

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2001 - 4355**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLÁŠTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.12.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.12.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10060314**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.07.2002**  
(Věstník č. 7/2002)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 L 63/00**

(71) Přihlašovatel:

**BAKELITE AG, Iserlohn-Letmathe, DE;**

(72) Původce:

Schrötz Markus Dr., Oberhausen, DE;

Fulgraff Martin, Herne, DE;

Martischewski Peter, Moers, DE;

Schillgalles Jürgen Dr., Moers, DE;

Herzog Rolf Dr., Bottrop, DE;

(74) Zástupce:

**Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Směsi obsahující epoxidové sloučeniny a jejich použití**

(57) Anotace:

Směsi obsahující a) 5 až 50 % hmotn. epoxidové pryskyřice s alespoň dvěma epoxidovými skupinami v molekule, b) 1 až 25 % hmotn. reaktivního ředidla obsahujícího epoxidové skupiny, c) 1 až 25 % hmotn. epoxy-aminového aduktu s koncovými aminovými skupinami, d) 1 až 20 % hmotn. modifikačních prostředků a e) 0 až 80 % hmotn. plniv a přísad., přičemž epoxy-aminový adukt je izolovaným aduktem z jednoho molu aminu a jednoho až dvou ekvivalentů jedné nebo několika epoxidových sloučenin s až dvěma epoxidovými skupinami v molekule, a že modifikační prostředek je xylen-formaldehydová pryskyřice nebo směs xylen-formaldehydové pryskyřice s až 60 % hmotn. dalšího známého modifikačního prostředku. tyto směsi se s výhodou používají k výrobě dekorativních povrchů.

CZ 2001 - 4355 A3



JUDr. MILOŠ VŠETECNA  
advokát  
120 00 PRAHA 2, HÉKova 2

## Směsi obsahující epoxidové sloučeniny a jejich použití

### Oblast techniky

Vynález se týká nových, za studena tvrditelných směsí z epoxidových sloučenin, tužidel, přísad a případně dalších pomocných látek a plniv, které mají nízký potenciál dráždivosti, neobsahují rozpouštědla a jsou samonivelační a ve vytvrzeném stavu jsou stálobarevné a mají opticky a pohmatově dokonalý povrch.

### Dosavadní stav techniky

Na základě své vysoké mechanické pevnosti a dobré chemické odolnosti nacházejí epoxidové pryskyřice často uplatnění jako pojiva do materiálů pro tvorbu povlaků. U odpovídajících za studena vytvrzujících systémů je výhodné aminické vytvrzování, obzvláště vytvrzování adukty s koncovými aminovými skupinami z epoxidových sloučenin a aminů. Tyto adukční tužidla obsahují z důvodů aplikace vedle rozdílných rozpouštědel jako je příkladně benzylalkohol ještě modifikační prostředky a urychlovače.

Povrchy odpovídajících vytvrzených směsí jsou sice uzavřené a tvrdé, neodpovídají ale ve všech ohledech požadavkům, které jsou kladeny na dekorativní povrchy. Podmíněně z charakteru výroby obsahují adukty volné monomerní aminy, které během procesu vytvrzování migrují na povrch, tam se separují a tím vyvolávají vady. Dále mohou aminy migrované na povrch reagovat s vlhkostí a s oxidem uhličitým ze vzduchu za tvorby karbamátů a karbonátů, které rovněž ne-



gativně ovlivňují optickou a haptickou kvalitu povrchů. Kromě toho volné aminy dráždí nebo leptají kůži.

Proto je úkolem vynálezu dát k dispozici za studena tvrditelné směsi, které jako pojivo obsahují epoxidové sloučeniny a tužidlo a které tak ve vytvrzeném stavu vykazují pro epoxidové pryskyřice charakteristickou dobrou chemickou odolnost a vysokou mechanickou pevnost, které nedráždí kůži a neobsahují rozpouštědla, jejichž viskozita je ale tak nízká, že se mohou při teplotě místnosti pohodlně zpracovávat a že jsou samonivelační a ve vytvrzeném stavu mají opticky i hapticky dokonaleé povrchy.

#### Podstata vynálezu

Bylo zjištěno, že směsi obsahující

- a) 5 - 50 % hmotnostních epoxidové pryskyřice se nejméně dvěma epoxidovými skupinami v molekule,
- b) 1 - 25 % hmotnostních reaktivního ředidla obsahujícího epoxidové skupiny,
- c) 1 - 25 % hmotnostních epoxy-aminového aduktu s koncovými aminovými skupinami,
- d) 1 - 20 % hmotnostních modifikačních prostředků a
- e) 0 - 80 % hmotnostních plniv a přísad,

přičemž epoxy-aminový adukt je izolovaným aduktem z jednoho molu aminu a jednoho až dvou ekvivalentů jedné nebo několika epoxidových sloučenin s až dvěma epoxidovými skupinami v mo-

lekule a že modifikační prostředek je xylen-formaldehydová pryskyřice nebo směs xylen-formaldehydové pryskyřice s až 60 % hmotnostními dalšího, známého modifikačního prostředku, řeší tento problém.

Podstatného zlepšení kvality povrchu epoxidových pryskyřic vytvrzených epoxy-aminovými adukty s koncovými aminovými skupinami se dosáhne, jestliže se jako epoxy-aminový adukt použije izolovaný adukt z jednoho molu aminu s 1 až 2 ekvivalenty epoxidové sloučeniny s až dvěma epoxidovými skupinami v molekule. Adukty tohoto druhu jsou téměř bez zápachu a nedráždí kůži. S epoxidovými sloučeninami se snášejí podstatně lépe než monomerní aminy. Tak tedy nemigrují na povrch odpovídajících směsí a nevznikají tím vady jejich vylučováním, vykvétáním nebo tvorbou karbamatů. Vytvrzené produkty jsou sice snadno vybarvitelné ale také barevně stálé, to znamená že prakticky nedochází k dalšímu žloutnutí.

Izolované adukty tohoto druhu s koncovými aminovými skupinami z jednoho molu aminu s 1 až 2 ekvivalenty jedné nebo několika epoxidových sloučenin, v dalším textu označované jako "izolované adukty", jsou známé z jedné starší přihlášky přihlašovatelky (německý spis 100 13 735.0). Vyrábějí se známou reakcí destilovatelných mono-, di a/nebo polyaminů s epoxidovými sloučeninami, přičemž aminy se použijí nejméně v 10 %-ním molárním přebytku, vztaženo na epoxidové skupiny použité epoxidové sloučeniny, a následným destilativním oddělením přebytečných aminů. Přebytek aminů může být z chemického hlediska neomezený. Protože se ale přebytečné aminy musí opět oddestilovat, doporučuje se z hospodárných důvodů přebytek omezit. Obecně se proto použijí aminy s 10 až 100 %-ním molárním přebytkem,

vztaženo na epoxidové skupiny použité epoxidové sloučeniny. Tím se dosáhne toho, že se získají pouze adukty s koncovými aminovými skupinami.

Jako aminy se mohou použít jak primární monoaminy, jako je příkladně butylamin, cyklohexylamin, anilin nebo benzylamin tak i alifatické, aralifatické, cykloalifatické, aromatické nebo di- a/nebo polyaminy, pokud se mohou destilovat aniž by docházelo k rozkladu a pokud obsahují nejméně jednu aminoskupinu, nebo při použití sekundárních aminů, nejméně dvě sekundární aminoskupiny, aby bylo zaručeno, že požadovaný adukt obsahuje nejméně jednu volnou primární nebo sekundární aminoskupinu v molekule.

S výhodou se použijí alifatické di- a/nebo polyaminy. Příklady jsou : ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin, trimethylhexandiamin, methylpentandiamin, pentaethylenhexamin, 1,2-diaminopropan, 1,2-, 1,3- a 1,4-diaminobutan, 3-(2-aminoethyl)-aminopropylamin, N,N -bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, 1,2-diaminocyklohexan, 1,3-diaminocyklohexan, 1,4-diaminocyklohexan, N-aminoethylpiperazin, N-aminopropylpiperazin, N-aminobutylpiperazin, fenylendiaminy, xylylendiaminy a isoforondiamin nebo směsi těchto aminů.

Jako epoxidové komponenty se mohou použít samostatně nebo ve vzájemné směsi všechny sloučeniny, které jsou při teplotě místnosti plynné nebo kapalné a které obsahují v molekule nejméně jednu oxiranovou skupinu. Protože se adukty používají v bezrozpouštědlových směsích, které jsou zpracovatelné a samonivelační při teplotě okolí, jsou výhodné adukty s pokud možno nízkou viskozitou. Tím jsou také jako epoxidové komponenty zvýhodněny nízkomolekulární alifatické,

aralifatické, cykloalifatické, aromatické sloučeniny případně sloučeniny obsahující heteroatomy, které obsahují až dvě oxiranové skupiny.

Příklady jsou butyl-, hexyl-, fenyl-, butylfenyl-, nonylfenol-, kresylglycidylether, resorcindiglycidylether, glycidylestery karboxylových kyselin se 2 až 20 uhlíkovými atomy a rovněž ethylen-, propylen- nebo butylenoxid.

Výroba aduktů se provádí vzájemnou reakcí reaktandů (případně za tlaku) při teplotách v rozmezí 20 až 140 °C, s výhodou v rozmezí 50 až 90 °C a udržováním reakční směsi po dobu asi 1 až 5 hodin při teplotě v tomto rozmezí. Následně se provádí destilační odstranění nezreagovaných aminů, s výhodou za vakua.

Množství aduktu použité ve směsích podle vynálezu musí být stanoveno tak, aby vodíkové atomy vnesené na aminových skupinách - pokud již směs neobsahuje další tužidla epoxidových pryskyřic - byly ekvimolekulární k součtu epoxidových skupin použité pryskyřice a reaktivního ředidla. Obecně je toto množství v rozmezí 1 až 25 % hmotnostních, vztaženo na veškerou směs.

Xylen-formaldehydové pryskyřice, použité jako modifikační prostředek jsou nízkomolekulární, nízkoviskozní ale netěkavé produkty vyrobené kysele katalyzovanou kondenzací z xylenů a formaldehydu. Jsou známé příkladně z Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. vydání, svazek 12, strana 542 nebo Houben-Veyl, Methoden der organischen Chemie, svazek E20, díl 3, strany 1796 až 1798 a jsou k dostání na trhu.

Rovněž je známé použití těchto pryskyřic jako extenderů pro směsi epoxidová pryskyřice - tužidlo, aby se tak snížila viskozita těchto směsí. Tyto pryskyřice však mají nevýhodu, že mechanické hodnoty již vytvrzených formulací epoxidových pryskyřic, do kterých se použily, se drasticky snižují. Jejich použití ve směsích podle vynálezu však oproti tomu přináší dva překvapivé výsledky :  
Mechanická pevnost vytvrzených směsí, obzvláště rázová houževnatost a E-modul jsou vynikající. Směsi mají oproti konvenčně vytvrzeným epoxidovým pryskyřicím vyšší elasticitu při vysoké konečné pevnosti a proto nabízejí dlouhou životnost.

Jak optické tak i haptické kvality povrchů vytvrzených směsí jsou podstatně zlepšené : na rozdíl od obvyklých, žloutnoucích a mastně lesklých povrchů epoxidových pryskyřic mají povrchy podle vynálezu barevně stabilní, zářivý lesk, plně se uplatní prosvětlené pigmenty a barvicí plniva, obzvláště barevné sklo nebo křemen a povrchy vyvolávají pocit hladkosti, nelepivosti a pevnosti.

Dále bylo objeveno, že je možné nahradit až 60 % xylen-formaldehydové pryskyřice použité jako modifikační prostředek jiným známým modifikačním prostředkem, aniž by došlo k vymizení výše uvedených dobrých vlastností pojiva. Tak je obzvláště možné použité xylen-formaldehydové pryskyřice smísit s až 60 % celkového množství modifikačního prostředku s mono- nebo s dialkylnaftaleny, obzvláště s diisopropylnaftalénem, aniž by došlo ke zhoršení vlastností povrchu výsledné směsi, ačkoliv při výhradním použití mono- nebo dialkylnaftalenu jako modifikačních prostředků směsí epoxidových pryskyřic vznikají silně narušené povrchy.

Epoxidové pryskyřice a modifikační prostředky jsou vzájemně mísitelné v libovolném poměru. Přesto se však modifikační prostředky používají podle požadované viskozity směsi pouze v množství 1 až 20 % hmotnostních, vztaženo na veškerou směs.

Do směsí podle vynálezu se mohou použít všechny známé polyfunkční epoxidové sloučeniny, které obsahují v molekule nejméně dvě epoxidové skupiny. Výhodnými epoxidovými pryskyřicemi jsou polyfenol-glycidylethery, kapalné za teploty místnosti, příkladně reakční produkty epichlorhydrinu a bisfenolu A nebo bisfenolu B. Epoxidové pryskyřice takového druhu mají epoxidový ekvivalent 160 - >700. Pryskyřice se mohou použít samostatně nebo ve směsích.

Epoxidová pryskyřice v podstatě určuje mechanické vlastnosti vytvrzené směsi. Proto jsou také hlavní komponentou pojivového systému a používají se v množství 5 až 50 % hmotnostních, vztaženo na veškerou směs.

Ke snížení viskozity se ke směsím přidávají známá reaktivní ředidla obsahující epoxidové skupiny nebo směsi těchto reaktivních ředidel. Jsou to nepryskyřičné, kapalné monomerní sloučeniny, které mají v molekule nejméně jednu 1,2-epoxidovou skupinu. Taková reaktivní ředidla jsou známá příkladně z Lee and Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, 1967, strany 13-9 až 13-16. Protože ředidla s pouze jednou epoxidovou skupinou zhoršují mechanické vlastnosti konečného produktu, s výhodou se použijí reaktivní ředidla se dvěma epoxidovými skupinami v molekule. Příklady jsou butadien-, dimethylpentadien-, limonen-, divinylbenzen- nebo vinylcyklohexen-dioxidy, diglycidylether a rovněž diglycidylethery alifatických, aralifatic-

kých, cykloalifatických nebo aromatických diolů nebo aminů, obzvláště diglycidylethery butandiolu, hexandiolu, diethylenglykolu, resorcinu nebo anilinu.

Množství použitých reaktivních ředidel je v rozmezí 1 až 25 % hmotnostních, vztaženo na veškerou směs.

Směs epoxidové pryskyřice, reaktivního ředidla, tužidla a modifikačního prostředku se jako taková může přímo použít. Zpravidla se k ní ale ještě přidává až 80 % hmotnostních, vztaženo na veškerou směs, plniv a přísad. Jako plniva slouží na jedné straně znáá zpevňující plniva, jako je příkladně křída, silikáty, oxid křemičitý, síran barnatý, litopon nebo sirník zinečnatý, ale také pigmentující nebo opticky účinná plniva jako příkladně kovové prášky, šupinky slídy, oxid zirkonu, oxid hafnia nebo oxid titaničitý. Pro výrobu dekortativních povrchů se ale s výhodou použijí plniva jako barevné sklo a křemen, zbarvené produkty na bázi silikátů s průměrnou velikostí zrna v rozmezí 0,2 až 1,5 mm, a rovněž zirkonový písek.

Přísady, které se případně mohou použít ve směsích podle vynálezu, jsou dodatečné tužící komponenty nebo přísady pro tužící prostředky, jako známé urychlovače vytvrzování nebo zpoždovače vytvrzování a rovněž pigmenty, prostředky pro zlepšení rozlivu, odpěňovací činidla nebo prostředky pro odvětrání. Obzvláště se jako přísady pro vytvrzování aminických, za studena vytvrzujících systémů epoxidových pryskyřic použijí známé urychlovače jako jsou příkladně uhlovodíkové pryskyřice, fenoly, terc. aminy, organické kyseliny, novolaky obsahující OH-skupiny, a další fenolické sloučeniny obsahující OH-skupiny.

K výrobě směsí podle vynálezu se předem připraví dvě komponenty smísením jednotlivých součástí. Jedna komponenta obsahuje epoxidovou pryskyřici, reaktivní ředidlo obsahující epoxidové skupiny, případně modifikační prostředky a rovněž plniva a přídavné látky, v žádném případě ale tužící součást směsi. Druhá komponenta obsahuje izolovaný epoxy-aminový adukt a modifikační prostředek a rovněž plniva a přídavné látky. Rozdělení modifikačního prostředku a a rovněž plniv a přídavných látek se provádí zejména s ohledem na to, aby obě komponenty měly podobnou viskozitu v rozmezí 1.000 až 10.000 mPas při teplotě zpracování.

Obě složky se skladují odděleně a směs podle vynálezu se vyrobí krátce před použitím smícháním obou komponent. Přitom se směšovaná množství obou komponent volí tak, aby množství tužidla stechiometricky odpovídalo množství použitých epoxidových skupin.

Po smíchání obou komponent má směs podle nastavení ještě dobu zpracovatelnosti 0,25 až 2 hodiny a vytvrzuje potom při teplotě místnosti v průběhu jednoho dne na hmotu schopnou zatížení. To má význam obzvláště tehdy, jestliže se požaduje vícevrstvá stavba povrchu a obzvláště, jestli se jako předúprava podkladu použije to stejné pojivo bez plniva jako čirý primer. Ke konečnému vytvrzení dochází v průběhu 7 až 28 dní.

Na základě svých vlastností jsou směsi podle vynálezu vhodné výhodně k výrobě dekorativních povrchů, obzvláště dekorativních podlahových krytin a povlaků v koupelnách a sprchovacích koutech. Nabízejí se rovněž pro ruční laminování tvarových dílů nebo k výrobě vícevrstevných materiálů, u kterých se požaduje povrch odpovídající estetickým požá-



davkům na optiku a haptiku. Takovými výrobky je příkladně sportovní zboží.

Aplikace směsí podle vynálezu se může provádět obvyklými způsoby, tedy pomocí natírání, raklí, špachtlí, válčováním nebo stříkáním. Podle volby způsobu aplikace je podle okolností potřebné upravit viskozitu, čehož se může snadno dosáhnout změnou množství jednotlivých součástí směsi.

#### Příklady provedení vynálezu

Použité díly jsou hmotnostní díly.

#### P ř í k l a d 1

K 1,5 mol triethylentetraminu (TETA) se při teplotě 80 °C přikape v průběhu 2 hodin 1 ekvivalent fenylglycidyletheru. Při této teplotě se nechá po dobu 1 hodiny doreagovat, tlak se potom sníží na 5 kPa a teplota se zvýší až do dosažení vnitřní teploty 250 °C. Přitom oddestiluje 0,5 mol TETA. Po ochlazení se získá izolovaný adukt jako světle žlutá kapalina s viskozitou při teplotě 25 °C 10 200 mPas.

#### P ř í k l a d 2

60 dílů aduktu z příkladu 1 se smísí se 40 díly xylen-formaldehydové pryskyřice o molekulové hmotnosti 270, viskozitě při teplotě 25 °C 50 mPas a hodnotě  $T_g$  -71 °C (Nikanol<sup>R</sup> Y 51). Získá se formulace tužidla s viskozitou při teplotě 25 °C 1 900 mPas.

50 dílů této formulace tužidla se smísí se 100 díly směsi z 80 dílů epoxidové pryskyřice (diglycidylether na

bázi bisfenolu A a F s epoxyekvivalentem 173 (Rütapox<sup>R</sup> 0166/4000) a 20 dílů hexandioldiglycidyletheru. Směs má při teplotě místnosti dobu zpracovatelnosti 75 minut. Při teplotě místnosti je po 1 dni vytvrzena. Hodnota  $T_g$  činí 41 °C. Vytvrzený produkt má dokonalý, zářivě lesklý povrch a slabě nažloutlou barvu. Také po několikadenním ozařování UV s povětrnostními vlivy se barva změní jen nepatrně a kvalita povrchu vůbec.

### P ř í k l a d 3 (srovnávací příklad)

60 dílů aduktu z příkladu 1 se smísí se 40 díly benzylalkoholu. Získá se formulace tužidla s viskozitou při teplotě 25 °C 550 mPas.

60 dílů této formulace tužidla se smísí se 100 díly směsí z 80 dílů epoxidové pryskyřice (diglycidylether na bázi bisfenolu A a F s epoxyekvivalentem 173 (Rütapox<sup>R</sup> 0166/4000) a 20 dílů hexandioldiglycidyletheru. Směs má při teplotě místnosti dobu zpracovatelnosti 35 minut. Při teplotě místnosti je po 1 dni vytvrzena. Hodnota  $T_g$  činí 39 °C. Vytvrzený produkt má matovaný, neuspořádaný, lehce drsný povrch a slabě nažloutlou barvu. Po několikadenním ozařování UV s povětrnostními vlivy se barva změní málo, ale silněji než v příkladu 2. Povrch vykazuje zvýšené množství nepravidelností a nerovných rozlivů.



UDr. Miloš VOJTEČKA  
advokát  
120 00 PRAHA 2, Hájkova 2

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

### 1. Směsi obsahující

- a) 5 - 50 % hmotnostních epoxidové pryskyřice se nejméně dvěma epoxidovými skupinami v molekule,
- b) 1 - 25 % hmotnostních reaktivního ředidla obsahujícího epoxidové skupiny,
- c) 1 - 25 % hmotnostních epoxy-aminového aduktu s koncovými aminovými skupinami,
- d) 1 - 20 % hmotnostních modifikačních prostředků a
- e) 0 - 80 % hmotnostních plniv a přísad,

v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že epoxy-aminový adukt je izolovaným aduktem z jednoho molu aminu a jednoho až dvou ekvivalentů jedné nebo několika epoxidových sloučenin s až dvěma epoxidovými skupinami v molekule a že modifikační prostředek je xylen-formaldehydová pryskyřice nebo směs xylen-formaldehydové pryskyřice s až 60 % hmotnostními dalšího, známého modifikačního prostředku.

### 2. Směsi podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že epoxy-aminový adukt je adukt z jednoho molu jednoho nebo několika alifatických polyaminů a jednoho až dvou ekvivalentů jedné nebo několika epoxidových sloučenin s až dvěma epoxidovými skupinami v molekule.

### 3. Směsi podle některého z nároků 1 nebo 2,

v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že jako přídavné látky obsahují k vytvrzení aminicky za studena vytvrzovaných systémů epoxidových pryskyřic známé urychlovače.

4. Směsi podle jednoho nebo několika z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že jako plnivo obsahují barevné sklo nebo křemen.
5. Směsi podle jednoho nebo několika z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že jako plnivo obsahují zirkonový písek.
6. Použití směsí podle jednoho nebo několika nároků 1 až 5 k výrobě dekorativních povrchů.
7. Použití směsí podle jednoho nebo několika nároků 1 až 5 k výrobě dekorativních podlahových krytin.
8. Použití směsí podle jednoho nebo několika nároků 1 až 5 k výrobě povlaků v koupelnách a ve sprchových koutech.
9. Použití směsí podle jednoho nebo několika nároků 1 až 5 k ručnímu laminování tvarových dílů.
10. Použití směsí podle jednoho nebo několika nároků 1 až 5 k výrobě vrstvených materiálů s opticky a hapticky estetickým povrchem.
11. Dekorativní povrchy, vyrobené ze směsí podle jednoho nebo několika nároků 1 až 5.