

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Ütésálló epoxigyanta-készítmények

S.B.G. & K. Kft.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

72.257/SZE

A 2

P 0 1 0 4 6 7 1 . 1

A jelen találmány speciális dien-kopolimerek és fenolcsoporttal végződő poliuretánok vagy polikarbamid-műgyanták epoxigyantákkal képzett keverékeinek és/vagy epoxigyanták dien-kopolimerrel és/vagy poliuretánnal vagy polikarbamiddal képzett adduktjaiból álló keverékeinek alacsony hőmérsékleten különösen jó tulajdonságokkal rendelkező, ütésálló epoxigyanta-ragasztóanyagként, valamint reaktív, előnyösen egykomponensű, alacsony hőmérsékleten különösen jó tulajdonságokkal rendelkező olvadó ragasztóanyagként történő alkalmazásával foglalkozik

Az epoxigyanta-alapú, reaktív olvadó ragasztóanyagok ismertek. A gép-, jármű- vagy műszergyártásban, különösen a repülőgép-, vasútijármű-, vagy gépkocsigyártásban a különböző fémekből készült alkatrészeket és/vagy a plattírozott alkatrészeket egyre növekvő mértékben ragasztóanyaggal illesztik össze. A szerkezeti ragasztásoknál, ahol a szilárdság fontos követelmény, széles körben alkalmaznak epoxid ragasztóanyagokat, különösen hőre keményedő, egykomponensű ragasztóanyagokat, gyakran reaktív olvadó ragasztóanyag alakjában. A reaktív olvadó ragasztóanyagok szobahőmérsékleten szilárdak, maximum kb. 80 – 90°C hőmérsékleten viszont meglágyulnak, és hőre lágyuló anyaghoz hasonlóan viselkednek. Magasabb hőmérsékleten, körülbelül 100°C-tól, az olvadó ragasztóanyagokban jelen lévő látens keményítő a hőmérséklet emelkedésének hatására aktiválódik, így az irreverzibilis kikeményedés hőre keményedő műanyagot eredményez. Az alkatrészek összeillesztésénél, például a járműiparban, a meleg ragasztóanyagot felviszik legalább egyik szubsztrát felületére, majd az összekötendő alkatrészeket összeillesztik. A ragasztóanyag a



Tehűtés során fizikailag megdermed, ezáltal kielégítő kezelési szilárdságot nyer, azaz ideiglenes kötésként szolgál. Az így egymáshoz kötött alkatrészeket, ezek után különböző mosó-, foszfátáló- és mártólakk-fürdőkben tovább kezelik. A ragasztóanyagot csak a legvégén, magasabb hőmérsékletű kemencében szilárdítják meg

A hagyományos epoxigyanta-alapú ragasztóanyagok és olvadó ragasztóanyagok megkeményedett állapotban kemények és merevek. Habár az ezeket alkalmazó ragasztások rendszerint nagyon magas húzó-nyírószilárdságot mutatnak, azonban, különösen alacsony hőmérsékleten, a hántó, ütő vagy ütő-hántó igénybevételnél ezek lepattannak, így az ilyen beavatkozások következtében a ragasztófuga könnyen elenged. Ezért már számos javaslat létezik az epoxigyanta rugalmas adalékanyagokkal történő módosítására, miáltal a merevsége jelentősen csökkenne. Egyik szokásos eljárás speciális kaucsuknak az epoxigyantávak képzett adduktján alapszik, amely heterodiszperz rendszerként szerepel az epoxidmátrixban, így az epoxid ütésállóbbá válik. Ezt az epoxigyanta készítményt „toughened”-nek is nevezik. Ilyen szokásos, ismert epoxigyanta módosítási eljárás az epoxigyanta reagáltatása karboxilcsoporttal végződő polibutadién-ko-akrilonitrilkopolimerrel. Ezt a kaucsuk-epoxid adduktot aztán egy vagy több különböző epoxigyantába diszpergálják. Ekkor az epoxigyanta és a karboxilcsoportot tartalmazó butadién-akrilonitril-kaucsuk reakcióját úgy kell véghezvinni, hogy az ne vezessen az addukt idő előtti kikeményedéséhez. Habár az ezúton módosított epoxigyanta készítmények az ütésállóság tekintetében már jelentős javulást mutatnak a módosítatlan epoxigyantákhoz képest, mégis a hántó, illetve ütő-hántó behatásokkal szembeni ellenállásuk még mindig nem kielégítő.



Az EP-A-0 343 676 számú szabadalmi bejelentésből ismertek olyan ragasztóanyag-készítmények, melyek több epoxigyanta, egy fenolos gyanta, valamint egy poliuretán-epoxid addukt keverékéből állnak. A poliuretán-epoxid addukt primer és szekunder hidroxilcsoportokat tartalmazó több polialkilénglikol homo- és kopolimer, egy diizocianát és legalább egy epoxigyanta reakcióterméke. Erről az olvadó ragasztóanyag-készítményről megállapított, hogy a nyírószilárdság, a hántó- és ütésállóság tekintetében jobb a különböző kereskedelmi, egykomponensű olvadó ragasztóanyag-készítményeknél, de a kikeményedett ragasztófuga alacsony hőmérsékleten tanúsított ragasztóanyag-tulajdonságairól nincsenek adatok.

Az US-A-5 290 857 számú szabadalmi bejelentés egy epoxigyanta ragasztóanyag-készítményt ír le, mely egy epoxigyantát, egy poralakban levő mag/héj-polimert és egy hőre aktiválódó keményítőt tartalmaz. A porformájú mag/héj-polimer egy akrilát- vagy metakrilát-polimert tartalmazó, -30°C vagy alacsonyabb üvegesedési hőmérséklettel rendelkező magból és egy térhálósító monomer egységeket tartalmazó akrilát- vagy metakrilát-polimer héjből áll, melynek üvegesedési hőmérséklete 70°C vagy magasabb. A mag/héj tömegaránya 10:1 – 1:4 között van. Amint leírják, ez a készítmény kielégítő ragasztóanyag-tulajdonságokat mutat az ütésállóság, húzó-nyírószilárdság és T-hántószilárdság tekintetében, továbbá jó parciális gélezhetőséggel rendelkezik. Az ezekből az anyagokból készült ragasztók alacsony hőmérsékleten mutatott tulajdonságairól nincs adat.

Az US-A-5 686 509 számú szabadalmi bejelentés hasonlóképp egy epoxigyantára vonatkozó adhéziót erősítő készítményt ír le, mely egy- vagy kétértékű fémkationnal ionosan térhálósított, poralakú kopolimerreszecskekből áll. Ennél a mag/héj-polimer magrésze egy dienmonomerből és adott esetben



férhálósító monomer egységekből tevődik össze, és az üvegesedési hőmérséklete -30°C vagy alacsonyabb. A héjkopolimer akrilát vagy metakrilát monomer egységekből és gyökös, polimerizálható, telítetlen karbonsav egységekből áll; üvegesedési hőmérséklete legalább 70°C . A ragasztóanyag-készítmény 100 rész epoxigyantát, 15-60 tömegrész adhéziót erősítő kopolimerport és 3-30 tömegrész hőre aktiválódó keményítőt kell tartalmazzon. Ezt a készítményt gépkocsialkatrészek szerkezeti ragasztóanyagaként javasolják. Ezen ragasztók alacsonyabb hőmérsékleten tanúsított tulajdonságairól nincs adat.

Az EP-A-0 308 664 számú szabadalmi bejelentésből ismertek olyan epoxigyanta-készítmények, melyek butadién-akril-nitril vagy hasonló butadién-kopolimer bázisú, karboxilcsoportot tartalmazó kopolimerek epoxid-adduktját, valamint epoxigyantában oldható vagy diszpergálható, izocianátcsoportra végződő, elasztomer prepolimerek polifenollal vagy aminofenollal képzett reakciótermékét, valamint ezen adduktok epoxigyantával képzett további termékeit tartalmazzák. Ezek a készítmények tartalmazhatnak továbbá egy vagy több epoxigyantát is. Továbbá ezeknek a készítményeknek a kikeményítéséhez aminofunkciós keményítők, poliamino-amidok, polifenolok, polikarbonsavak és anhidridjeik vagy katalitikus keményítőszerek, illetve adott esetben gyorsítók ajánlottak. Ezekről a készítményekről megállapítják, hogy alkalmasak ragasztónak, minthogy az adott készítményektől függően nagy szilárdsággal, magas üvegesedési hőmérséklettel, nagy hántószilárdsággal, nagy fajlagos ütőmunkával vagy nagy szakadásterjedési ellenállással rendelkezhetnek.

Az EP-A-0 308 664 számú szabadalmi bejelentésben nincs adat arról, hogy az ott leírt ragasztóanyag készítmény jó ütésállósággal bírna alacsony hőmérsékleten is.



Az EP-A-0 353 190 számú szabadalmi bejelentés egy epoxigyantakészítményt ír le, mely egy epoxigyanta és egy karboxilált butadién-akril-nitril-kopolimer adduktjából, valamint egy hidroxil-, merkaptó- vagy aminocsoportra végződő polialkilénglikol fenolkarbonsavval képzett reakciótermékéből áll, melynek fenolos csoportjai epoxigyantával reagáltattak. Az EP-A-0 353 190 számú szabadalmi bejelentés szerint, ez a készítmény ragasztóanyagok, ragasztófilmek, tapaszok (patches), tömítőanyagok, lakkok vagy mátrixgyanták előállítására alkalmas. Arról nincs adat, hogy az ezúton előállított ragasztóanyagok alacsony hőmérsékleten is jó ütésállósággal rendelkezzenek.

Az EP-A-0 354 498, illetve az EP-A-0 591 307 számú szabadalmi bejelentések kitanítása szerinti reaktív olvadó ragasztóanyag-készítmények egy gyantakomponensből, annak legalább egy, hőre aktiválódó látens keményítőjéből, valamint adott esetben gyorsítókból, töltelékanyagokból, tixotróp segédanyagokból és további szokásos összetevőkből állíthatók elő, ahol a gyantakomponenst egy szobahőmérsékleten szilárd és egy szobahőmérsékleten folyékony epoxigyantának és egy vagy több egyenes vagy elágazó láncú, aminocsoportra végződő polioxipropilénnek reagáltatásával kapják meg. Ehhez az epoxigyantát olyan mennyiségben kell az aminoterminális polioxipropilénhez képest alkalmazni, hogy az epoxicsoportok aminocsoportokkal szembeni túlsúlya biztosítva legyen. Ezek a készítmények jó hántóellenállást mutatnak a szöghántolási próba során, mely alacsony hőmérsékleten is megmarad.

A jelen találmány feladata, a bevezetőben leírt típusú reaktív ragasztóanyagokat addig tökéletesíteni, míg azok kielégítő rugalmasságot nyernek, és magasabb hántószilárdságot mutatnak nemcsak szobahőmérsékleten, hanem főként alacsonyabb (0°C alatti) hőmérsékleten is. Különösen magas értéket kell mutatnia a hántószilárdságnak alacsony



hőmérsékleten és minél magasabbat az ütésállóságnak azért, hogy a szerkezeti ragasztások baleset esetén is megfeleljenek a gépjárműgyártás modern biztonsági előírásainak („crash-viselkedés”). Ugyanakkor ügyelni kell rá, hogy ezen tökéletesítő eljárások során a magasabb hőmérsékleten mutatkozó hántószilárdság, valamint a húzó-nyírószilárdság ne csökkenjen. Ezen kívül, a reaktív ragasztóanyagnak közvetlen a felhasználás után és a végérvényes kikeményítés előtt kielégítő kimosódási-ellenállással kell rendelkeznie. Továbbá, a készítménynek, mint magas viszkozitású, melegen feldolgozandó ragasztóanyagnak formálhatónak kell lennie. A ragasztóanyag formálásának másik lehetősége, hogy egy úgynevezett „rohbau” kályhában termikus előreakciót végzünk, vagy a fugarész indukciós hevítésével zselésítünk.

A feladat találmány szerinti megoldása az igénypontokból kivehető. Lényegében egy olyan készítmény alkalmazását jelenti, ahol az alacsony hőmérsékleten is jó ütésállóságú szerkezeti ragasztóanyag az alábbi összetevőket tartalmazza:

A) egy kopolimert, melynek legalább egyik üvegesedési hőmérséklete -30°C vagy annál alacsonyabb, és epoxidokkal reagáló csoportokkal rendelkezik; valamint

B) egy poliuretán-prepolimer és egy polifenol vagy aminofenol reakciótermékét; valamint

C) legalább egy epoxigyantát.

A szerkezeti ragasztóanyag a jelen találmány értelmében olyan ragasztóanyag, amely acélragasztásnál szobahőmérsékleten legalább 15 MPa, 90°C -os magasabb hőmérsékleten még mindig több, mint 10 MPa húzó-nyírószilárdsággal rendelkezik. A ragasztóanyag jó ütésállósággal rendelkezik



álcsony hőmérsékleten akkor, ha az ISO 11343 számú szabvány szerint az ütőhántómunka 2 m/sec sebességnél, -20°C hőmérsékleten legalább 5 J.

Emellett az (A), (B) és (C) komponensek mindig jelenthetik a megadott típusú vegyületek keverékeit is. Előnyösen az (A) és (B) komponenst elválasztva reagáltatjuk a sztöchiometrikusan nagy feleslegben levő epoxigyantával, majd további epoxigyantával, hőmérsékletre aktiválódó keményítővel és/vagy további adalékanyagokkal keverjük össze.

Az (A) komponens kopolimerjei lehetnek például karboxilcsoportot tartalmazó 1,3–dienpolimerek és további poláros, etilénes, telítetlen komonomerek. Dienként használhatunk izoprént, kloroprént vagy előnyösen butadiént. Poláros, etilénes, telítetlen komonomer például az akrilsav, a metakrilsav, az akril- vagy metakrilsav kis szénatomszámú alkilészterei, például metil- vagy etilészterei, az akril- vagy metakrilsav amidjai, a fumársav, az itakonsav, a maleinsav vagy ezek kis szénatomszámú alkilészterei vagy félészterei, a maleinsav- vagy itakonsavanhidrid, a vinilészterek, például a vinilacetát, illetve különösen az akril-nitril vagy a metakril-nitril. Különösen előnyös (A) kopolimerek a karboxilcsoport végződésű butadién-akril-nitril-kopolimerek (CTBN), amelyek folyékony alakban Hycor kereskedelmi néven kaphatók a B.F. Goodrich cég forgalmazásában. Ennek a molekulatömege 2000-5000 és akril-nitril tartalma 10-30%. Konkrét példák: Hycor CTBN 1330x8, 1300x13 vagy 1300x15.

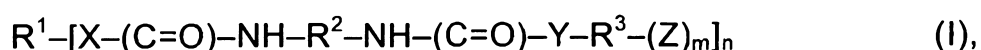
(A) komponensként használhatjuk továbbá az US-A-5 290 857, illetve az US-A-5 686 509 számú szabadalmi bejelentésekből ismert mag/héj-polimereket. Ezekben a magmonomereknek az üvegesedési hőmérséklete kisebb vagy egyenlő kell legyen, mint -30°C. A monomereket választhatjuk a fent említett dienmonomerek vagy alkalmas akrilát- vagy metakrilátmonomerek közül, de adott



• esetben a magpolimer csekély mennyiségben térhálósító komonomer egységeket is tartalmazhat. A héj itt kopolimerekből épül fel, melyek üvegesedési hőmérséklete legalább 60°C. A héj előnyösen kis szénatomszámú alkil-akrilát- vagy metakrilát monomer egységekből (metil-, illetve etilészterek), valamint poláros monomerekből, például (met)akril-nitrilből, (met)akrilamidból, sztírolból vagy gyökösen polimerizálható, telítetlen karbonsavakból vagy karbonsavanhidridekből áll.

Különösen előnyös (A) komponensek az epoxigyanták és a fent nevezett, folyékony CTBN-kaucsukok adduktjai.

A (B) komponens az (I) általános képlettel írható le,



ahol

m jelentése 1 vagy 2;

n jelentése 2 vagy 3;

R¹ jelentése egy polialkilénglikol-maradék, a funkciós csoportok (hidroxil- vagy aminocsoport) eltávolítása után;

R² jelentése 6-14 szénatomos alkil-, aril-, aralkilcsoport (diizocianát-maradék az izocianátcsoportok eltávolítása után);

X, Y jelentése –O- vagy –S- atom vagy –NR⁴- általános képletű csoport, ahol R⁴ jelentése hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport;

R³ jelentése egy széngyűrűs-aromás vagy aralifás, m+1 értékű csoport, az aromás gyűrűhöz közvetlen kapcsolódó Z csoporttal;

Z jelentése hidroxilcsoport vagy –NHR⁴ általános képletű csoport (egy polifenol vagy amino-fenol-maradék a funkcionális csoportok eltávolítása után).

Emellett a (B) komponens egy di- vagy poliaminnak vagy di- vagy poliólnak egy diizocianáttal képzett reakcióterméke. Az aminocsoportok vagy hidroxilcsoportok és az izocianátcsoporthoz közti sztöchiometrikus arányt úgy választjuk meg, hogy az izocianátcsoporthoz sztöchiometrikus feleslegben legyenek, ez a sztöchiometrikus felesleg előnyösen 1,5-2 az aminocsoportokhoz vagy a hidroxilcsoportokhoz viszonyítva. Az így létrejött izocianátcsoporthoz végződő poliuretán-prepolimert aztán polifenol vagy aminofenol feleslegben maradó mennyiségével úgy reagáltatjuk, hogy a reakciótermék végcsoportként fenolos vagy aminocsoportot hordoz. Ehhez a reakciókeverékhez a továbbiakban még poliészter-poliolt is keverhetünk. Az így kapott reakciókeveréket rendszerint közvetlenül keverjük a további készítmény-összetevőkhöz, mint az (A) komponenshez és további epoxigyantához. A reakciókeveréket azonban epoxigyanta nagyarányú sztöchiometrikus feleslegben lévő mennyiségével is reagáltathatjuk úgy, hogy az addukciós termék epoxicsoporthoz végződjön.

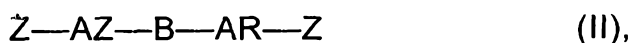
A polifenolok vagy aminofenolok addíciójához elvileg több poliuretán-prepolimert is használhatunk, előnyösek azonban a hidroxil- vagy aminocsoportra végződő polialkilénglikolok, különösen a di- vagy trifunkcionális, hidroxil- vagy aminocsoportra végződő polipropilénglikolok, polietilénglikolok vagy a propilénglikol és etilénglikol kopolimerjei, valamint különösen előnyösek a politetrametilénglikolok (poli-THF) is. Ezen kívül poliuretán-prepolimer építőkomponenseiként az amino- vagy hidroxilcsoportra végződő polibutadiének is megfelelnek. A hidroxil- vagy aminocsoportra végződő polialkilénglikolok, valamint a szóban forgó polibutadién származékok molekulatömege 400-5000.

A poliuretán-prepolimer előállításához szükséges di-vagy poliizocianátokként elvileg a poliuretánkémiából ismert összes aromás, alifás vagy cikloalifás poliizocianát megfelel.

Ilyen alkalmas aromás poliizocianátok például: a toluilén-diizocianát (TDI) összes izomere - akár tiszta izomer alakjában, akár több izomer keverékeként -, a naftalin-1,5-diizocianát, a difenil-metán-4,4'-diizocianát (MDI), a difenil-metán-2,4'-diizocianát, valamint a 4,4'-difenil-metán-diizocianát 2,4'-izomerekkel képzett keverékei vagy ezek magas funkciós számú oligomerekkel képzett keverékei (úgynevezett nyers-MDI). Alkalmas cikloalifás poliizocianátok például a fent nevezett aromás diizocianátok hidrogénezett termékei, mint amilyen a 4,4'-diciklohexil-metán-diizocianát ($H_{12}MDI$), az 1-(izocianáto-metil)-3-izocianáto-1,5,5-trimetil-ciklohexán (izoforon-diizocianát, IPDI), a ciklohexán-1,4-diizocianát, a hidrogénezett xililén-diizocianát (H_6XDI), a m- vagy p-tetrametil-xilol-diizocianát (m-TMXDI, p-TMXDI) és a dimerzsírsav-diizocianát. Alifás poliizocianát például a hexán-1,6-diizocianát (HDI), az 1,6-diizocianáto-2,2,4-trimetil-hexán, az 1,6-diizocianáto-2,4,4-trimetil-hexán, a bután-1,4-diizocianát, valamint az 1,12-dodekán-diizocianát ($C_{12}DI$). Különösen előnyösek az alifás, cikloalifás vagy az aralifás diizocianátok.

A (B) reakciótermékhez felhasználható polifenolok, illetve aminofenolok vagy aromás di- vagy trihidroxivegyületek, amelyek egy- vagy többgyűrűs széngyűrűs-aromás vegyületből származnak, vagy megfelelő amino-hidroxi-vegyületek. Ezekben az aromás gyűrűk vagy kondenzáltak, vagy egy hídtagon, illetve kovalens kötéson keresztül kapcsolódnak egymással.

Fent említett vegyület például a hidrokinon, a rezorcin, a pirokatekin, a dihidroxy-naftalin izomerei (tiszta izomerek vagy több izomer keveréke), a dihidroxi-antracén izomerei, valamint a megfelelő amino-hidroxi-vegyületek. Azokat a széngyűrűs-aromás vegyületekből származó polifenolokat vagy aminofenolokat, melyek aromás gyűrűi hídtagokkal kapcsolódnak, a (II) általános képlet írja le:



ahol

Z jelentése a fent leírtakkal egyező;

AR jelentése egy egygyűrűs, aromás csoport, amely adott esetben alkil- vagy alkenilcsoportokkal tovább helyettesíthető;

B jelentése a hídtag, amely lehet egy kovalens kötés, $-\text{CR}^5\text{R}^6$ - általános képletű csoport, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ atom, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$ képletű, $-\text{CONR}^7$, vagy $-\text{SiR}^8\text{R}^9$ - általános képletű csoport, ahol R^5 , R^6 és R^7 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, $-\text{CF}_3$ képletű csoport vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport, illetve R^5 és R^6 a közös szénatom együtt, egy 5-7 szénatomos cikloalifás gyűrűt képez; R^8 és R^9 jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport. A (II) általános képletű vegyület B és Z csoportja, egymástól függetlenül orto-, meta- vagy parahelyzetben állhat. Különösen előnyös (II) általános képletű vegyület a 4,4'-dihidroxidifenil vagy a biszfenol A és/vagy a biszfenol F.

A (B) komponensben adott esetben alkalmazott poliészter-poliolok, olyan ismert poliészter-poliolok, mint amiket a poliuretánkémiában, például az olvadóragasztóanyagok előállításánál használnak.

Ilyen poliészter-poliolok például a dikarbonsavak – mint a glutársav, adipinsav, szebacinsav, parafasav, 3,3-dimetil-glutársav, tereftálsav, izoftálsav, dimerzsírsav – alacsony szénatomszámú, kétértékű alkoholokkal – mint amilyen az etilén-glikol, propilén-glikol, 1,4-butándiol, dietilén-glikol, trietilén-glikol vagy dimerzsíralkohol – képzett reakciótermékei. Adott esetben a megfelelő poliészter-poliolok kismértékben elágazók is lehetnek, ekkor az előállításuk során alárendelt mennyiségben trikarbonsavat, illetve háromértékű alkoholt használunk.

A (C) komponenshez, az epoxi-adduktképzéshez, illetve az (A) és (B) komponensek keverékéhez szükséges epoxigyantaként nagyszámú poliepoxidot



használhatunk, melyek legalább két 1,2-epoxicsoportot tartalmaznak molekulánként. Ezen poliepoxyvegyületek epoxi-egyenértéke 150-4000 között változhat. A poliepoxyidok alapvetően telített, telítetlen, ciklusos vagy aciklusos, alifás, aliciklusos, aromás vagy heterociklusos poliepoxyidvegyületek lehetnek. Alkalmas poliepoxyid például a poliglicidiléter amelyet epiklórhidrin vagy epibrómhidrin és egy polifenol alkáli jelenlétében végzett reakciójával kapunk. Erre megfelelő polifenol például a rezorcin, a pirokatekin, a hidrokinon, a biszfenol A (bisz(4-hidroxi-fenil)-2,2-propán), a biszfenol F (bisz(4-hidroxi-fenil)-metán), a bisz(4-hidroxi-fenil)-1,1-izobután, a 4,4'-dihidroxi-benzofenon, a bisz(4-hidroxi-fenil)-1,1-etán, az 1,5-hidroxi-naftalin.

További elvileg alkalmas poliepoxyidok még a polialkoholok vagy diaminok. poliglicidiléterei. Ezek a poliglicidiléterek polialkoholokból származnak, mint amilyen az etiléneglikol, dietiléneglikol, trietiléneglikol, 1,2-propiléneglikol, 1,4-butiléneglikol, trietiléneglikol, 1,5-pentándiol, 1,6-hexándiol vagy trimetilolpropán.

További poliepoxyidok a polikarbonsavak poliglicidilészterei, például a glicidol vagy az epiklórhidrin alifás vagy aromás polikarbonsavakkal, mint amilyen az oxálsav, borostyánkősav, glutársav, tereftálsav vagy dimerzsírsav, képzett reakciótermékei

További epoxidok származtathatók az olefinés, telítetlen, cikloalifás vegyületek vagy natív olajok és zsírok epoxidálásából.

Különösen előnyösek azok az epoxigyanták, amelyek a biszfenol A vagy biszfenol F és az epiklórhidrin reakciójából származnak. Ehhez rendszerint folyékony és szilárd epoxigyanták keverékét használjuk, ahol a folyékony epoxigyanta előnyösen biszfenol A bázisú, és kielégítően alacsony molekulatömeggel rendelkezik. Különösen az (A) és a (B) komponensek



adduktképzéséhez használunk szobahőmérsékleten folyékony epoxigyantát, melynek az epoxid-egyenértéktömege rendszerint 150–220, különösen előnyösen 182–192.

A reaktív ragasztóanyag keménysége kihűlt állapotban, azaz különösen az összeillesztendő felületekre való felhordás után, de a kikeményedés előtt, függ a kondenzáció fokától és ezáltal főként a (B) komponens molekulatömegétől, valamint a szilárd és a folyékony epoxigyanta arányától. Minél magasabb a (B) komponens kondenzációs foka (és ezáltal a molekulatömege), és minél magasabb a készítményben a szilárd epoxigyanta aránya, annál keményebb a kihűlt, félkristályos ragasztóanyag.

Az (A), (B) és (C) komponensekből álló epoxigyanta-kötőanyag rendszerben hőre aktiválódó vagy látens keményítőként használhatunk guanidint, helyettesített guanidint, helyettesített karbamidot, melamingyantát, guanaminszármazékot, ciklusos tercier amint, aromás amint és/vagy ezek keverékeit. A kikeményítési reakcióban a keményítő sztöchiometrikus vagy katalitikusan mennyiségben is hatékony lehet. Helyettesített guanid például a metil-guanidin, dimetil-guanidin, trimetil-guanidin, tetrametil-guanidin, metil-izobiguanidin, dimetil-izobiguanidin, tetrametil-izobiguanidin, hexametil-izobiguanidin, heptametil-izobiguanidin és különösen a ciano-guandin (diciándiamid). Alkalmas guanidinszármazék az alkilált benzoguanamin-gyanta, a benzoguanamin-gyanta vagy a (metoxi-metil)-(etoxi-metil)-benzoguanamin. Az egykomponensű, hőre keményedő olvadó-ragasztóanyagoknál természetesen alapfeltétel, hogy ezek az anyagok a gyantarendszerben szobahőmérsékleten alacsony oldhatósággal rendelkezzenek, így itt a kemény, finomra őrölt keményítők – különösen a diciándiamid – előnyösek. Ezáltal a készítmény jó stabilitása biztosított.



Kiegészítőleg, vagy a nevezett keményítők helyett katalitikusan aktív, helyettesített karbamidokat is használhatunk. Különösen ilyenek a p-klór-fenil-N,N-dimetil-karbamid (Monuron), a 3-fenil-1,1-dimetil-karbamid (Fenuron), vagy a 3,4-diklór-fenil-N,N-dimetil-karbamid (Diuron). Elvileg katalitikusan aktív tercier akril- vagy alkilaminokat is használhatunk, például benzil-dimetil-amint, trisz(dimetil-amino)-fenolt, piperidint vagy piperidinszármazékokat, azonban ezek túl magas oldhatóságot mutatnak a ragasztóanyag-rendszerben, így itt nem érhető el az egykomponensű rendszer kellő stabilitása. Katalitikusan aktív gyorsítóként alkalmazhatunk továbbá különféle, előnyösen szilárd imidazolszármazékokat. Megemlíthető például a 2-etil-2-metil-imidazol, az N-butil-imidazol, a benzimidazol, valamint az N-(1–12 szénatomos)alkil-imidazolok vagy az N-aril-imidazolok.

A jelen találmány szerinti ragasztóanyag rendszerint tartalmaz még további ismert töltelékanyagokat, például különféle őrlött vagy lecsapott krétákat, kormot, kalcium-magnézium-karbonátot, súlypátot, valamint különösen szilikát töltelékanyagokat, mint amilyenek az alumínium-magnézium-kalcium-szilikát típusú töltelékanyagok, például a wollastonit vagy a klorit.

A találmány szerinti ragasztóanyag-készítmény tartalmazhat további segéd- és adalékanyagokat, például lágyítókat, reaktív higítókat, reológia segédanyagokat, nedvesítőszereket, öregedésgátlószereket, stabilizátorokat és/vagy színező pigmenteket.

A találmány szerinti ragasztóanyagot formálhatjuk egyrészt egykomponensű ragasztóanyagként, akár nagy viszkozitású, melegben alkalmazható ragasztóanyag formájában, akár hőrekeményedő olvadó-ragasztóanyagként is. A ragasztóanyagot kialakíthatjuk továbbá egykomponensű,



előre zselésíthető ragasztóanyagként, ebben az esetben a készítmény vagy finomszemű, hőre lágyuló port, például polimetakrilátot, poli(vinil-butirál)t vagy más hőre lágyuló (ko)polimert tartalmaz, vagy a keményítőrendszert úgy állítjuk össze, hogy a kikeményedés két lépésben történjen, ahol a zseléedés a ragasztóanyag csak egy részleges kikeményedését okozza, és a végső keménységet a járműgyártás során, például a lakkozókemencében, előnyösen a KTL-kemencében (KTL= katódos elektro-bemerítő lakkozás) éri el.

A találmány szerinti ragasztóanyag-készítményt kétkomponensű epoxi-ragasztóanyagként is kialakíthatjuk, amelynél a két reakciókomponenst csak röviddel a felhasználás előtt keverjük össze egymással, a kikeményedés ezt követően szobahőmérsékleten vagy kissé magasabb hőmérsékleten következik be. A kétkomponensű epoxi-ragasztóanyagokhoz második reakciókomponensként használhatunk önmagukban ismert reakciókomponenseket, például di- vagy poliaminokat, aminocsoportra végződő polialkilénglikolokat (például Jeffamin, amino-poli-THF) vagy poliaminoamidokat. További reakciópartnerek lehetnek a merkaptocsoportot tartalmazó prepolimerek, mint amilyenek a folyékony tiokol-polimerek. Elvileg a találmány szerinti epoxi-készítményt kikeményíthetjük úgy is, hogy a kétkomponensű ragasztóanyag-készítményben második összetevőként karbonsavanhidrideket használunk.

A korábbiakban említett felhasználások mellett a találmány szerinti ragasztóanyag-készítményt kiöntőanyagként is használhatjuk a villamosiparban és az elektronikai iparban, továbbá az elektronikai iparban „attach” ragasztóanyagként, amellyel az alkatrészeket rögzítik a vezetőlemezhez. A találmány szerinti készítmények további felhasználási lehetősége, hogy mátrixként használjuk őket a plattirozott anyagokhoz, például a szálerősített plattirozott anyagokhoz.



A találmány szerinti ragasztóanyagok különösen előnyös felhasználási módja mégis a szerkezeti ragasztóanyagként történő alkalmazásuk a járműgyártásban.

A ragasztóanyag felhasználhatósági tulajdonságaira – így a rugalmasságra, ütő-hántóállóságra vagy szakítószilárdságra – vonatkozó követelményeknek megfelelően, viszonylag tág határok közt változhat az egyes összetevők tömegaránya. A lényeges összetevők jellemző mennyiségei:

(A) komponens: 5–25 tömeg%, előnyösen 6–20 tömeg%;

(B) komponens: 5–30 tömeg%, előnyösen 5–20 tömeg%;

(C) komponens: 10–60 tömeg%, előnyösen 15–50 tömeg%; ahol ezeket az összetevőket egy vagy több folyékony és/vagy szilárd epoxigyantában hozzuk össze, mely adott esetben hígítóként kismolekulájú epoxidot is tartalmazhat;

töltelékanyag: 10–40 tömeg%;

keményítőkomponens (a hőre keményedő egykomponensű rendszerekhez): 1–10 tömeg%, előnyösen 3–8 tömeg%;

gyorsító: 0,01–3 tömeg%, előnyösen 0,1–0,8 tömeg%;

reológiai segédanyag (tixotrópszer): 0,5–5 tömeg%.

Amint azt már korábban említettük, a járműgyártásban alkalmazott modern szerkezeti ragasztóanyagokkal szemben támasztott követelmények egyre magasabbak, mivel egyre több, terhelésnek is kitett építőelemet ragasztási eljárással illesztenek össze. Mint G. Kötting és S. Singh „**A szerkezeti-ragasztóanyagokkal szemben támasztott követelmények a karosszériagyártásban**” [(Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau) Adhesion, 9:19–26 (1988)], cikkéből is kiderül, a ragasztóanyagnak a gyakorlati szempontokból fontos



követelményeknek kell megfelelnie, ide tartozik a rövid ütemidejű, automatizálható feldolgozás, az olajozott felületre való tapadás, a különböző felületfajtákra való tapadás, valamint a lakkozási folyamat körülményeivel való összeférhetőség (ellenállóképesség a mosó- és foszfátálófürdőkben, keményíthetőség a KTL-alapozás beégetése során, az ezt követő lakkozó- és szárítófolyamatokkal szembeni ellenállóképesség). Ezen kívül a modern szerkezeti ragasztóanyagoknak még kikeményedett állapotban is megfelelő szilárdsági és alakíthatósági tulajdonságokat kell mutatniuk. Ide tartozik a szerkezeti alkotórészek magas korrózió- vagy hajlító merevsége, valamint a ragasztás alakváltoztató képessége a mechanikai terhelések alatt. Az alkotórészek minél magasabb alakváltoztató képessége jelentős biztonsági előnyöket garantál a baleset alatti lökésszerű behatásoknál („crash-viselkedés”). Ez a viselkedés legjobban a kikeményedett ragasztások ütmunkájának a kiértékelésével határozható meg, ennél mind magas hőmérsékleten (+90°C-ig), mind különösen alacsonyabb hőmérsékleten (–40°C-ig) az ütmunka, illetve az ütő-hántómunka kielégítően magas értéke kívánatos, illetve szükséges. Emellett a minél magasabb húzó-nyírószilárdság is cél kell legyen. Mindkét szilárdsági tényezőt nagyszámú alapanyagon kell próbára tegyük, így főként olajozott lemezeken, például a karosszériák acéllemezein, különböző módokon horganyzott acéllemezeken, különféle alumíniumötvözetből vagy magnéziumötvözetből készült lemezeken, valamint acéllemezek „coil-coating” eljárással rétegzett „Bonazinc” vagy „Granocoat” típusú szerves bevonatain. Amint azt a következő példák is mutatják, a találmány szerinti ragasztóanyag-készítmény meglepő módon igen jól megfelel a kívánt követelményeknek.



Az elmondottak szemléltetésére az alábbiakban példákat adunk meg. A példák szemléltető célzatúak, és a találmány oltalmi körét nem korlátozzák. A készítményeknél minden tömegérték súlyrész, ha másként nincs megadva.

Példák

Az (A) komponens általános előállítása

Nitrogéngáz alatt, keverés közben, 140°C hőmérsékleten 3 órán keresztül karboxilcsoportra végződő poli(butadién-koakrilnitril)-t (Hycar CTBN 1300x13) reagáltatunk körülbelül 10 mólfeleslegben lévő folyékony DGEBA-epoxigyantával a reakció teljessé válásáig.

A (B) reakciótermék általános előállítása

Keverővel ellátott és melegíthető reaktorban nitrogéngáz alatt 120°C hőmérsékleten 1,85 egyenértékű diizocianáthoz egyenértéktömegű poliolt csepegtetünk 120°C-on. A reakciót 3 órán keresztül folytatjuk 120°C hőmérsékleten. A kapott izocianátterminált poliuretán prepolimert végül polifenol sztöchiometrikus feleslegével reagáltatjuk, a polifenolt egyszerre adva a reakciókeverékhez. A reakciót 120°C hőmérsékleten további 1 órán keresztül folytatjuk. Végül ezt a reakciókeveréket folyékony poliészter-poliolhoz keverjük. Az így kapott keveréket a ragasztóanyag előállításához használjuk.

A ragasztóanyag általános előállítása

Egy keverőben az (A), (B) komponenseket, valamint egy folyékony és egy szilárd epoxigyantát az adalékok – töltelékanyag, keményítő, gyorsító és reológiai segédanyag – hozzáadása mellett szobahőmérsékleten vagy adott esetben 80°C

hőmérsékleten homogénné keverjük, és adott esetben még meleg állapotban a tárolóba töltjük.

1.példa

A (B) komponenst a (B) reakciótermék általános előállítása szerint 66,3 tömegrész poli-THF-2000-ből (BASF cég), 10,3 tömegrész hexametilén-diizocianátból, 8,4 tömegrész rezorcinból és 15,0 tömegrész Dynakol 7250-ből (Hüls cég poliésztere) állítjuk elő.

Az (A) komponenst a fent említett eljárással állítjuk elő Hycar CTBN 1300x13-ből és egy folyékony DGEBA-gyantából. Így 40% butilkaucsukot tartalmazó és 900 epoxiegyenértéktömegű készítményt kapunk, melynek viszkozitása 80°C hőmérsékleten 200 Pa.s.

2–3. példa

A jelen találmány szerinti ragasztóanyag-készítményt az 1. példa szerinti (B) komponensből, az (A) komponensből, valamint egy folyékony DGEBA-gyantából (epoxiegyenértéktömeg 189), töltelékanyagból, diciándiamid keményítőből, gyorsítókból, tixotrópanyagként hidrofób kovasavból, valamint adott esetben hőre lágyuló polimerporból állítjuk elő. A készítményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1.táblázat

Találmány szerinti ragasztóanyag

Példa	2	3
(B) komponens, 1. példa szerinti	17,5	17,5
(A) komponens	6,5	6,5
flyékony DGEBA-gyanta	49,6	49,5
Wollastonit	17,5	14,5
diciándiamid	5,5	5,5
Fenuron	0,3	
imidazol/DGEBA-addukt		0,5
poli(vinil-butiral)		3,0
hidrofób kovasav	3,0	3,0

a Wollastonit egy töltelékanyag

a kovasav: Cabosil TS 720 (Cabot)

A 2. táblázatban a találmány szerinti példák készítményeinek és a technika állása szerinti ragasztóanyagoknak ragasztástechnikai tulajdonságait hasonlítjuk össze. Az 1. összehasonlító próbában Betamate 1044/3-t (Gurit cég, Essex) használtunk. Feltételezzük, hogy ez a ragasztó az EP-A-0 308 664 számú szabadalmi irat kitanítása szerint készült.

2.táblázat

Ragasztástechnikai tulajdonságok

Példa	2. példa	3. példa	1. összehasonlítás
ütésállóság, -40°C [J]	13,1	9,6	3,3
ütésállóság, -20°C [J]	16,5	11,5	2,6
ütésállóság, 0°C [J]	19,6	13,7	4,4
ütésállóság, szh [J]	21,8	14,4	5,2
ütésállóság, 50°C [J]	22,7	16,9	5,7
ütésállóság, 90°C [J]	21,5	18,2	7,0
hny -40°C [Mpa]	40,8	40,4	18,9
hny szh [Mpa]	29,5	29,4	16,6
hny +90°C [Mpa]	18,3	16,5	13,2
500 órás spt	27,8	24,4	15,2
1000 órás spt	26,9	23,4	13,3

űtésállóság: üő-hántőteszt az ISO 11343 szabvány szerint, 2 m/sec-nál
szh: szobahőmérséklet
hny: húzó-nyírószilárdság
spt: sópermetteszt
kohezív töretkép 100%, ha nincs másképp megadva

Amint az a kísérleti eredményekből kiderül, a jelen találmány szerinti ragasztóanyag az ISO 11343 szabványa szerinti üő-hántómunka tekintetében többszörösen jobb eredményt ért el, mint a technika állása szerinti ragasztóanyagok. A találmány szerinti ragasztóanyag üő-hántómunkája különösen alacsonyabb hőmérsékleten jelentősen jobb, mint a technika állása szerinti ragasztóanyagé, anélkül, hogy ezáltal a húzó-nyírószilárdság vagy a sópermettesztben az öregedési viselkedés romlana.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Készítmény felhasználása alacsony hőmérsékleten jó ütésállósággal rendelkező szerkezeti ragasztóanyagként, ahol a készítmény

- A) egy kopolimert, melynek legalább egyik üvegátmeneti hőmérséklete -30°C vagy ez alatti, és amelyik epoxigyantákkal reagáló csoportokkal rendelkezik, vagy ennek a kopolimernek poliepoxiddal képzett reakciótermékét;
- B) egy poliuretán prepolimer és egy polifenol vagy aminofenol reakciótermékét és
- C) legalább egy epoxigyantát tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti felhasználás, azzal jellemezve, hogy a készítmény (A) komponensének kopolimerje egy butadién bázisú kopolimer.

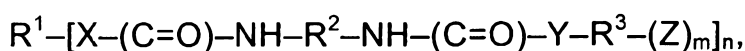
3. A 2. igénypont szerinti felhasználás, azzal jellemezve, hogy a készítmény (A) komponensének kopolimerje butadién-akrilnitril vagy butadién-(met)akrilsav-észter bázisú, karboxilcsoportokat tartalmazó kopolimer, butadién-akrilnitril-sztirol kopolimer vagy butadién-(met)akrilát-sztirol kopolimer.

4. Az 1. igénypont szerinti felhasználás, azzal jellemezve, hogy a készítmény (A) komponensének kopolimerje egy mag/héj-polimer, ahol a magpolimer egy dien-polimer vagy egy (met)akrilát-polimer, melynek üvegesedési hőmérséklete -30°C vagy alacsonyabb, és amely adott esetben 0,01-5 tömeg% diolefines komonomerrel lehet térhálósított; illetve ahol héjpolimer üvegesedési

hőmérséklete 60°C vagy magasabb, és alkil-(met)akrilát, (met)akril-nitril, (metil)-sztírol és olefinés telítetlen karbonsav vagy karbonsavanhidrid monomerekből, vagy ezek keverékéből épül fel.

5. Az előző igénypontok legalább egyike szerinti felhasználás, azzal jellemezve, hogy a készítmény (A) komponenseként egy epoxigyanta és egy, a 2-4 igénypontok szerinti kopolimer adduktját használjuk.

6. Az előző igénypontok legalább egyike szerinti felhasználás, azzal jellemezve, hogy a készítmény (B) komponense az



(I) általános képletű vegyület,

ahol

m jelentése 1 vagy 2;

n jelentése 2 vagy 3;

R^1 jelentése egy polialkilén-glikol-maradék, a funkciós csoportok (hidroxil- vagy aminocsoport) eltávolítása után;

R^2 jelentése 6-14 szénatomos alkilcsoport, arilcsoport vagy aralkilcsoport (egy diizocianát maradéka az izocianátcsoporthoz eltávolítása után);

X, Y jelentése -O- vagy -S- atom vagy $-NR^4$ - általános képletű csoport, ahol R^4 jelentése hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport;

R^3 jelentése egy széngyűrűs-aromás vagy aralifás, m+1 értékű csoport, az aromás gyűrűhöz közvetlenül kapcsolódó Z csoporttal; és

Z jelentése -OH képletű vagy $-NHR^4$ általános képletű csoport (egy polifenol vagy amino-fenol maradéka a funkcionális csoportok eltávolítása után).

7. Az 1–6. igénypontok szerinti felhasználás, azzal jellemezve, hogy a 6. igénypont szerinti (B) komponenst folyékony poliepoxiiban oldjuk.

8. Az 1–5. igénypontok szerinti felhasználás, azzal jellemezve, hogy a 6. igénypont szerinti (B) komponenst egy poliepoxiid sztöchiometrikus feleslegével reagáltatjuk.

9. Az előző igénypontok legalább egyike szerinti felhasználás, azzal jellemezve, hogy a készítmény az (A), (B) és C) komponenseken kívül tartalmaz még

D) egy látens keményítőt, amely lehet: diciándiamid, guanamin, guanidin, amino-guanidin, szilárd aromás diamin és/vagy egy keményítő-gyorsítót;

E) adott esetben lágyítókat, hígítókat, reológia segédanyagokat, töltelékanyagokat, nedvesítőszereket, öregedésgátlószereket és/vagy stabilizátorokat.

10. Az előző igénypontok legalább egyike szerinti, a járműgyártásban, repülőgépgyártásban vagy vasúti jármű gyártásában nagyszilárdságú, ütésálló szerkezeti ragasztóanyagként történő felhasználás, ahol a ragasztóanyag -20°C hőmérsékleten legalább 5 J-os ütő-hántómunkával jellemzett az ISO 11343 szabvány szerint .



11. A 10. igénypont szerinti készítmény felhasználása kötőanyagok gyártására, mint kiöntőanyag az elektromos, illetve elektronikai iparban, valamint mint „attach” ragasztóanyag a vezetőlemezek előállításánál az elektronikai iparban.

12. Készítmény ragasztóanyagként való felhasználásra, azzal jellemezve, hogy a fenti igénypontok bármelyike szerinti (A), (B) és (C) komponenseken kívül tartalmaz még:

D) egy látens keményítőt, amely lehet: diciándiamid, guanamin, guanidin, amino-guanidin, szilárd aromás diamin és/vagy egy keményítő-gyorsítót;

E) adott esetben lágyítókat, higítókat, reológia segédanyagokat, töltelékanyagokat, nedvesítőszereket és/vagy öregedésgátlószereket és/vagy stabilizátorokat;

F) 400–5000 molekulatömegű poliészterpoliolt; valamint

G) adott esetben hőrelágyuló polimerport.

13. A 12. igénypont szerinti (A), (B), (C), (D), (E), adott esetben (F), valamint adott esetben (G) komponensek kikeményítésére szolgáló eljárás a készítmény 80–210°C, előnyösen 120–180°C hőmérsékletre történő felmelegítése által.

14. Fémek és/vagy plattírozott anyagok összeragasztására szolgáló eljárás, az alábbi jelentős eljárási lépésekkel jellemezve:

- a 12. igénypont szerinti ragasztóanyag felvitele legalább az egyik összeillesztendő szubsztrátfelületre, adott esetben annak előzetes tisztítása és/vagy felületi kezelése után;



- az alkatrészek összeillesztése;
- adott esetben a ragasztóanyag előzsíelésítése;
- a ragasztás kikeményítése az alkatrészek 80–210°C, előnyösen 120–180°C hőmérsékletre történő melegítésével.

2001. 11. 21.

DS.

A meghatalmazott

ifj. Szentpéteri Ádám
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda
tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099