



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.05.78 (P. 206606)

Pierwszeństwo: _____

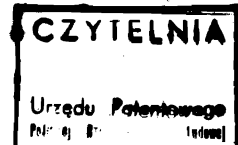
Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1982

Int. Cl.²

C08L 63/00

C08K 5/16



Twórcy wynalazku: Henryk Staniak, Stefan Rzemisławski, Urszula Surdyk

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania utwardzalnych w szerokim zakresie temperatur od 0 do 100°C kompozycji o dużej odporności chemicznej z żywic epoksydowych i utwardzaczy zawierających grupy aminowe związane z pierścieniem aromatycznym oraz grupy fenolowe.

Znane są kompozycje żywic epoksydowych z aromatycznymi poliaminami, jak na przykład z metafenylenodwuaminą, p,p'-dwuaminodwufenylo-
10 metanem oraz produktami kondensacji aniliny i formaliny o większej od p,p'-dwuaminodwufenylo-
metanu masie cząsteczkowej (H. Lee, K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, 1967 rok). Takie kompozycje wymagają dla utwardzenia podwyższonych temperatur najczęściej w granicach 110—
180°C. Są one opisane w monografii Żywice epoksydowe, Z. Brojer, Z. Hertz, P. Penczek, PWT, Warszawa, 1972 rok.

Kompozycje żywic epoksydowych z produktami kondensacji aniliny i formaldehydu aktywowane kwasem mlekowym, kwasem tioglikolowym i kwasem salicylowym (opis patentowy NRD nr 62 447, 1967 rok) po rozpuszczeniu w rozpuszczalnikach organicznych mogą być utwardzane w temperaturze pokojowej w postaci lakierów, ale własności mechaniczne utwardzonych powłok są niezadowalające.

Dla polepszenia własności mechanicznych wymagają one dodatku innych utwardzaczy, na przy-

2

kład utwardzaczy poliaminoamidowych. Znane są także kompozycje żywic epoksydowych i żywic fenolowo-formaldehydowych typu nowolakowego (opis patentowy polski nr 45 738, 1961 rok) i rezolowego. Kompozycje takie wymagają temperatury utwardzania od 120 do 180°C.

5 Często w warunkach terenowych zachodzi konieczność stosowania i utwardzania kompozycji epoksydowych w niskich temperaturach lub też przygotowania kompozycji w niskiej temperaturze, a następnie po żelowaniu szybkiego jej dotwardzenia w temperaturach podwyższonych.

Nieoczekiwanie okazało się, że można otrzymać kompozycje epoksydowe utwardzające się w szerokim zakresie temperatur od 0 do 100°C, o bardzo dobrych własnościach mechanicznych oraz
15 bardzo dobrej odporności chemicznej po utwardzeniu, jeśli jako utwardzacze żywic epoksydowych zastosuje się małowcząsteczkowe ciekłe produkty kondensacji aniliny lub toluidyn albo ich mieszaniny z formaldehydem oraz krezolami, ksylenolami, nonylofenolem lub ich mieszaniną, jak również z dodatkiem fenolu lub chlorofenolu albo ich mieszanin w ilości od 10 do 110 części wagowych utwardzacza na 100 części wagowych żywicy epoksydowej.

25 W sposobie według wynalazku jako przyspieszacze utwardzania stosuje się kwas mlekowy, to jest kwas α -hydroksypropionowy, kwas glikolowy, kwas tioglikolowy oraz kwas salicylowy w ilości

od 1 do 20% w stosunku do ciężaru utwardzacza. Wymienione kwasy mlekowy, glikolowy, tioglikolowy i salicylowy są katalizatorami kondensacji przy produkcji utwardzaczy stosowanych do kompozycji wytwarzanych sposobem według wynalazku i znajdują się w tych utwardzaczych w ilości od 1 do 12% wagowych w stosunku do utwardzacza, a w szczególnych przypadkach wprowadza się je dodatkowo po zmieszaniu żywicy z utwardzaczem tak, że łączna ilość przyspieszaczy nie przekracza 20% wagowych w stosunku do utwardzacza.

Kompozycje według wynalazku odznaczają się bardzo dobrą przyczepnością do mokrego betonu, dobrą przyczepnością do stali, aluminium, drewna, szkła i ceramiki oraz bardzo dobrą odpornością na działanie wody, ługów, kwasów nieorganicznych, kwasów organicznych, benzyny i rozpuszczalników.

Kompozycje po utwardzeniu są sztywne, a w przypadku dużego udziału napelniaczy w kompozycjach zmniejsza się znacznie ich uduerność i często potrzebne jest ich uelastycznienie.

Okazało się, że poprawienie własności można uzyskać przez wprowadzenie do kompozycji jako środka uelastyczniającego epoksydowanych estrów kwasów tłuszczowych olejów roślinnych w ilości od 5 do 60%, a najkorzystniej w ilości od 10 do 40% w stosunku do ciężaru utwardzacza. Niespodziewanie okazało się również, że epoksydowane oleje nie wypacają się podczas utwardzania kompozycji poprawiając ich własności mechaniczne.

Okazało się również, że znaczny efekt uelastycznienia kompozycji można uzyskać jeśli jako utwardzacze zastosować małowartościowe produkty kondensacji aniliny lub toluidyn z formaliną i wymienionymi związkami zawierającymi grupy fenolowe w postaci adduktów z epoksydowanymi estrami kwasów tłuszczowych olejów roślinnych, szczególnie korzystnie z epoksydowanymi estrami metylowymi kwasów tłuszczowych wprowadzonymi w ilości od 5 do 150 części wagowych, a najkorzystniej w ilości od 20 do 80 części wagowych na 100 części wagowych małowartościowych produktów kondensacji. Takie addukty stosuje się w ilości od 15 do 150 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowych. W kompozycjach żywicy epoksydowych z tymi adduktami stosuje się jako przyspieszacze utwardzania: kwas mlekowy to jest kwas α -hydroksypropionowy, kwas glikolowy, kwas tioglikolowy oraz kwas salicylowy to jest kwas o-hydroksybenzoesowy w ilości od 1 do 20% wagowych w stosunku do ciężaru utwardzacza. Przyspieszacze w ilości od 1 do 12% w stosunku do ciężaru utwardzacza wprowadza się łącznie z utwardzaczami, w których znajdują się one wskutek zastosowania ich jako katalizatorów kondensacji przy produkcji utwardzaczy, a w szczególnych przypadkach dla uzyskania bardzo szybko utwardzającej się kompozycji wprowadza się je także dodatkowo po zmieszaniu żywicy z utwardzaczem, tak, że łączna ilość przyspieszaczy nie przekracza 20% wagowych w stosunku do utwardzacza.

Do kompozycji według wynalazku można doda-

wać napelniacze, na przykład mączkę kwarcową, krzemionkę koloidalną, talk, biel tytanową i biel cynkową, rozcieńczalniki aktywne, jak na przykład eter fenylo-etylowy, eter butylo-etylowy, eter dwuglicydylo-etylowy, butanodiolu-1,4, rozcieńczalniki nieaktywne, jak na przykład ftalan dwubutylo-etylowy, alkohol benzylowy, alkohol furfurylowy, małowartościowe ciekłe poliestry nasycone i styren, rozpuszczalniki, jak ksylen oraz trzecio- i czwartorzędowe aminy, w szczególności dwumetylobenzylaminę i trój/dwumetyloaminometylo/fenol jako przyspieszacze.

Kompozycje według wynalazku mogą być stosowane w budownictwie, w szczególności w budownictwie mieszkaniowym, hydrotechnicznym i przemysłowym, gdzie występuje czynnik agresywny i duża wilgotność betonu, a także w elektrotechnice, elektronice i przemyśle maszynowym.

Przykład I. Do 1 kg żywicy Epidian 5 o lepkości 25000 mPa.s w temperaturze 25°C i liczbie epoksydowej 0,50 dodaje się 0,5 kg utwardzacza będącego produktem kondensacji aniliny, formaliny i trójkrezolu. Utwardzacz ma lepkość 6200 mPa.s w temperaturze 25°C oraz liczbę aminową 420 i zawiera 6% kwasu salicylowego.

Kompozycja ma lepkość 12000 mPa.s w temperaturze 25°C. Czas żelowania kompozycji w temperaturze pokojowej wynosi 30 minut, zaś w temperaturze +5°C 3 godziny. Kompozycja po żelowaniu ma twardą błyszczącą powierzchnię bez odlepu.

Własności kompozycji po 7 dniach utwardzania w temperaturze pokojowej:

Wytrzymałość na zginanie	115,7 MPa
Wytrzymałość na ściskanie	112,7 MPa
Uduerność według Charpy'ego	12 kJ/m ²
Twardość według Brinella	2,7 MPa
Temperatura ugięcia metodą Martensa	71°C
Przyczepność do mokrego betonu	2,55 MPa

Nasiąkliwość po 30 dniach:

w wodzie	0,66%
w 35-procentowym NaOH	0,58%
w 10-procentowym HCl	0,62%
w 50-procentowym H ₂ SO ₄	0,76%

Kompozycja przeznaczona jest do powłok antykorozyjnych na beton w budownictwie przemysłowym.

Przykład II. Do 5 kg żywicy Epidian 5 dodaje się 20 kg mączki kwarcowej o rozdrobnieniu poniżej 0,1 mm i po wymieszaniu wprowadza się 2,5 kg utwardzacza będącego produktem kondensacji aniliny, formaliny i mieszaniny trójkrezolu z ksylenolem.

Utwardzacz ma lepkość 9000 mPa.s w temperaturze 25°C, liczbę aminową 410 i zawiera 5% kwasu glikolowego i 2% kwasu tioglikolowego. Czas żelowania kompozycji w temperaturze 25°C wynosi 3 godziny.

Własności kompozycji po 7 dniach utwardzania w temperaturze pokojowej:

Wytrzymałość na ściskanie	53,9 MPa
Wytrzymałość na rozciąganie	16,7 MPa
Temperatura ugięcia metodą Martensa	40°C
Nasiąkliwość po 24 godzinach w wodzie	0,02%

Nasiąkliwość po 14 dniach:

5

w 20-procentowym NaOH	0,37%
w 10-procentowym HCl	0,2%
w 40-procentowym H ₂ SO ₄	0,2%
Nasiąkliwość po 30 dniach:	
w wodzie	0,4%
w 10-procentowym NaOH	2,5%
w 10-procentowym HCl	0,26%
w 50-procentowym H ₂ SO ₄	0,1%

Kompozycja może znaleźć zastosowanie jako uszczelniający kit antykorozyjny w budownictwie.

Przykład III. Do 2 kg żywicy Epidian 5 dodaje się 1 kg utwardzacza będącego produktem kondensacji aniliny, formaliny i nonylofenolu. Utwardzacz zawiera 6,5% kwasu salicylowego, ma lepkość 55000 mPa.s w temperaturze 25°C i liczbę aminową 420.

Następnie dodaje się 50 g Aerosilu i 450 g trójkrezolu. Lepkość kompozycji wynosi 35000 mPa.s w temperaturze 20°C, a czas żelowania 30 minut w temperaturze 20°C. Nasiąkliwość w kwasie siarkowym o gęstości 1,28 g/cm³ utwardzonej kompozycji zanurzonej w tym kwasie przez okres 168 godzin wynosi 3,6%. Kompozycja może być stosowana do zabezpieczania elementów stykających się z kwasem siarkowym.

Przykład IV. Do 1 kg żywicy Epidian 5 dodaje się 0,2 kg eteru fenylowoglicydylowego i 0,6 kg utwardzacza będącego produktem kondensacji aniliny, formaliny oraz mieszaniny trójkrezolu i fenolu w stosunku 55:45. Liczba aminowa utwardzacza wynosi 415, a lepkość 9500 mPa.s w temperaturze 25°C. Utwardzacz zawiera 7% kwasu mlekowego.

Następnie do kompozycji dodaje się 0,2 kg trójkrezolu. Kompozycja ma lepkość 800 mPa.s w temperaturze 25°C i czas żelowania 30 minut w temperaturze 25°C. Kompozycja ma bardzo dobrą przyczepność do wilgotnego betonu i może być stosowana do naprawy pęknięć elementów betonowych.

Przykład V. Do 1 kg żywicy Epidian 5 dodaje się 0,2 kg eteru fenylowoglicydylowego, 0,15 kg ftalanu dwubutylowego i 0,6 kg utwardzacza jak w przykładzie I. Kompozycja ma w temperaturze 25°C lepkość 3000 mPa.s i czas żelowania 60 minut w temperaturze 25°C.

Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji po utwardzeniu wynosi 49 MPa. Kompozycja wykazuje dobrą przyczepność do stali i betonu i może mieć zastosowanie do izolacji odciągów stalowych w budownictwie.

Przykład VI. Do 1 kg mieszaniny żywicy epoksydowej Epidian 5 o liczbie epoksydowej 0,50 i anilinowej żywicy epoksydowej Epazon o liczbie epoksydowej 0,80 w stosunku wagowym 1:1 dodaje się 0,9 kg adduktu epoksydowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego z produktem kondensacji aniliny, formaliny oraz mieszaniny krezoli i ksylenoli zawierającego 7% kwasu salicylowego w stosunku wagowym 40:100. Addukt ma liczbę aminową 290.

Lepkość kompozycji wynosi 6000 mPa.s w temperaturze 25°C, a jej czas żelowania w temperaturze pokojowej 2,5 godziny. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji utwardzanej w ciągu 7 dni

6

wynosi 54,9 MPa. Udarność kompozycji wynosi 18 kJ/m². Kompozycję stosuje się do pokrywania wilgotnego betonu i zalewania pęknięć elementów betonowych.

Przykład VII. Do 1 kg żywicy Epidian 5 dodaje się 0,7 kg utwardzacza jak w przykładzie VI. Czas żelowania kompozycji w temperaturze pokojowej wynosi 2 godziny. Kompozycja po 7 dniach utwardzania w temperaturze pokojowej ma następujące własności:

Wytrzymałość na zginanie	73,6 MPa
Wytrzymałość na ściskanie	117,7 MPa
Wytrzymałość na rozciąganie	69 MPa
Udarność według Charpy'ego	15 kJ/m ²
Twardość według Brinella	2,8 MPa
Przyczepność do mokrego betonu	2,94 MPa

Nasiąkliwość po 3 miesiącach:

w 30-procentowym NaOH	0,24%
w stężonym HCl	2,23%
w 20-procentowym H ₂ SO ₄	0,98%
w 20-procentowym CH ₃ COOH	0,93%
w 10-procentowym HNO ₃	1,13%

Przykład VIII. Do 1 kg żywicy Epidian 5 o lepkości 25000 mPa.s w temperaturze 25°C dodaje się 0,6 kg utwardzacza jak w przykładzie I oraz 0,2 kg epoksydowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego o liczbie epoksydowej 0,26 i 0,04 kg kwasu salicylowego.

Kompozycja ma lepkość 3000 mPa.s w temperaturze 25°C, a jej czas żelowania w temperaturze pokojowej wynosi 60 minut. Udarność wg. Charpy'ego kompozycji po 7 dniach utwardzania w temperaturze pokojowej wynosi 19 kJ/m².

Przykład IX. Do 1 kg żywicy Epidian 5 o lepkości 25000 mPa.s w temperaturze 25°C dodaje się 0,55 kg utwardzacza jak w przykładzie I oraz 0,1 kg Plastolu 11 o liczbie epoksydowej 0,315 i 0,03 kg kwasu mlekowego. Kompozycja ma lepkość 8000 mPa.s w temperaturze 25°C, a jej czas żelowania w temperaturze pokojowej wynosi 40 minut.

Udarność wg. Charpy'ego kompozycji po 7 dniach utwardzania w temperaturze pokojowej wynosi 16 kJ/m², zaś po 2 godzinach utwardzania w temperaturze pokojowej i 2 godzinach utwardzania w temperaturze 80°C wynosi 18 kJ/m².

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowych utwardzalnych w szerokim zakresie temperatur od 0 do 100°C i o dużej odporności chemicznej z żywic epoksydowych i utwardzaczy, **znamienny tym**, że jako utwardzacze stosuje się małowcząsteczkowe produkty kondensacji aniliny lub toluidyn albo ich mieszanin z formaldehydem oraz krezolami, ksylenolami lub nonylofenolem albo ich mieszaninami w ilości od 10 do 110 części wagowych utwardzacza na 100 części wagowych żywicy epoksydowej, przy czym utwardzacze otrzymane są w temperaturze od 70 do 100°C w obecności kwasu mlekowego, kwasu glikolowego, kwasu tioglikolowego oraz kwasu salicylowego w ilościach od 1 do 12% wagowych w stosunku do produktu kondensacji, a jako przyspieszacze u-

7

tworzenia kompozycji stosuje się kwas mlekowy, kwas glikolowy, kwas tioglikolowy i kwas salicylowy w ilości od 1 do 20% wagowych w stosunku do utwardzacza.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki uelastyczniające i rozcieńczalniki dodaje się epoksydowane estry kwasów tłuszczowych w ilości od 5 do 60% wagowych, w stosunku do ciężaru utwardzacza.

3. Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowych utwardzalnych w szerokim zakresie temperatur od 0 do 100°C i o dużej odporności chemicznej, z żywic epoksydowych i utwardzaczy, **znamienny tym**, że jako utwardzacze stosuje się addukty związków zawierających grupy epoksydowe z małowartościowymi produktami kondensacji aniliny lub toluidyn albo ich mieszanin z formaldehydem oraz krezolami, ksylenolami, nonylofenolem lub ich mieszaniną także z dodatkiem fenolu

8

lub chlorofenoli albo ich mieszanin w ilości od 15 do 150 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej, przy czym produkty kondensacji otrzymane są w temperaturze od 70 do 100°C w obecności kwasu mlekowego, kwasu salicylowego, kwasu glikolowego oraz kwasu tioglikolowego w ilościach od 1 do 12% wagowych w stosunku do produktu kondensacji, a jako przyspieszacze utwardzania stosuje się kwas mlekowy, kwas salicylowy, kwas glikolowy i kwas tioglikolowy w ilości od 1 do 20% wagowych w stosunku do utwardzacza.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako związki zawierające grupy epoksydowe stosuje się epoksydowane estry kwasów tłuszczowych, najkorzystniej epoksydowane estry metylowe kwasów tłuszczowych, w ilości od 5 do 150 części wagowych na 100 części wagowych małowartościowych produktów kondensacji.