



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 201 794

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 09 78
(21) PV 6181-78

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 L 63/00
C 08 L 33/06

(40) Zveřejněno 31 03 80
(45) Vydáno 30 04 83

(75)
Autor vynálezu DVOŘÁK ADOLF ing., SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., PARDUBICE,
AMBROŽ VLADIMÍR, LIBEREC

(54) Epoxidové kompozice

1

Vynález se týká epoxidových kompozic použitelných především jako tmely a rozlívové hmoty s vysokou adhezí ke kovovým podkladům.

Epoxidové tmely nebo rozlívové hmoty se v běžné praxi nanášejí na kovové i nekovové podklady. Jejich pojivem bývají obvykle epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 300 až 500. K vytvrzování se používají polyaminové sloučeniny, zejména alifatické, cykloalifatické a aromatickoalifatické polyaminy a jejich deriváty, jako jsou např. aminoamidy, různé aminoadukty apod. Jejich typ má výrazný vliv na řadu vlastností vytvrzených kompozic. Např. alifatické polyaminy vytvářejí hmoty velmi křehké, aminoamidy naopak hmoty s vysokou poddajností. Velmi důležitou a požadovanou vlastností těchto kompozic je dobrá adheze k podkladům, která je ve značné míře ovlivňována hlavně čistotou a vlhkostí podkladu, množstvím a typem plniv či pigmentů. Při aplikacích se klade velký důraz také na odolnost vytvrzených kompozic proti vodě, vodným roztokům chemikálií a na odolnost proti zvýšeným teplotám.

Používaná tvrdidla na bázi aromatických polyaminů obsahují obvykle jednomocné fenoly a jejich deriváty, které podstatně zvyšují reaktivitu kompozic při vytvrzování. Mají však nevýhodu v tom, že při teplotě nad 80 °C se fenoly z kompozic uvolňují a tím zhoršují vlastnosti vytvrzených hmot. Pokud se ale použijí adukty polyaminů s aldehydy a fenoly, je při zvýšených teplotách stabilita kompozic mnohem vyšší.

Mechanické vlastnosti epoxidových kompozic lze do jisté míry modifikovat přidávkou vhodných plastifikátorů, např. esterů kyseliny ftalové, adipové, maleinové, fumarové apod. Jedná se převážně o plastifikátory, které se v těchto kompozicích chemicky nezabudují a proto mají tendenci k synerezi, především při stárnutí za zvýšených teplot, což má obvykle nepříznivý vliv na adhezi i na chemickou odolnost kompozic.

Vlastnosti vytvrzených hmot i aplikační vlastnosti kompozic dosud nevytvrzených příznivě ovlivňují i plniva (K.Weigel: Epoxyharzlacke. Wissenschaft. Verlag, Stuttgart 1965). Optimální poměry zejména mezi objemem pojiva (včetně tvrdidla) a obsahem plniva lze vypočítat na principu objemových formulací pro jednotlivé typy hmot.

Pro aplikaci epoxidových kompozic formou tmelů a rozlivových hmot se přidávají plniva nejrozličnějších typů, anorganická i organická (W.Schütze: Kunstharz-Estrich. Bauverlag GmbH., Wiesbaden u. Berlin 1976). Z anorganických přichází v úvahu nejčastěji práškový živec, těživec a břidlice, porcelánová moučka, kaolin, grafit, práškové kovy, často zmagnetizované (US pat. č. 3 474 073), mletý křemen, korund, sklo aj., jako plniva organického původu se uplatňují hlavně práškový polyethylen, polypropylen a polyvinylchlorid a mleté odpady z výroby nebo zpracování makromolekulárních látek.

Na aplikační vlastnosti tmelů a rozlivových hmot, zejména na tvorbu aplikované vrstvy, má značný vliv jejich konzistence. Např. při nízké konzistenci mohou těžká plniva klesat k podkladu, čímž se vytváří nehomogenní vrstva. Tento jev je někdy s výhodou používán na vodorovných plochách (např. při aplikaci licích podlahovin), avšak je nežádoucí při nanášení kompozic na plochy šikmé nebo kolmé (Brit. Plastics, 40, 1967, č.5, str. 110).

Je-li jako plniva použito navíc práškového železa, mají kompozice řadu nevýhod. Např. kyselá aditiva reagují se železem za tvorby sloučenin, které zhoršují skladovatelnost výrobku a vlastnosti vytvrzených hmot, při styku vytvrzených kompozic s vodou, vodnými roztoky nebo se vzdušnou vlhkostí dochází ke korozi železného prášku, přičemž korozní produkty vlivem zvětšeného objemu zhoršují původní dobré vlastnosti vytvrzené hmoty apod.

Uvedené obtíže řeší předložený vynález, jehož předmětem jsou epoxidové kompozice na bázi nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, nasycených nebo nenasycených polyesterů, akrylových monomerů, plniv, pigmentů a případně stabilizátorů, vytvrzované adukty alkylfenolů s aldehydy a alifatickými polyaminy a použitelné zejména jako tmely a rozlivové hmoty s vysokou adhezí ke kovovým podkladům. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tyto kompozice obsahují jednak pojivo sestávající ze 30 až 60 hmot. dílů epoxidové pryskyřice převážně dianového typu o molekulové hmotnosti 300 až 500, 0,5 až 20 hmot. dílů alkylesterů kyseliny akrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 4 až 8, případně obsahujících do 10 hmot. % volné kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, 1 až 20 hmot. dílů polyesterů o číselu kyselosti 15 až 60 mg KOH/g, na bázi kondenzačních produktů glykolů s kyselinou adipovou a popřípadě maleinovou či jejím anhydridem, 20 až 55 hmot. dílů aduktu kresolu a/nebo nonylfenolu s formaldehydem a polyalkylenpolyaminy a případně až 2 hmot. dílů chinonů, a/nebo hydrochinonu, a jednak prášková a látková plniva a/nebo pigmenty v množství 60 až 150 hmot. %, vztaženo na hmotnost pojiva. Obsah plniv látkového tvaru o maximální

délce částic 40 μm , s výhodou 5 až 20 μm , a případně práškových plniv na bázi železa nebo jeho sloučenin je 10 až 55 % objemové koncentrace pigmentů a plniv. Kompozice obsahují jako plnivo s výhodou práškový živec, práškový polyethylen, porcelánový prach, koloidní kysličník křemičitý a práškové kovy. Plniva na bázi korodujících kovů je výhodné předem povrchově upravit proti korozi, nejlépe fosfatizací, chromováním nebo působením roztoku kyseliny galové a/nebo tanínu, a práškové železo či jeho kysličníky zmagnetizovat. Jako plnivo listkového tvaru se používá grafit, slída, kaolinit, hliníkový prach nebo skleněné mikrovložky.

Nejvhodnější epoxidové pryskyřice pro přípravu kompozic podle vynálezu jsou nízkomolekulární dianové pryskyřice nebo jejich směsi s menším množstvím epoxidových pryskyřic jiného typu, a to s jednou nebo dvěma epoxidovými skupinami v molekule. Epoxidové pryskyřice se dvěma epoxidovými skupinami mají mít molekulovou hmotnost v rozmezí 300 až 500. Mohou to být zejména základní pryskyřice o molekulové hmotnosti 370 až 450 a epoxidovém ekvivalentu 0,50 až 0,53/100 g nebo směsi či reakční produkty těchto pryskyřic s glycidylethery, které mají epoxidový ekvivalent 0,50 až 0,58/100 g, anebo i směsi uvedených základních pryskyřic s typy středněmolekulárními o epoxidovém ekvivalentu 0,19 až 0,38/100 g.

Používaná polyaminová tvrdidla jsou reakčními produkty kresolu a/nebo nonylfenolu s polyalkylenpolyaminy a formaldehydem v mol. poměrech 1:0,5 až 1,1:0,9 až 1,1. Použité polyaminy obsahují alespoň dvě primární aminoskupiny a 2 až 4 ethylenové a/nebo propylenové skupiny (nejvhodnější je diethylenetriamin), kresol je technický produkt tvořený směsí ortho-, meta- a paraderivátů, nejlépe s převažujícím podílem o-kresolu. Pro úpravu reaktivity a konzistence lze tuto směs modifikovat přidávkou 0,5 až 1,0 hmot. % kyseliny akrylové stabilizované proti polymeraci 0,01 až 100 % hmot. chinonu a/nebo hydrochinonu, vztaženo na obsah kyseliny akrylové. Tvrdidlo lze připravit např. podle čs. AO č. 191 121 bez použití styrenu jako reaktivního rozpouštědla.

Jako aditiva pro úpravu rheologických vlastností kompozic, jejich reaktivity, průběhu dotvrzování při zvýšených teplotách nebo i fyzikálních vlastností vytvrzené kompozice, především adheze, přicházejí v úvahu alkylestery kyseliny akrylové s počtem uhlíkových atomů v akrylové skupině 4 až 8, hlavně butyl- a 2-ethylhexylakrylát, a nasycené nebo nenasyčené polyesteru na bázi kyseliny adipové, např. reakční produkt polyesterifikace kyseliny adipové glykolem a případně butylalkoholem, nebo kyseliny adipové a maleinanhydridu glykolem, o číslu kyselosti 15 až 60 mg KOH/g. Tato aditiva mohou být předem obsažena jak v polyaminovém tvrdidle, tak v epoxidové pryskyřici a jejich množství má vliv hlavně na rheologické vlastnosti a na reaktivitu kompozice.

Konzistence a aplikační vlastnosti kompozic podle vynálezu jsou rovněž závislé na objemovém poměru pojiva a plniv (včetně pigmentů), na morfologii plniv, popřípadě na magnetických vlastnostech kovových prášků nebo kysličníku železa. Při nízkém objemovém plnění se získají kompozice s výborným rozlivem, při vysokém plnění kompozice thixotropní až nerozlévatelné. Thixotropie je možno zde dosáhnout dvojím způsobem, a to buď přidávkou běžně známých thixotropních aditiv, např. koloidního kysličníku křemičitého, asbestu, slídy

apod., nebo použitím zmagnetizovaných kovových prášků nebo jejich směsí s kysličníky železa (zejména Fe_2O_3 - gama forma), přičemž magnetizace může být provedena před nebo až po dispergaci těchto prášků v kompozici. Výhodou zmagnetizovaných plniv je podstatně snížená prašnost při přípravě kompozic a v níževiskozních směsích schopnost tvorby struktury, která zvyšuje thixotropii a umožňuje na magnetizovatelných podkladech částečné dělení plniv, čímž se zvyšuje objemová koncentrace plniv v mezivrstvě. Toto pak má příznivý vliv na zvýšení adheze k podkladu, zlepšení rozlivu mezipovrchu a na zlepšení tepelné a elektrické vodivosti. Za takových podmínek je možno snížit objemové plnění kompozic kovovými prášky, což má značný význam např. u licích podlahovin. Kromě toho lze uvedeného jevu výhodně využít u kompozic s obsahem směsi magnetizovaného prášku s hliníkovým, který vyplave na povrch a vytvoří reflexní vrstvu.

Magnetizovatelné prášky mohou mít magnetizovatelnost krátkodobou nebo trvalou. Při použití obou typů současně se krátkodobá magnetizovatelnost prodlužuje, jako je tomu např. u směsí ferowolfram, ferochrom, gama- Fe_2O_3 s práškovým železem. Pro speciální vysokoplňné směsi lze používat i feroslitiny nemagnetizovatelné, jako je vysokopecní feromangan, feromangan s obsahem uhlíku do 1 hmot. %, ferovanad a ferosilicium s obsahem cca 45 hmot. % křemíku, které mají vysokou odolnost proti korozi.

Vliv zmagnetizovaných prášků na rozliv je dobře sledovatelný podle průměru koláče naneseného na skleněnou podložku při stejném objemu kompozice. Např. při plnění pojiv zmagnetizovanými plnivy ve hmot. poměru 3:2 je průměr koláče zhruba o 20 % menší než u plniv nezmagnetizovaných. Kompozice podle vynálezu jsou vhodné pro široký okruh aplikací. Slouží jako vyrovnávací hmoty pro povrchovou úpravu odlitků přechodně nebo trvale vystavených zvýšeným teplotám do 180 °C, jako stěrkové vyrovnávací kompozice, samorozlévatelné podlahoviny se zvýšenou vodivostí mezivrstvy, především na kovové podklady, dále lepidla a směsi pro spojování kovových i nekovových materiálů, jako např. litiny, železa, hliníku, keramiky, epoxidových i polyesterových laminátů apod. Kompozice lze použít i ve stavebnictví, třeba při tmelení spár betonových dílů, kde se dosahuje vyhovujících vlastností i na vlhkém podkladu.

Příklad 1

L e p í c í t m e l - objemové plnění 33,3 %

80 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 300 až 500 se předloží společně s 20 g nenasyceného polyesteru kyseliny adipové o číslu kyselosti max. 50, ve kterém je rozpuštěno 0,03 g hydrochinonu, do malaxeru. Do této směsi se přidá 30 g grafitu, zahájí se míchání a dává se 178 g železného prášku postupně tak, aby kompozice byla homogenní.

Tvrdidlová složka se připraví homogenizací 65 g reakčního produktu kresolu s polyaminy a formaldehydem v molárních poměrech 1:0,8, 9 g korundového úletu a 2 g koloidního kysličníku křemičitého.

Kompozice má životnost 50 min.

Příklad 2

V y r o v n á v a c í t m e l - objemové plnění 43 %

100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 300 až 500 se zhomogenizuje na rychlomíchačce společně s 66 g práškového gama- Fe_2O_3 (orientovaných feritů).

Tvrdidlová složka se získá homogenizací 80 g reakčního produktu kresolu a nonylfenolu s polyaminy a formaldehydem v mol. poměru 0,5:0,5:1:1 s přídavkem 0,5 % hmot. kyseliny akrylové, 11 g úletu bílého korundu a 3 g koloidního kysličníku křemičitého.

Doba životnosti kompozice je 45 min.

Příklad 3

T m e l - objemové plnění 50 %

100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 300 až 500 modifikované glycidyletherem se zhomogenizuje se 71 g kysličníku železa, 53,5 g práškového železa, 16 g břidlice a 4 g koloidního kysličníku křemičitého.

Tvrdící systém se připraví zhomogenizováním 80 g reakčního produktu kresolu a nonylfenolu s polyaminy a formaldehydem v mol. poměru 0,4:0,6:1:1, 10 % hmot. nenasyceného polyesteru kyseliny adipové o čísle kyselosti 50 mg KOH/g s obsahem 0,01 g hydrochinonu, 46,5 g kaolinu a 21 g mletého živce.

Pro použití na magnetizovatelné materiály se kompozice podrobí dodatečnému zmagnetizování po naplnění do tub.

Doba životnosti je 45 až 50 min.

Příklad 4

S t ě r k o v ý l e p í c í t m e l - objemové plnění 50 %

Zhomogenizuje se 100 dílů hmot. nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 300 až 500, 160 hmot. dílů železného prášku, 16 hmot. dílů grafitu a 4 hmot. díly koloidního kysličníku křemičitého.

Pro přípravu tvrdící složky se použije 80 hmot. dílů reakčního produktu kresolu a polyaminy a formaldehydem v mol. poměrech 1:0,8:1 a 10 % hmot. nenasyceného polyesteru kyseliny adipové, 20 hmot. dílů nenasyceného polyesteru kyseliny adipové s obsahem 0,01 hmot. dílů hydrochinonu a dále 46,5 hmot. dílů mletého živce a 21 hmot. dílů práškové břidlice.

Povrch použitého železného prášku je povrchově upraven chromátováním.

Kompozice s tvrdidlem má životnost 40 min.

Příklad 5

V y r o v n á v a c í t m e l - objemové plnění 50 %

100 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 300 až 500 se naplní 128 hmot. díly železného prášku povrchově upraveného taninem, 20 hmot. díly grafitu, 16 díly hmot. kaolinu a 4 hmot. díly koloidního kysličníku křemičitého. Tvrdící složka se připraví homogenizací 86 hmot. dílů reakčního produktu kresolu s polyaminy a formal-

dehydem v molárním poměru 1:0,8:1 obsahujícího ještě 15 % hmot. nenasyceného polyesteru kyseliny adipové, 8 hmot. dílů butylesteru kyseliny akrylové, 4 hmot. dílů dipropylentriaminu, 54 hmot. dílů živce, 40 hmot. dílů blanc-fixu a 6 hmot. dílů koloidního kysličníku křemičitého.

Kompozice má životnost 25 min.

Příklad 6

T m e l - objemové plnění 50 %

100 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 300 až 500 se smíchá s 8 hmot. díly 2-ethylhexylesteru kyseliny akrylové, 15 hmot. díly grafitu, 78 hmot. díly břidlice a 5 hmot. díly koloidního kysličníku křemičitého.

Tvrdící složka se připraví homogenizací reakčního produktu kresolu a nonylfenolu s polyaminy a formaldehydem v molekulárních poměrech 0,7:0,3:1:1 s přidavkem 0,5 % hmot. kyseliny akrylové a hydrochinonu (20 % hmot. na obsah kyseliny akrylové), 78 hmot. díly živce, 15 hmot. díly blanc-fixu, 5 hmot. díly koloidního kysličníku křemičitého a 8 hmot. díly alkylesteru kyseliny akrylové.

Doba životnosti kompozice je 60 min.

Příklad 7

T m e l - objemové plnění 50 %

100 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 300 až 500 se smíchá se 150 hmot. díly práškové slitiny CuSn 10, 40 hmot. díly práškového korundu, 30 hmot. díly grafitu a 4 hmot. díly koloidního kysličníku křemičitého.

Tvrdidlová složka se připraví smícháním 80 hmot. dílů reakčního produktu kresolu, nonylfenolu s polyaminy a formamidem, 20 hmot. díly práškového polyethylenu, 20 hmot. díly nenasyceného polyesteru kyseliny adipové, 92 hmot. díly mikromletého vápence a 4 hmot. díly koloidního kysličníku křemičitého.

Kompozice má životnost 30 min.

Příklad 8

T m e l - objemové plnění 50 %

100 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 300 až 500 se smíchá se 190 díly práškové slitiny CuSn 10, 20 hmot. díly grafitu, 20 hmot. díly korundu (úlet) a 3 hmot. díly koloidního kysličníku křemičitého.

Tvrdidlová složka se připraví smícháním 80 hmot. dílů reakčního produktu kresolu, nonylfenolu s polyaminy a formaldehydem v mol. poměrech podle příkladu 2 a s 0,5 % hmot. kyseliny akrylové a 20 % hmot. hydrochinonu, vztaženo na obsah kyseliny akrylové, a dále 20 hmot. díly nenasyceného polyesteru kyseliny adipové, 38 hmot. díly živce, 69 hmot. díly barytu, 4 hmot. díly koloidního kysličníku křemičitého a 3 hmot. díly pigmentové pasty obsahující 50 % hmot. TiO_2 a 50% roztok nenasyceného polyesteru kyseliny adipové v dibutyl-ftalátu. Životnost kompozice je 40 až 45 min.

Příklad 9

P o d l a h o v i n a - objemové plnění 40 %

60 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 300 až 500 se smíchá se 40 hmot. díly nízkomolekulární epoxidové pryskyřice modifikované 5 hmot. % butylglycidyletheru, vztaženo na epoxidovou pryskyřici. Do takto připraveného pojiva se vmíchá na rychlomíchačce předmíchaná směs plniv, která sestává ze 4,6 hmot. dílů aerosilu, 10 hmot. dílů práškového PVC, 7,2 hmot. dílů živce, 68,8 hmot. dílů zmagnetizovaného kysličníku železa, práškového železa a práškového hliníku (ve hmot. poměrech 4:2:1) a 4,9 hmot. dílů pigmentační pasty (50 % hmot. TiO_2 v 50% roztoku nenasyceného polyesteru kyseliny adipové v dibutylftalátu).

Jako tvrdidlo se použije 80 hmot. dílů směsi reakčního produktu kresolu a nonylfenolu s polyaminy a formaldehydem a reakčního produktu kresolu s polyaminy a formaldehydem v molárním poměru 0,5:0,5:1:1 s obsahem 10 % nenasyceného polyesteru kyseliny adipové.

Příklad 10

T m e l n a k o v o v é p o d k l a d y - objemové plnění 60 %

Pojivo tvoří nízkomolekulární epoxidová pryskyřice o mol. hmotnosti 300 až 500.

Tvrdící složka se připraví homogenizací směsi 80 hmot. dílů reakčního produktu kresolu s polyaminy a formaldehydem v mol. poměru 1:0,8:1 a 8 hmot. díly nenasyceného polyesteru kyseliny adipové, s 20 hmot. díly nenasyceného polyesteru kyseliny adipové obsahujícího 0,01 hmot. díly hydrochinonu, 60 hmot. díly mletého živce, 26,5 hmot. díly břidlice a 40 hmot. díly magnetického kysličníku železa. Pro aplikaci se epoxidové pryskyřice mísí s tvrdidlem v objemovém poměru 2:3. Životnost této kompozice je 40 až 45 min.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

- 1) Epoxidové kompozice na bázi nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, nasycených nebo nenasycených polyesterů, akrylových monomerů, plniv, pigmentů a případně stabilizátorů, vytvrzované adukty alkylfenolů s aldehydy a alifatickými polyaminy a použitelné zejména jako tmely a rozlivové hmoty s vysokou adhezí na kovové podklady, vyznačené tím, že obsahují jednak pojivo sestávající ze 30 až 60 hmot. dílů epoxidové pryskyřice převážně dianového typu o mol. hmotnosti 300 až 500, 0,5 až 20 hmot. dílů alkylesterů kyseliny akrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 4 až 8, případně obsahujících do 10 hmot. % volné kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, 1 až 20 hmot. dílů polyesterů o číslu kyselosti 15 až 60 mg KOH/g na bázi kondenzačních produktů glykolů s kyselinou adipovou a popřípadě maleinovou či s jejím anhydridem, 20 až 55 hmot. dílů aduktu kresolu a/nebo nonylfenolu s formaldehydem a polyalkylenpolyaminy a případně až 2 hmot. dílů chinonů a/nebo hydrochinonu, a jednak prášková a lístková plniva a/nebo pigmenty v množství 60 až 150 hmot. %, vztaženo na hmotnost pojiva, přičemž obsah plniv lístko-

vého tvaru o maximální délce částic 50 μm , s výhodou 5 až 20 μm , a případně práškových plniv na bázi železa nebo jeho sloučenin je 10 až 55 % objemové koncentrace pigmentů a plniv.

- 2) Epoxidové kompozice podle bodu 1, vyznačené tím, že jako plnivo obsahují s výhodou práškový živec, práškový polyethylen, porcelánový prach, koloidní kysličník křemičitý a práškové kovy.
- 3) Epoxidové kompozice podle bodů 1 a 2, vyznačené tím, že plniva na bázi korodujících kovů jsou s výhodou předem povrchově upravena proti korozi, nejlépe fosfatizací, chromátováním nebo působením roztoku kyseliny galové a/nebo taninu.
- 4) Epoxidové kompozice podle bodů 1 až 3, vyznačené tím, že plnivo na bázi práškového železa a jeho kysličníků je s výhodou zmagnetizováno.
- 5) Epoxidové kompozice podle bodu 1, vyznačené tím, že jako plniva lístkového typu obsahují grafit, slídu, kaolinit, hliníkový prach nebo skleněné mikrosložky.