



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

228876
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 63/02

(22) Přihlášeno 23 08 82

(21) (PV 6132-82)

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc., DOBÁŠ IVAN ing. CSc., HUML
JIRÍ ing. CSc., STARÝ STANISLAV, PARDUBICE, AMBROŽ
VLADIMÍR, LIBEREC, BOŠEK JIRÍ, PLZEŇ

(54) Epoxidové kompozice modifikované kumaronindenovými pryskyřicemi

1

Vynález se týká epoxidových kompozic modifikovaných kumaronindenovými pryskyřicemi na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, modifikujících látek a dalších aditiv ze skupiny zahrnující pigmenty, barviva, plniva a termoplastické či tvrditelné makromolekulární látky. Tyto kompozice se vyznačují dobrými fyzikálně mechanickými vlastnostmi. Aplikují se jako licí a polévací hmoty, podlahoviny, tmely, lepidla a náterové hmoty.

Základní epoxidové pryskyřice v nevytvrzeném stavu, s výjimkou vysokomolekulárních typů, mají jen velmi omezené aplikační vlastnosti. Tvoří kapalné až pevné termoplastické hmoty, které jsou navlhavé, rozpustné v řadě organických rozpouštědel a pro běžné aplikace nepoužitelné. Teprve vytvrzením epoxidových pryskyřic se získávají vlastnosti, které jsou důvodem pro jejich široké aplikační využití. Stále s rostoucími požadavky různých zpracovatelských odvětví nestačí však vlastnosti epoxidových pryskyřic ovlivňovat pouze vhodnou volbou tvrdidla, nýbrž i jejich modifikací, např. esterifikací monomerními či polymerními mastnými kyselinami, nebo přidávkou monoepoxidových sloučenin a nenasycených polymerace schopných monomerů. Obměny vlastností těchto pryskyřic lze dosáhnout i je-

2

jich vzájemnou kombinací s řadou látek, mezi které patří např. polyesterové pryskyřice, polyvinylbutyral, polyvinylacetát, různé typy kaučuku a podobně.

V poslední době se prozatím v menší míře začaly objevovat kombinace epoxidových a kumaronindenových pryskyřic (sov. AO č. 411 057), případně jejich kombinace s kalafunou (sov. AO č. 499 967) v přítomnosti rozpouštědel. Předností výše uvedených kompozic je pouhé snížení jejich ceny, zatímco zlepšení jejich vlastností je relativně velmi malé, dokonce v některých případech jak uvádí (N. S. Moos: JOOCA 56, č. 1, str. 34—35, 1973) dochází při těchto kombinacích i ke zhoršení vlastností, především pak ke snížení odolnosti vůči vodě. Příznivějších konečných vlastností se dosáhne kombinací styrenbutadienového kopolymeru, kumaronindenové pryskyřice spolu s glycidylmethakryláttem (jap. pat. č. 7 4016 103). Ten podstatně snižuje viskozitu reakční směsi, takže se nemusí používat pomocných rozpouštědel. Nevýhodou uvedeného složení této kompozice je poměrně vysoká ekonomická náročnost na výchozí suroviny.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou epoxidové kompozice na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, modifikujících látek a dal-

ších aditiv ze skupiny zahrnující pigmenty, barviva, plniva a termoplastické či tvrditelné makromolekulární látky. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice bisfenolového typu o molekulové hmotnosti 380 až 1600 obsahují tyto kompozice jako modifikátor 1 až 100 hmot. dílů kumaronindenové pryskyřice s teplotou měknutí až 150 °C.

Předností uvedeného vynálezu jsou ve značné míře zlepšené vlastnosti vytvrzených produktů, jako např. vyšší rázová houževnatost u lepených spojů, dobrá pevnost v odlupování, lepší odolnost vůči vodě a povětrnostním vlivům. Ve srovnání s dosud známými kombinacemi uvedenými v patentové literatuře je především odstraněno použití rozpouštědel, což ve značné míře ovlivňuje ekologické vlastnosti, zároveň se zlepšují hygienické podmínky při práci s těmito kompozicemi. Dále i dostupnost výchozích surovin je daleko lepší, než je uvedeno v předcházejícím, čímž jsou tyto kompozice zvýhodněny i po stránce ekonomické.

Pro přípravu epoxidových kompozic podle tohoto vynálezu jsou vhodné epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 380 až 1600. Jedná se o nízkomolekulární a středněmolekulární epoxidové sloučeniny, především zikvané alkalickou kondenzací epihalohydrinů, zejména epichlorhydrinu a jejich derivátů či dihalohydrinů (dichlorhydrinu) s látkami, jejichž funkční skupiny obsahují dva aktivní vodíkové atomy. Patří sem především epoxidové pryskyřice na bázi polyfenolů, hlavně 2,2-bis(p-hydroxyfenyl)propanu (bisfenolu A), 2,2-bis(p-hydroxyfenyl)sulfonu (bisfenolu S), 2,2-bis(p-hydroxyfenyl)methanu (bisfenolu F), tris- a tetrakis(hydroxyfenyl)alkanů apod.

Jako kumaronindenové pryskyřice se používají směsi polymerů indenu a kumaronu nebo jejich homologů získávané polymerací výševroucích benzenových frakcí a oddestilováním nezpolymerovaných podílů. Jsou to v podstatě kapalné až pevné látky s teplotou měknutí až 150 °C. Jejich hustota se pohybuje v rozmezí 1050 až 1200 kg · m⁻³, 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 je výhodnější použití kapalných kumaronindenových pryskyřic, které pro aplikace, jako např. lepidla, tmely, licí hmoty, pojiva pro sklem ztužené plasty apod., poskytují kompozice s příznivějšími rheologickými vlastnostmi.

Je možné zpracovávat tyto kompozice s tvrdidly reaktivními za studena a konečné produkty pak mají velmi dobré mechanické vlastnosti, v případě slepů zlepšenou pevnost v odlupování, dobře odolávají vodě. Pokud se použijí kumaronindenové pryskyřice v pevném stavu jsou především výhodná z hlediska technologická, kdy jsou materiály zpracovávány ve formě prášku, jako např. práškové nátěrové hmoty, lisovací hmoty a le-

pidla, případně mohou být materiály zpracovávány ve formě fólií.

Produkty se vytvrzují běžnými typy tvrdidel vhodných pro vytvrzování epoxidových pryskyřic, a to jak adičními (např. aminy, anhydridy), tak i iontovými (např. komplexy fluoridu boritého, terciárními aminy apod.). Z alifatických aminů se používají, např. diethylenetriamin, triethylentetramin, dipropylentriamin apod., dále pak xylylen-diaminy. Z cykloalifatických aminů, např. cyklohexylaminopropylamin, dále se používá dikyandiamid a jeho deriváty, biguanidy, z aromatických aminů, např. 4,4'-diaminodifenylsulfon, 4,4'-diaminodifenylmethan, apod.

Z dalších se používají produkty připravené z různých aminů, jako jsou např. adukty a kondenzáty s epoxidovými sloučeninami, alkylenoxidem, akrylonitrilem, dimerizovanými mastnými kyselinami apod. Z anhydridů se používá především ftalanhydrid, tetrahydroftalanhydrid, hexahydroftalanhydrid, methylhexahydroftalanhydrid apod.

Jako plniva se používají anorganické látky, např. živec, dolomit, mikroazbest, mletá slída, mletý tavený křemen, cement, porcelánová moučka, koloidní kysličník křemičitý, pro vodivé systémy prášková měď, prášková měď postříbřená, zlatý prášek, grafit apod. Pro speciální aplikace lze např. použít nitrid bór, který zvyšuje tvarovou stálost za tepla, což je výhodné v případě lepidel a tmelů. Mohou se používat i práškové polymery, jako např. polyvinylchlorid, polyamid, polyetylén apod.

Tyto kompozice nacházejí široké aplikační využití v řadě průmyslových odvětví pro své výborné fyzikálně mechanické vlastnosti, zároveň i z hlediska ekologického a ekonomického.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

Příklad 1

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice diaminového typu o molekulové hmotnosti 380, připravené alkalickou kondenzací 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propanu s epichlorhydrinem, se smísí ve skleněné baňce obsahu 500 ml opatřené míchadlem a uložené na vodné lázni se 20 hmot. díly kapalné kumaronindenové pryskyřice o viskozitě 3,22 MPa · s a s číslem kyselosti 0,1 mg KOH/g a obsahující 18 % hmot. podílu těkajícího do 260 stupňů Celsia a s 10 hmot. díly dibutylmaleinátu. Tato směs se zahřeje na 60 °C a míchá se po dobu 1 hodiny. Takto připravená kompozice se vytvrdí 13 hmot. díly diethylenetriaminu.

Při hodnocení jako lepidlo poskytuje pevnost ve smyku 18 MPa. Kompozice je vhodná i pro tmelení. Pro tuto aplikaci se přidá na 100 hmot. dílů pryskyřice 60 hmot. dílů práškového dolomitu a 3 hmot. díly koloid-

ního kysličníku křemičitého. Lze ji použít i jako plastbetonu na přísady 6 hmot. dílů písku na 1 díl pojiva, 2 % hmot. rozlivového činidla na bázi polybutylakrylátu a 2 % hmot. pigmentové pasty ze sazí a titanové běloby. Ve srovnání této kompozice s kompozicí bez kumaronindenové pryskyřice mají tyto kompozice o 25 až 30 % nižší navíhavost a rázová houževnatost konečných produktů je 25 kJ/m².

Příklad 2

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 380 se smísí při 80 °C s 20 hmot. díly dibutylftalátu, 5 hmot. díly kresylglycidyletheru, 15 hmot. díly kapalné kumaronindenové pryskyřice a 40 hmot. díly živce. Hmota se vytvrdí 30 hmot. díly aduktu připraveného z epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 380 a diethylentriaminu ve hmotovém poměru složek 1 : 1 o aminovém čísle 760 mg KOH/g. Jako plnivo se přidá 40 hmot. dílů mleté slídy. Připravené kompozice se používá jako zalévací izolační hmota pro zalévání kabelových koncovek a spojek. Odlitky mají rázovou houževnatost 26 kJ/m², elektrickou pevnost 25 kV/mm, nasákavost po 7 dnech při 20 °C 0,2 %.

Příklad 3

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 1500 a s obsahem epoxyskupin 0,095 ekv./100 g se za míchání roztaví při 130 °C. Přidá se 20 hmot. dílů kumaronindenové pryskyřice o bodu měknutí 70 °C, číslu kyselosti 1 mg KOH/g, 10 hmot. dílů živce a 5 hmot. dílů titanové běloby. Tato směs se zahřívá na 130 °C po dobu 1 hodiny, poté se ochladí, podrtí a pomele na velikost částic pod 50 μm. Stejným způsobem se pomele adukt připravený roztavením epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 900 a 4,4'-diaminodifenylsulfonu ve hmot. poměru složek 125 : 80 a zahřeje se na 120 °C po dobu 5 hodin. Opět se směs podrtí, pomele na velikost částí 50 μm. Takto upravené složky se smísí ve hmot. poměru 100 : 14. Získaná prášková hmota se zpracovává žárovým postřikem, fluidním nanášením nebo elektrostředním nanášením. Vytvrdí se během 15 minut při 150 °C. Poskytuje filmy s výbornou houževnatostí podle Erichseny (9 mm) a dobrou odolností vůči vodě.

Příklad 4

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 400, s

obsahem epoxyskupin 0,50 ekv./100 g se smísí při 60 °C s 25 hmot. díly kapalné kumaronindenové pryskyřice. Nechá se míchat 20 minut při uvedené teplotě, pak se přidá 40 hmot. dílů práškového polyvinylchloridu. Ochladí se na 20 °C a přidá se 25 hmot. dílů aduktu nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s diethylentriaminem v poměru 1 : 1 o aminovém čísle 700. Reakční směs se použije pro lepení duralových plechů, přičemž pevnost ve smyku při zatěžování v tahu je 18,3 MPa podle ČSN 66 8510 a pevnost v odlupování 1,6 N/mm podle ČSN 66 8516. Tyto hodnoty se nezměnily ani po 1 roce uložení spojů ve vodě.

Příklad 5

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 900, s obsahem epoxyskupin 0,2 ekv./100 g se smísí na kalandru při teplotě 60 °C se 30 hmot. díly kumaronindenové pryskyřice o bodu měknutí 140 °C a číslu kyselosti 0,3 mg KOH/g, s 10 hmot. díly polyvinylbutyralu a 6 hmot. díly dikyandiamidu po dobu 20 minut. Po vychladnutí se hmota podrtí a pomele na prášek o velikosti částic 70 až 100 μm. Používá se k lepení kovů, skla a porcelánu. Poskytuje při 20 °C pevnost ve smyku na duralu 29 MPa, při 83 °C 32 MPa, při -75 °C 25 MPa. Lepené spoje mají velmi dobrou odolnost vůči vodě, pevnost ve smyku se po uložení spojů ve vodě po dobu 1 roku nemění.

Příklad 6

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 400, s obsahem epoxyskupin 0,50 ekv./100 g se smísí při 60 °C s 60 hmot. díly kapalné kumaronindenové pryskyřice. Po zhomogenizování se začne postupně během 60 minut přidávat 40 hmot. dílů pevné kumaronindenové pryskyřice o bodu měknutí 70 °C. Teplota se postupně zvýší na 80 °C. Hmota po ochlazení se vytvrdí 12 hmot. díly diethylentriaminu. Používá se jako zalévací hmota.

Příklad 7

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F o molekulové hmotnosti 400, s obsahem epoxyskupin 0,52 ekv./100 g se smísí při 60 °C s 60 hmot. díly kapalné kumaronindenové pryskyřice a míchá se po dobu 20 minut. Pak se přidá 120 hmot. dílů živce, směs se ochladí na 20 °C a přidá se 15 hmot. dílů dipropylentriaminu. Kompozice je vhodná pro tmelení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Epoxidové kompozice modifikované kumarindenovými pryskyřicemi na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, modifikujících látek a dalších aditiv ze skupiny zahrnující pigmenty, barviva, plniva a termoplastické či tvrditelné makromolekulární sloučeniny, s dobrými fyzikálně mechanickými vlast-

nostmi, vyznačující se tím, že na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice bisfenolového typu o molekulové hmotnosti 380 až 1600 obsahují jako modifikátor 1 až 100 hmot. dílů kumarindenové pryskyřice s teplotou měknutí až 150 °C.