



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 376

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14. 11. 78
(21) PV 7401-78

(51) Int. Cl.³ C 08 L 67/06
C 08 L 63/10

(40) Zveřejněno 30. 04. 80
(45) Vydáno 01. 04. 83

(75)

Autor vynálezu SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., PARDUBICE
LIDARŽÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE
DVOŘÁK ADOLF ing., PARDUBICE
STERNSCHUSS ANTONÍN ing., PRAHA

(54) Tvrditelné kompozice na bázi epoxidových a nenasycených polyesterových pryskyřic

1

Vynález se týká nových typů tvrditelných kompozic, obsahujících jako pojivovou složku směs epoxidové a nenasycené polyesterové pryskyřice. Tyto kompozice mají po vytvrzení oproti typům známým dokonalejší vlastnosti.

Epoxidové pryskyřice jsou organické sloučeniny obsahující nejméně jednu epoxidovou skupinu v molekule, obvykle však dvě. Mezi nejznámější patří pryskyřice dianového typu. Vytvrzují se přidávkou tvrdidel např. adičně sloučeninami obsahujícími v molekule minimálně dvě primární či sekundární amino-skupiny, iontovými katalyzátory na bázi reakčních produktů kyseliny fluorovodíkové a borité, popř. modifikovaných sloučeninami obsahujícími dusík. Tyto systémy jsou vhodné pro aplikace při teplotách ca od 5 do 30 °C. Pro vytvrzování za zvýšených teplot ca od 80 do 200 °C lze použít anhydridy dikarboxylových kyselin, s výhodou polyanhydridy s přidávkou katalyzátorů. Mechanické vlastnosti vytvrzených kompozic lze upravit volbou vhodného tvrdidla poměrně v širokém rozsahu. S výjimkou snížené odolnosti kompozic na venkovní povětrnosti jsou i odolnosti proti chemikáliím vyhovující.

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou polyesterové připravené z polyolů, např. glykolů, glykoléterů, dianolů apod., nenasycených dikarboxylových kyselin, jako např. z kyseliny ftalové, adipové, event. z jejich halogenovaných derivátů apod. a z nenasycených dikarboxylových kyselin, nejčastěji z maleinanhydridu, který v průběhu syntézy přechází převážně na kyselinu fumarovou. Rozpouštědlem a současně síťující složkou jsou nenasycené monomery obsahující alespoň jednu polymerace schopnou dvojnou vazbu, jako je např. styren,

alkylestery kyseliny akrylové, nebo metakrylové apod. Vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic se dají modifikovat typem a množstvím jednotlivých použitých složek ve velmi značném rozsahu. Pryskyřice se obvykle dělí podle doby želatinace na nízko, středně a vysokoreaktivní. Jejich reaktivita je dána především obsahem fumarátových jednotek v molekule, typem a množstvím monomeru. Lze je vytvrzovat chemicky nebo zářením. Pro chemické vytvrzování se používají především různé typy iniciátorů ve formě organických peroxidů, např. alkylperoxydy, jako di-terc-butylperoxid, dále diacylperoxydy, např. benzoylperoxid, hydroperoxydy, např. kumenperoxid, ketonperoxydy, např. cyklohexanon-nebo metylcyklohexanonperoxid, peroxykarbonáty, např. di-sek-butylperoxykarbonát, peroxyestery, např. t-butylperoxyacetát, sulfonylacylperoxydy, např. acetylcyklohexansulfonylperoxid, terciární alkylperketaly a i jiné.

Pro urychlení reakce vytvrzování, t.j. kopolymerace a polymerace složek, se volí vhodné typy urychlovačů. Tak např. pro diacylperoxydy jsou to terc. aminy, např. dimetylanilin, pro ketonperoxydy soli kobaltu a vanadu, obvykle jako naftenáty nebo oktoáty, anorganické soli Li, např. LiCl, popř. v kombinaci s kyselinou askorbovou. Vhodnou volbou iniciačního systému lze řídit průběh vytvrzování především ve vztahu k teplotě a času.

Nátěry z nenasycených polyesterů vytvrzované na vzduchu do teploty ca 80 °C mají povrch inhibovaný vzdušným kyslíkem. Tato inhibice a projevuje především trvalou lepihostí povlaku, kterou lze odstranit vyhřátím nad 100 °C nebo rozpuštěním lepidla v rozpouštědlech např. v ketonech. Inhibici vzduchem se předchází přidávkou voskovitých látek, vytvářejících na povrchu souvislou separační vrstvu, která zabraňuje přístupu vzduchu. Přídavek voskovitých látek má však nepříznivý vliv na adhezi kompozic k podkladům. Modifikací nenasycených polyesterů např. allylétery se sice dosáhne nelepivosti povrchů, ovšem za cenu snížení jejich tvrdosti. Použitím pomocných síťujících činidel, jako jsou např. izokyanáty, lze lepidlost povrchu rovněž značně snížit. Vzhledem k tomu, že nenasycené polyesterové a především iniciátory obsahují vždy menší množství vody, je zde nebezpečí vzniku bublinek nebo napětí kompozice.

Jsou známy přídavky nasycených polyesterů obsahujících nenasycené mastné kyseliny (alkydů) do epoxidových kompozic, které se pak mohou za vhodných podmínek síťovat oxypolymerací vzdušným kyslíkem nebo zvýšenou teplotou (čs. pat. č. 117 402). Přídavek nenasycených polyesterů, alkydů a epoxysterů ke katalyzátorům na bázi rovnovážné směsi kyseliny fluorovodíkové a kyseliny borité chrání brit. pat. č. 1 100 293. Také kombinaci epoxidových pryskyřic s nenasycenými polyesterem popisuje řada patentů, např. franc. pat. 1 077 610 1 275 650; NSR pat. č. 1 077 420; rak. pat. č. 181 962; švéd. pat. č. 165 986; švýc. pat. č. 371 897; USA pat. č. 2 809 952 a 3 303 234; brit. pat. č. 742 532 a 789 297). Tyto kombinace poskytují homogenní kompozice, které se vytvrzují při teplotě místností nebo zahřátím v přítomnosti iniciátorů, např. org. peroxidů a urychlovačů (kovových naftenátů) a současně též epoxidových tvrdidel, t.j. polyaminů a polyanhydridů. Nevýhodou těchto směsí je především značné žloutnutí vytvrzených kompozic a dále velmi omezený výběr iniciátorů organických peroxidů vhodných pro vytvrzení nenasycených polyesterových pryskyřic ve směsi s epoxidovými pryskyřicemi při teplotách do 25 °C.

Uvedené nedostatky nemají tvrditelné kompozice na bázi epoxidových a nenasycených polyesterových pryskyřic, reaktivních monomerů, polymeračních iniciátorů, katalyzátorů a případně urychlovačů, plastifikátorů, pigmentů a plniv, které jsou předmětem předloženého vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že kompozice na každých 100 hmotnostních dílů směsi epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 200 až 600 s nenasycenou polyesterovou pryskyřicí na bázi nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin a polyolů, ve hmot. poměru 1 : 9 až 9 : 1 obsahují 2 až 55 hmot. dílů nenasycených monomerů zvolených ze skupiny zahrnující styren, jeho metyl- a halogenderiváty a alkylestery kyseliny akrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 8, 0,3 až 15 hmot. dílů iniciátoru typu organických peroxidů a 1 až 25 hmot. dílů katalyzátoru iontové polymerace na bázi rovnovážných směsí kyseliny fluorovodíkové a borité. Kromě těchto složek lze použít případně ještě až 0,04 hmot. dílů, vztaženo na obsah kovu, urychlovače ze skupiny organických solí kobaltu a vanadu a anorganických solí lithia, až 20 hmot. dílů plastifikátoru a až 100 hmot. dílů pigmentů a/nebo plniv.

Nejvýhodnější hmotnostní poměr epoxidové pryskyřice a nenasycené polyesterové pryskyřice je 1 : 1 až 2 : 1, přičemž v případě nenasycených polyesterových pryskyřic je nejlépe použít takových typů, které obsahují vázaný halogen, zejména chlór nebo bróm. Jako plastifikátory těchto kompozic jsou výhodné především chlorované alkany, hlavně chlorovaný parafin, a/nebo chlorovaný difenyl, jako katalyzátory iontové polymerace připravené z rovnovážných směsí kyseliny fluorovodíkové a borité pak zejména takové typy, které jsou modifikovány reakcí s glycidyléterem ve hmot. poměru 1 : 1 až 1 : 3.

Mezi epoxidové sloučeniny vhodné pro použití v kompozicích podle tohoto vynálezu patří zejména:

Glycidylétery připravené kondenzační reakcí epichlorhydrinu, β -metylepichlorhydrinu nebo glycerinu, α, γ -dichlorhydrinu s fenoly (fenolem, kresolem, xylenolem, resorcinem, hydrochinonem, floroglucinem) nebo s bisfenoly (2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propanem, 2,2-bis (4-hydroxyfenyl)etanem, bis(4-hydroxyfenyl)sulfonem) a s tris- a tetrakisfenoly (kondenzačními produkty fenolů nebo jeho homologů s glyoxalem a jinými dialdehydy). Tyto produkty je třeba připravit takovými technologickými postupy, aby v konečném stavu neobsahovaly volný fenol nebo kresol. Do této skupiny můžeme zařadit též glycidylétery fenolických novolaků.

Glycidylétery získané reakcí epichlorhydrinu nebo β -metylepichlorhydrinu s alifatickými alkoholy a polyoly, jako je butylglycidyléter, allylglycidyléter, laurylglycidyléter, cetyl glycidyléter, etylenglykolbisglycidyléter, 1,4-butylenglykolbisglycidyléter, trimetylolpropanbisglycidyléter, glycerinbisglycidyléter apod.

Glycidylestery, např. glycidylakrylát, glycidylmetakrylát, diglycidylftalát, diglycidylester kyseliny hexahydroftalové, tetrahydroftalové a j.

Epoxidované estery nenasycených karboxylových kyselin, např. epoxidovaný metylester kyseliny sojového oleje.

Epoxidované estery nenasycených alkoholů a karboxylových kyselin, např. di(2,3-epoxybutyl)

202 378

adipát, di(2,3-epoxybutyl)tereftalát a di (2,3-epoxycyklohexylmetyl)ftalát.

Epoxidované estery nenasycených alkoholů a nenasycených karboxylových kyselin, jako např. 2,3-epoxybutyl-3,4-epoxypentanoát, 3,4-epoxy-6-metylcyklohexylmetyl-3,4-epoxy-6-metylcyklohexenkarboxylát, a další produkty epoxidace dvojnás vazby, jako např. epoxidované ketaly a acetaly, epoxidované polymery diolefinů, např. butadienu a jeho kopolymerů se styrenem, akrylonitrilem, vinylacetátem apod.

Vedle sloučenin s tříčlennými cyklickými oxidy přicházejí též v úvahu cyklické vícečlenné oxidy, jako např. tetrahydrofuran, ditetrahydrofurfurylftalát, 3,3-chlormetylolxacyklohexanon apod.

Nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi vhodnými pro kombinaci s epoxidy jsou polyesterů na bázi polyolů, nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin, s výhodou v molárním poměru nasycená/nenasycená kyselina 1 : 0,5 až 3. Typem použitých polyolů se řídí především jejich rozpustnost v reaktivních monomerech, hlavně ve styrenu a v akrylátech. Proto jsou nejvýhodnější typy na bázi propylenglykolu, které jsou neomezeně rozpustné.

Nenasycené polyesterové pryskyřice obsahující alifatické dikarboxylové kyseliny, nejčastěji kys. adipovou, mají výborné plastifikační vlastnosti a je výhodné je kombinovat s vysocereaktivními typy. Uvedené typy nenasycených polyesterových pryskyřic i jejich vytvrzené kompozice jsou však hořlavé. Snížení hořlavosti se dosahuje použitím složek s chemicky vázaným halogenem, jako je Cl a Br, které v kompozicích s epoxidovými pryskyřicemi urychlují vytvrzování epoxidové složky. Látky zabudovatelné do pryskyřice, které retardují hoření, je možno rozdělit do několika skupin. Jsou to především látky, které se účastní esterifikační reakce, jako jsou alkoholy nebo kyseliny, a v druhé řadě reaktivní monomery nesoucí dvojnás vazbu a účastnící se síťování kopolymerací nebo polymerací. Z kyselin je nejdůležitější 1,4,5,6,7,7,-hexachlorbicyklo(2-2-1)-5-hepten-2,3-dikarboxylová kyselina vznikající dienovou adicí hexachlorcyklopentadienu na maleinanhydrid. Samozhášivé účinky má v nenasycených polyesterech a adukt hexachlorcyklopentadienu na anhydrid kyseliny tetrahydroftalové. K podobnému účelu se používá i bromovaných aduktů cyklopentadienu, příp. kyselin s tetrabromdodecenylovým zbytkem a dále ještě kyselina 4-chlor-1,2,3,6-tetrahydroftalová, která vzniká dienovou adicí chloroprenu na maleinanhydrid, kyselina tetrachlorftalová a tetrabromftalová. Použitelná je i kyselina 2,3-di-halogenalkyljantarová nebo chlorovaná kyselina maleinová. Nosičem halogenu může být i alkoholická složka polyesterifikace, např. dichlorhydrin-2,2,5,5-tetra(oxymetyl)cyklopentanon, 2,2,4,4-tetrachlor-1,5-dihydroxy-3-pentanon nebo polyol obsahující bis(hydroxyetylmerkapt)heptachlordifenylový zbytek či diol vznikající reakcí tetrachlorhydrochinonu s alfa-olefinem. Z dalších aromatických halogenovaných diolů jsou vhodné halogenované bisfenoly a isopropyliden-bis(β -bromfenoxyalkanoly). Z alifatických halogenovaných složek sem patří 2-metyl-3,3,3-trichlor-1,2-epoxypropan, 2,2-bis(brometyl)-1,3-propandiol, pentaerytrit-chlorhydrin nebo epichlorhydrin.

Nenasycené polyesteru mohou obsahovat i nenasycené alkoholy schopné kopolymerace na bázi vinyléterů halogenovaných fenolů. Jako retardéry hoření mohou být použity např. chlorované styreny, především 2,5-dichlorstyren, dále vinyltrichloracetát a monomery allylové, např. diallylbenzenfosfonát.

Reaktivní monomery vhodné pro uvedené kompozice jsou styren, jeho metyl- a halogenderiváty a estery kyseliny akrylové nebo metakrylové. Estery kyselin mohou být připraveny jak z jednomocných alkoholů s počtem uhlíkových atomů v alkyly 1 až 8, tak i vícemocných alkoholů s počtem OH skupin 2 až 4, jako je etylen- a propylenglykol, neopentylglykol, pentaerytritol apod. Malými podíly nereaktivních organických rozpouštědel je možno řídit vzájemnou snášenlivost jednotlivých složek, jako např. přidávkou ketonů, esterů kyseliny octové apod.

Iniciátory, t.j. organické peroxidy běžně používané při vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic, jsou použitelné ve velmi širokém rozsahu a volí se podle požadovaného průběhu reakce směsí epoxidových a nenasycených polyesterových pryskyřic, včetně možného přidavku urychlovačů. Tak např. pro vytvrzování kompozic za teplot do 30 °C lze použít především ketonperoxidy, event. jejich roztoky v nereaktivních rozpouštědlech či plastifikátorech, jako jsou acetáty, ftaláty či alkylestery kys. fosforečné. Výjimku tvoří diacylperoxidy, např. dibenzoylperoxid, který se výhodně používá bez přidavku urychlovačů, popřípadě v kombinaci s iontovými katalyzátory modifikovanými terc. aminy.

Urychlovače, t.j. aktivátory organických peroxidů, jsou především Co-naftenát nebo -oktoát. Pro kompozice určené k odlévání je výhodné použít soli Li, např. LiCl příp. s přidávkou kyseliny askorbové.

Jako iontová tvrdidla (katalyzátory) se zde osvědčily zejména produkty na bázi rovnovážných směsí či aduktů získaných reakcí kyseliny borité nebo kysličníku boritého s kyselinou fluorovodíkovou, obsahující případně ještě reaktivní rozpouštědla, pigmenty a plniva. Většinou se používají komplexy těchto sloučenin s různými aminy, přičemž typ použitého aminu ovlivňuje reaktivitu komplexů při určitých teplotách. Některé typy za pokojové teploty prakticky nereagují a k vytvrzovací reakci dochází teprve při teplotě zvýšené. Významné jsou např. komplexy fluoroboritých sloučenin s menším množstvím dusíkaté látky, např. komplexy s obsahem bóru a dusíku v poměru 1 : 0,1 až 0,8. K těmto látkám se příp. přidá ještě 20 až 30 hmot. %, vztaženo na množství rovnovážné směsi, monoepoxidových sloučenin ze skupiny zahrnující glycidylétery, glycidylestery, epoxidované estery nenasycených mastných kyselin, epichlorhydrin a jeho deriváty. Lze použít i pryskyřičných produktů, jako nenasycených polyesterů, alkydů apod.

Kompozice podle vynálezu mají řadu výhod ve srovnání se samostatnými složkami. Tak např. nenasycené polyesterové kompozice vytvrzované již v objemu ca 30 ml vytvoří popraskaný odlitek vlivem vysoké reakční teploty. Epoxidové pryskyřice vytvrzované iontovým katalyzátorem již při malém nadbytku tohoto katalyzátoru, obsahujícího jako reaktivní ředidlo tetrahydrofuran, při vytvrzování v bloku napění nebo vytvoří zakalený odlitek.

202 376

Kombinací obou základních složek je však možno pomocí iniciačního systému a reaktivity nenasyčených polyesterových pryskyřic řídit vytvrzovací reakci tak, že reakci zahájí např. epoxidová složka a vlivem exotermní reakce se postupně uvádí do reakce nenasyčený polyester vytvrzovaný iniciátorem, který se aktivuje až při zvýšené teplotě i bez urychlovače. Odlietek je v počáteční fázi kaučukovitý a postupně přechází do formy tuhého termosetu. Kombinací epoxidových a nenasyčených polyesterových pryskyřic lze řídit v kompozicích transparentci a světlost nátěrových vrstev i odlitků, jichž se dosahuje především vlivem nenasyčených polyesterových pryskyřic.

Iniciační systém a iontový katalyzátor mají významný vliv na průběh vytvrzování a postup chemického síťování, to znamená na kopolymeraci nenasyčených polyesterů s reaktivním ředidlem i éterifikační síťování epoxidových skupin včetně malého podílu vzájemného chemického vyvázání epoxidové a nenasyčené polyesterové složky. Tak např. malé podíly terc. aminů, jako třeba dimetylanilinu nebo dimetylparatoluidinu, zpomalují reaktivitu epoxidové pryskyřice, avšak zvyšují aktivitu iniciačního systému pro polyesterovou pryskyřici, např. systému ketemperoxid/Co-urychlovač. Použitím LiCl jako urychlovače místo Co-solí se značně sníží exotermický průběh kopolymerace nenasyčené polyesterové pryskyřice.

Poměrem obou pryskyřic je možno ve značném rozsahu řídit výsledné vlastnosti vytvrzených kompozic a jejich typem i vzájemnou mísitelnost. Tak např. nenasyčené polyesterové pryskyřice při vytvrzování na vzduchu dávají vlivem vzdušné inhibice trvale lepivý povrch. Při hmotnostním poměru epoxidové a nenasyčené polyesterové pryskyřice 1 : 1 se však dosáhne povrchu nelepivého, avšak málo odolného proti mechanickému porušení (má nízkou povrchovou tvrdost). Postupným zvyšováním podílu epoxidové složky se povrchová tvrdost vytvrzení kompozice zvyšuje. Tak např. již při poměru epoxidové a polyesterové pryskyřice 5 : 3 se dosáhne stejné i vyšší povrchové tvrdosti a odolnosti vroucí vodě nežli u broušených a leštěných povrchů z nenasyčených polyesterů s přídavkem parafínu.

Epoxidové pryskyřice dianového typu dávají vytvrzené kompozice vysoce hořlavé. Kombinací těchto pryskyřic s halogenovanými typy polyesterových pryskyřic se může dosáhnout až samozhášivosti.

Při nadbytku polyesterové složky oproti epoxidové lze odstranit lepivost povrchu obvyklými způsoby, např. snížením přídavkem parafínů nebo voskovitých látek, které na povrchu tvoří izolační vrstvičku zabránující přístupu vzduchu nebo použitím polyesterových pryskyřic tzv. neinhibovaného typu, obsahujících vázané allyléterové skupiny, což má význam především při formulaci nátěrových systémů se zvýšenou adhezí k podkladům.

Kombinace uvedených pryskyřic dává široké možnosti řízení jak mechanických vlastností, tak i adheze kompozic k podkladům. Tak např. lze získat vytvrzené kompozice kaučukovitého charakteru až křehké termosety, popř. je možno vytvořené pružné odlitky dodatečně dotvrzovat po vyjmutí z forem do tvrdé houževnaté formy při zvýšené teplotě.

Samotné nenasyčené polyesterové pryskyřice mají ke sklu nízkou adhezi a již při narušení okrajů se snadno odlupují. Jejich kombinace s pryskyřicemi epoxidovými však mají adhezi mnohem vyšší, takže shora popsaným způsobem nelze nátěry od povrchu skla odloupnout.

Z toho vyplývá, že kombinací epoxidových pryskyřic s nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi lze připravit celé řady produktů s širokou oblastí použitelnosti, od transparentních samorozlévatelných pojiv až po kompozice pigmentované nebo plněné anorganickými či organickými plnivy práškovitého nebo vláknitého charakteru, popř. i lamináty.

Příklad 1

Pojivo pro rozlévací hmoty:

Epoxidová pryskyřice dianového typu

mol. hmotnosti 370

50 hmot. dílů

Nenasycená polyesterová pryskyřice o mol. poměru ftalanhydrid/
maleinanhydrid 1 : 1 a směsi etylenglykol/propylenglykol

o mol. poměru 2 : 1 jako 70 %ní roztok v monomerním styrenu

50 hmot. dílů

Co-oktoát jako roztok v toluenu o obsahu 2 % hmot. Co

1 hmot. díl

Iniciátor- metyletylcyklohexanonperoxid o obsahu 7 %

hmot. aktivního O₂

5 hmot. dílů

Iontový katalyzátor

5 hmot. dílů

Po přidavku iniciátoru se kompozice slabě zakalí, před začátkem želatínace se stane opět transparentní.

Vlastnosti kompozice:

Doba želatínace v bloku 50 g

5 minut

Doba želatínace nátěr. filmu 500 μm

13 minut

Vzhled nátěru:

Čirý, transparentní, vysoce lesklý, tvrdý, po 3 hod. povrch nelepivý, po 24 hod. je povrch stabilní i po 10 min. působení směsi aceton/extrakční benzin v obj. poměru 2 : 1.

Příklad 2

Složení kompozice jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se nejdříve epoxidová pryskyřice smísí s iniciátorem a nenasycená polyesterová pryskyřice s Co-oktoátem a iontovým katalyzátorem. Po 7 dnech se obě složky spojí v objemovém poměru 1 : 1. Doba želatínace nátěru v tloušťce 1 mm činí 3 min. Nátěr je pružný, vysoce lesklý, povrch. tvrdost tužkou č. 7.

Příklad 3

Složení kompozice jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že směs epoxidové a polyesterové pryskyřice obsahuje pouze Co-oktoát a před aplikací se přidá roztok iniciátoru v iontovém katalyzátoru. Stabilita roztoku iniciátoru je 8 hodin.

202 378

Příklad 4

Složky připravené podle příkladu 2 se smísí v poměru 3 hmot. díly nenasycené polyesterové kompozice a 5 hmot. dílů epoxidové kompozice. Doba želatinace v bloku při 27 °C činí 1 min., doba želatinace ve vrstvě 2 mm 2 min. Nátěr je lesklý, transparentní. Povrchová tvrdost tužkou č. 13, po 30 min. působení vroucí vody bez vzniku zákalu a zblednutí.

Příklad 5

Zalévací pružná kompozice pigmentovaná :

Složka A: Nenasycená polyesterová pryskyřice na bázi kys. chlortetrahydroftalové jako 70 %ní roztok ve styrenu	44 dílů hmot.
Co-oktoát - 2 % hmot. Co	1 -"-
Fe ₂ O ₃ - pígm. pasta 50 %ní v dibutylftalátu	2 -"-
Epoxidová pryskyřice dianového typu o hmotnosti 400	40 -"-
Epoxidová pryskyřice cykloalifatického typu	5 -"-
Butylbisglycidyléter	5 -"-
Složka B: Předadukt iontového katalyzátoru a fenylglycidyléteru ve hmot. poměru 1 : 3	15 -"-
Cyklohexanonperoxid 6 % hmot. O ₂	4 -"-
Dikumylperoxid (70 %ní)	1 -"-

Složka A i B se zhomogenizují samostatně a smísí se před aplikací v hmot. poměru 100 : 10 až 20.

Příklad 6

Vyrovnávací tmel

Složka A: Nenasycená polyesterová pryskyřice na bázi dianolu, maleinanhydridu a kys. akrylové jako 70 %ní roztok v monochlorstyrenu	13 dílů hmot.
2 %ní roztok Co-naftenátu ve směsi styren/toluen 1 : 1	2 -"-
Iontový katalyzátor	5 -"-
Složka B: Epoxidová pryskyřice mol. hmot. 400	50 -"-
Chlorovaný parafin (obsah Cl 46 % hmot.)	5 -"-
Práškový živec	30 -"-
Blanc-fix	13 -"-
Org. ketonperoxid (6 % hmot. O ₂)	2 -"-

Složky A a B se zhomogenizují a před aplikací se smísí v hmot. poměru 2 až 2,5 : 10.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Tvrditelné kompozice na bázi epoxidových a nenasycených polyesterových pryskyřic, reaktivních monomerů, polymeračních iniciátorů, katalyzátorů a případně urychlovačů, plastifikátorů, pigmentů a plniv, vyznačující se tím, že na každých 100 hmot. dílů směsi epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 200 až 600 s nenasycenou polyesterovou pryskyřicí na bázi nenasycených a nasycených dikarboxylových kyselin a polyolů, ve hmot. poměru 1 : 9 až 9 : 1 obsahují 2 až 55 hmot. dílů nenasycených monomerů zvolených ze skupiny zahrnující styren, jeho metyl- a halogenderiváty a alkylestery kyselin akrylové a metakrylové s počtem uhlíkových atomů a alkylové skupině 1 až 8, 0,3 až 15 hmot. dílů iniciátoru typu organických peroxidů, 1 až 25 hmot. dílů katalyzátoru iontové polymerace na bázi rovnovážných směsí kyseliny fluorovodíkové a borité a popřípadě ještě 0,04 hmot. dílu, vztaženo na obsah kovu, urychlovače ze skupiny organických solí kobaltu a vanadu a anorganických solí lithia, až 20 hmot. dílů plastifikátoru a až 100 hmot. dílů pigmentů a/nebo plniv.
2. Tvrditelné kompozice podle bodu 1, vyznačené tím, že nenasycené polyesterové pryskyřice s výhodou obsahují vázaný halogen, především chlor nebo brom.
3. Tvrditelné kompozice podle bodů 1 a 2, vyznačené tím, že hmotový poměr epoxidové pryskyřice k nenasycené polyesterové pryskyřici je s výhodou 1 : 1 až 2 : 1.
4. Tvrditelné kompozice podle bodu 1, vyznačené tím že jako plastifikátor obsahují chlorované alkany, zejména chlorovaný parafin a/nebo chlorovaný difenyl.
5. Tvrditelné kompozice podle bodu 1, vyznačené tím, že katalyzátor iontové polymerace na bázi rovnovážných směsí kyseliny fluorovodíkové a borité je s výhodou modifikován reakcí s glycidyleterem ve hmot. poměru 1 : 1 až 1 : 3.