkt polyolu, zejména polyeteru nebo polyesteru s polyisokyanátem, a to aromatickým, alifatickým, cykloalifatickým, případně jejich směsí, přičemž řetězce tohoto adičního produktu mají reaktivní isokyanátové zakončení.

Jako jedné z reaktivních složek je možno použít esterifikované epoxidové pryskyřice, zejména adičního produktu epoxidové pryskyřice s vyšší mastnou kyselinou s počtem uhlíkových atomů v řetězci 6 až 18.

Případně je možno u výsledného produktu dosáhnout zvýšení podílu plastické deformace přidávkou i až 30 % hmot. polyvinylchloridu.

Vlastnosti reaktivní směsi mohou být modifikovány přidávkou 0,1 až 20 % hmot. sloučenin na bázi glycidyléterů, zejména butyl-, kresylglycidyléteru.

Také přidávkou 0,1 až 20 % hmot. změkčovadel na bázi esterů aromatických a alifatických dikarbonových kyselin nebo jejich směsí, případně polymerního změkčovadla na bázi polyesterů kyseliny adipové významnou měrou modifikuje vlastnosti výsledné polymerní hmoty.

Jako epoxidové složky možno použít modifikované i nemodifikované epoxidové pryskyřice nízké, středně i vysoce viskozní v bezrozpouštěčlovém systému a v systému s rozpouštědly jako toluen, xylen, methylcyklohexanon, ethylacetát, butylacetát, glykolmonoethyléter, glykolmonomethyléter apod. i pevné vysokomolekulární pryskyřice. Modifikované pryskyřice mohou být epoxidy esterifikované mastnými kyselinami, modifikované reaktivními rozpouštědly, např. butylglycidyléterem, kresylglycidyléterem apod. nebo i změkčovadly.

Jako vhodné prodlužovadla se dají použít adukty alifatických adiaminů a polyaminů jako např. ethylendiaminu, propylendiaminu, butylendiaminu, pentamethylendiaminu, hexamethylendiaminu, diethylentriaminu a triethylentetraminu s kyslíčnickem uhlíčitým, ale i adukty cykloalifatických diaminů, polyaminoamidů, polyaminoimidazolinů, alifatických etherdiaminů, modifikovaných polyaminů, polyaminoimidazolinů, cykloalifatických aminů a aromatických aminů s kyslíčnickem uhlíčitým.

Předpolymerní složka je produktem reakce polyolů jako polyeterdiolů, polyetylenglykolu, polypropylenglykolu, polytetrametylenglykolu o mol. hmot. 500 až 6000, polyesterdiolů jako polyesterů kyselin adipové, jantarové, succinové a glutarové s ethylenglykolem, diethylenglykolem, propylenglykolem, butylenglykolem, hexamethylenglykolem apod. s molekulovou hmotností 500 až 2 000, polykaprolaktóny s mol. hmotností 500 až 2 000, ale i polyester a polyetertricyly s mol. hmotností 500 až 5 000 s polyisokyanáty aromatickými, toluendiisokyanátem, diethylmetan-4,4'-diisokyanátem, naftylen-1,5'-diisokyanátem, cykloalifatickými-bis-/isokyanátocyklohexyl/-metan-diisokyanátem, isoforendiisokyanátem, aromatickoalifatickými - xylen-diisokyanátem, alifatickými - hexamethylendiisokyanátem, stejně jako jsou i netěkavé isokyanátové adukty, jako polyisokyanáty vzniklé reakcí trimethylpropanu a toluendiisokyanátem nebo hexamethylendiisokyanátem, reakcí vody s hexamethylendiisokyanátem, polymerní toluendiisokyanáty obsahující isokyanátové kruhy, trifenylmetan-4,4',4''-triisokyanát apod. Předpolymery jsou připravovány s isokyanátovým zakončením s molárním poměrem isokyanátových a hydroxylových skupin - 1,1-2/1 nebo s hydroxylovým zakončením s molárním poměrem isokyanátových a hydroxylových skupin - 1/1,1-2.

Vlastnosti reakční směsi mohou být dále modifikovány přidávkou práškového polyvinylchloridu. Polyvinylchlorid má ztužující účinek, potlačuje přitom elastickou složku polyuretanů. Pěnová vrstva má tužší omak a plastičtější charakter. Účinek polyvinylchloridu může být dále měněn přidávkou změkčovadel v množství 30 až 60 % ve směsi s polyvinylchloridem. Používají se pastotvorné polyvinylchloridy, suspenzního nebo emulzního typu s K hodnotou 50 až 80 a velikostí částic 0,1 až 60  $\mu\text{m}$ . Změkčovadla jsou na bázi esterů aromatických a alifatických dikarbonových kyselin, eventuálně polymerní změkčovadla na bázi polyesterů. Reakční směs obsahující polyvinylchlorid a polyuretan je možno stabilizovat akceptory kyseliny solné, kya-

nekovovými sloučeninami barya, kadmia, cínu a modifikovaným epoxidovým sójovým olejem např. s 6,2 až 6,4 % kyslíku a epoxyskupin. K tomu je třeba poznamenat, že se projevuje synergický účinek mezi organokovovými stabilizátory a zbytkovým množstvím nezreagované epoxidové pryskyřice, ve zlepšení stability polyvinylchloridu. Polyuretanové složky lze stabilizovat UV-absorbéry např. na bázi benzotriazolu nebo benzoofenonem, antioxidanty, např. alkarylfosfidy, u polyuretanů obsahujících polyesterový polyol také antihydrolytickými stabilizátory jako polykarbodiimidy.

Uváděné reaktivní směsi jsou mimo uvedené použití vhodné k lepení kovových útvarů s dutinou, která se současně vyplní napěněnou pryskyřicí. Také při povrchových aplikacích, zvláště při použití rozpouštědel, vytváří tyto směsi, s viskozitou 0,5 až 3 Pas/25 °C, pevné, pružné a houževnaté nátěry s velkou odolností proti povětrnostnímu stárnutí, s vynikající hydrolytickou odolností a odolností proti žloutnutí.

Tyto směsi najdou použití při přípravě celé řady tuhých pěnových hmot pro výplně určené jako tepelná nebo zvuková izolace a rovněž se uplatní při výrobě lehčených laminátů. Jsou také vhodné jako podklad pro koberce i pro přípravu syntetických usní.

Bližší údaje obsahují následující příklady, které však rozsah vynálezu neomezuji:

#### P ř í k l a d 1

Do duplikované míchané nádoby o obsahu 0,5 l bylo naváženo 200 g předpolymeru připraveného adicí dvou molů toluendiizokyanátu a jednoho molu polypropylenglykolu o molekulové hmotnosti 2 000 s obsahem koncových isokyanátových skupin 3,43 %, 10 g epoxidové pryskyřice s epoxidovým ekvivalentem 0,47 až 0,58 a viskozitě 1,2 Pas při 25 °C, 11 g aduktu ethylendiaminu s kyslíčnickem uhličitým, 20 g sráženého uhličitánu vápenatého, 0,5 g povrchově aktivní látky na bázi silikonů a 2 g barviva. Směs byla míchána 20 minut vrtulovým míchadlem s 3 000 ot/min. za intenzivního chlazení. Po vakuovém odplynění byla směs použita k přípravě nátěrů na papíře opatřeném separační silikonovou vrstvou. Směs byla roztírána stěracím plechem se štěrbinou 0,3 mm a vytvrzována v elektrické laboratorní sušárně při 155 °C jednu minutu. Byl získán pěnový nános o tloušťce 0,63 mm se soustavou pórů vzájemně propojených, s objemovou hmotností 358 kg/m<sup>3</sup>, pevností v tahu 0,637 MPa a pevností v dalším trhání 2,02 N/mm. s poměrně hladkým lesklým povrchem.

#### P ř í k l a d 2

Do duplikované míchané nádoby bylo naváženo 150 g předpolymeru ze 2 molů toluendiizokyanátu a jednoho molu polypropylenglykolu o molekulové hmotnosti 2 000 s obsahem isokyanátových skupin = 3,43 %, 50 g předpolymeru také s molárním poměrem toluendiisokyanátu : polyoxypropylenglykolu 2:1, polypropylenglykol s molekulovou hmotností 1 000, obsah isokyanátu v předpolymeru 6,23 %, 11 g epoxidové pryskyřice s epoxidovým ekvivalentem 0,26 až 0,32 a o viskozitě 55 Pas při 25 °C, 11,1 g aduktu ethylendiaminu s kyslíčnickem uhličitým, 0,5 g povrchově aktivní látky, 20 g síranu barnatého a 2 g barviva. Směs byla intenzivně promíchána míchadlem se 3 000 ot/min. za důkladného chlazení. Směs byla bez odvodušňování natírána stěracím plechem se štěrbinou 0,3 mm na separační papír. Vytvrzení bylo prováděno v laboratorní sušárně pro 150 °C jednu minutu. Takto připravená pěnová vrstva měla rovný lesklý povrch. Mezi horní a spodní kompaktnější vrstvou byla soustava velkých, vzájemně propojených pórů. Tloušťka pěnové vrstvy byla 0,66 mm, pevnost v tahu 0,704 MPa, objemová hmotnost 355 kg/m<sup>3</sup> a pevnost v dalším trhání 1,79 N/mm.

#### P ř í k l a d 3

Do duplikované nádoby, opatřené míchadlem bylo naváženo 62 g předpolymeru, z polypropylenglykolu mol. hmot. 4 000 a toluendiisokyanátu s mol. hmotností 8 000 a 0,92 % koncových isokyanátových skupin, 138 g předpolymeru z polypropylenglykolu mol. hmot. 1 000 a difenylmetan-4,4'-diisokyanátu-obsahujícího 5,177 % isokyanátových skupin, 8 g epoxidové pryskyřice s epoxidovým ekvivalentem 0,52 až 0,57 a viskozitě 11,0 Pas/25 °C, 12,4 g aduktu hexametylendiaminu s kyslíčnickem uhličitým 40 g sráženého uhličitánu vápenatého a 9,3 g koncentráta

z 1,3 g barviva a 8 g silikonové povrchově aktivní látky. Směs byla intenzivně za chlazení míchána míchadlem s 3 000 ot/min. Ihned po rozmíchání byla směs natírána stěracím plechem se štěrbinou 0,3 mm na separační papír. Vytvrzení proběhlo v laboratorní sušárně za jednu minutu při 150 °C. Pěnová vrstva měla mírně zvlněný povrch, měkký omak a podobnou vnitřní strukturu jako vrstvy z předcházejících příkladů. Tloušťka pěnové vrstvy byla 0,73 mm, pevnost v tahu 0,476 MPa, objemová hmotnost 233,8 kg/m<sup>3</sup>, pevnost v dalším trhání 0,638 N/mm.

#### P ř í k l a d 4

Do duplikované nádoby opatřené míchadlem bylo nalito 120 g 37,5 % roztoku esterifikované epoxidové pryskyřice v toluenu s epoxidovým ekvivalentem 0,01. Do tohoto roztoku bylo postupně vmícháno 50 g butylglycidyleteru, 44,2 předpolymeru z isoforondiisokyanátu a polytetrametylenglykolu s obsahem isokyanátových skupin 3,08 %, 14,3 g aduktu dicyklohexyldiaminometanu s kyslíčnickem uhlíčitým a 5,8 g aduktu etylendiaminu s kyslíčnickem uhlíčitým a 3,7 g silikonového povrchově aktivního činidla. Směs byla promíchána míchadlem s 1 500 ot/min. a natřena na separační papír ve vrstvě 0,3 mm silné. Nejprve byla sušena v sušárně při 60 °C jednu minutu, potom dvě minuty vytvrzována při 150 °C. Takto byla připravena mikroporézní vrstva s tloušťkou 0,48 mm, pevností v tahu 0,937 MPa a pevností v dalším trhání 1,531 N/mm. V případě, že byla směs natřena štěrbinou 0,1 mm a sušena dvě minuty při 120 °C, vznikla kompaktní fólie. Směs má dobrou adhezi ke kovům.

#### P ř í k l a d 5

Do duplikované nádoby opatřené míchadlem bylo naváženo 155,8 g epoxidové pryskyřice s epoxidovým ekvivalentem 0,52 až 0,55 a viskozitě 10,5 Pas při 25 °C. Do této pryskyřice bylo postupně vmícháno 53 g aduktu dicyklohexyldiaminometanu s kyslíčnickem uhlíčitým, 37,5 g kaolinu s velikostí částic 1 až 10 μm, a 3,7 g povrchově aktivního silikonového prostředku. Směs byla 20 minut míchána míchadlem s 500 ot/min. a potom natřena na separační papír ve vrstvě 0,3 mm silné. Vytvrzení a naplnění proběhlo za jednu minutu při 155 °C v sušárně. Takto byla připravena tuhá pěnová vrstva 0,55 mm silná s jemnými, navzájem propojenými póry, pevnost v tahu 0,286 MPa, objemová hmotnost 293 kg/m<sup>3</sup>.

#### P ř í k l a d 6

Do duplikované nádoby opatřené míchadlem bylo naváženo 68,1 g polypropylenglykolu o mol. hmotnosti 1 000, a 6,6 g triethylentetraminu. Za účinného míchání a chlazení na 150 °C byl polypropylenglykol s triethylentetraminem sušen sušeným kyslíčnickem uhlíčitým. Průběh reakce byl sledován poklesem pH a ukončen při pH 7. Potom byla směs zahřáta na 60 °C a do ní přiváženo 34,1 g difenylmetandiisokyanátu. Směs byla potom udržována na míchání 5 hodin na 60 °C. V kádince 250 ml bylo zahřáto na 90 °C 50 g diethylhexylftalátu a do něj odváženo 3,4 g 2/2'-hydroxy-3-tercetyl-5-methylfenyl/-5-chlorbenztriazolu a mícháno, dokud se stabilizátor nerozpustil, potom bylo přiváženo a rozmícháno 2,2 g modifikovaného sójového oleje, 3,4 g alkarylfosfitu a 1,1 g organocíničitého stabilizátoru. Po ochlazení na 20 °C vznikl čirý nažloutlý roztok, do kterého bylo naváženo 75 g pastotvorného polyvinylchloridu s K hodnotou 70 a za míchání připravena pasta, která byla nalita do předtím připravené směsi v duplikovaném kotlíku. K této bylo ještě přiváženo 12,5 g epoxidové pryskyřice s epoxidovým ekvivalentem 0,52 až 0,55 a 3,7 g silikonové povrchově aktivní látky. Směs potom byla ještě intenzivně homogenizována za míchání 20 minut, 1 500 ot/min. Po rozmíchání byla směs natírána na separační papír stěracím plechem se štěrbinou 0,3 mm. Po vytvrzení v sušárně /150 °C/min/ vznikla pěnová vrstva 0,57 mm silná s 0,479 MPa pevností v tahu, 0,929 N/mm pevností v dalším trhání a 322 kg/m<sup>3</sup> objemovou hmotností.

#### P ř í k l a d 7

Do 62,5 g xylenu v duplikovaném kotlíku bylo přiváženo 14,1 g diethylentriaminu a 3,7 g silikonové povrchově aktivní látky. Za míchání a chlazení na 15 °C byl obsah sycen sušeným

kyslíčnickem uhličitým, dokud pH nekleslo na hodnotu 7. Potom bylo do takto připravené směsi vmícháno 145,6 g předpolymeru z polykaprolaktonu a polypropylenglykolu s obsahem isokyanátových skupin - 3,45 %, 75 g epoxidové pryskyřice s epoxidovým ekvivalentem 0,65 a 2,5 g práškového pastotovného polyvinylchloridu s K hodnotou 70. Směs byla homogenizována mícháním 20 minut, 1 500 ot/min. Obvyklým způsobem byly připravovány pěnové vrstvy natíráním na separační papír a sušením v sušárně. Z nátěru 0,3 mm silného vznikla po vytvrzení v sušárně za 1 minutu při 150 °C vrstva 0,52 mm silná, s pevností v tahu 0,637 MPa a pevností v dalším trháni 1,857 N/mm, objemovou hmotností 383 kg/m<sup>3</sup>. Při nátěru tenčím než 0,1 mm vznikají po vytvrzení v sušárně při 125 °C kompaktní filmy s dobrými mechanickými vlastnostmi.

#### P ř í k l a d 8

Do duplikované nádoby bylo naváženo 200 g předpolymeru z polypropylenglykolu a difenylmetandiisokyanátu s obsahem isokyanátových skupin 3,28 %. Do předpolymeru byl potom vmíchán adukt ethylendiaminu s kyslíčnickem uhličitým 8,2 g a 2,4 g koncentráta ze 2 g silikonového povrchově aktivního činidla a 0,4 g barviva. Takto vzniklá směs byla ještě cca 20 minut míchána při 500 ot./min. Pěnová vrstva byla připravena natřením na separační papír při štěrbině stěračícího plechu 0,3 mm a vytvrzením v sušárně při 145 °C za 1 minutu. Vytvrzená vrstva byla 0,62 mm silná a měla 0,737 MPa pevnost v tahu, 261 kg/m<sup>3</sup> objemovou hmotnost a 1,818 N/mm pevnost v dalším trháni.

#### P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Reaktivní směs se zvýšenou stabilitou na bázi epoxidové a polyuretanové pryskyřice, reaktivních a nereaktivních rozpouštědel a případných pomocných látek, vhodná zejména pro zpracování nanášením nebo odléváním, vyznačená tím, že obsahuje jako základní složky epoxidovou pryskyřici, a to modifikovanou nebo nemodifikovanou, případně jejich směs, s epoxidovým ekvivalentem 0,01 až 0,65, polyaminové blokované prodlužovadlo, zejména adukt polyaminu, případně polyaminoamidu alifatické nebo cykloalifatické povahy, případně jejich směsi, s kyslíčnickem uhličitým, dále pak případně předpolymerní složku, a to v množství až 95 % hmot., vztaženo na celkovou hmotnost reaktivní směsi, kterou je adiční produkt polyolu, zejména polyéteri nebo polyesteru s polyisokyanátem, a to aromatickým, alifatickým, cykloalifatickým, případně jejich směsi, přičemž řetězce tohoto adičního produktu mají reaktivní isokyanátové zakončení s obsahem isokyanátových skupin 0,1 až 7 %, vztaženo na hmotnost předpolymerní složky.
2. Reaktivní směs, podle bodu 1, vyznačená tím, že základní složkou je esterifikovaná epoxidová pryskyřice, zejména adiční produkt epoxidové pryskyřice s vyšší mastnou kyselinou s počtem uhlíkových atomů 6 až 18.
3. Reaktivní směs podle bodů 1 až 2, vyznačená tím, že obsahuje 5 až 20 % hmot. glycidyléterů, s výhodou butylglycidyléteru, kresylglycidyléteru.
4. Reaktivní směs podle bodů 1 až 3, vyznačená tím, že obsahuje navíc 1 až 3 % hmot. polyvinylchloridu.
5. Reaktivní směs podle bodů 1 až 4, vyznačená tím, že obsahuje navíc 0,1 až 20 % hmot. změkčovadla na bázi esterů aromatických nebo alifatických dikarbonových kyselin nebo jejich směsí, případně polyesterového změkčovadla na bázi kyseliny adipové.
6. Reaktivní směs podle bodů 1 až 5, vyznačená tím, že obsahuje sloučeninu nebo směs sloučenin, zvyšující u výsledného produktu odolnost proti světelnému záření, oxidační destrukcí nebo hydrolyze v množství 0,01 až 5 % hmot. vztaženo na polymerní složky, zejména ze skupiny benzimidazolu, benzofenonu, benzotriazolu, aromatických aminů nebo derivátů těchto sloučenin.