

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 347

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ (11)

(21) PV 128-88.Q
(22) Přihlášeno 06 01 88

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(13) B1
(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 59/42
C 08 G 63/12

(75)
Autor vynálezu

HÁJEK KAREL ing.,
JELÍNEK KAREL ing.,
MATĚJČEK ALOIS ing., CSc.,
KLEJCH JIŘÍ, PARDUBICE
TOMA ZDENĚK ing.,
BERKOVÁ JARMILA ing., OPAVA

(54) Způsob přípravy kyselých tvrdidel
epoxidových pryskyřic

(57) Nové typy tvrdidel pro dosaže-
ní dokonale rovných povrchů při vy-
tvrzování epoxidových systémů nátě-
rových hmot se připravují reakcí
anhydridů di- až trikarboxylových
kyselin s vícemocnými alkoholy a
vzniklé karboxylové estery se pak
modifikují reakcí s glycidylestery
acyklických monokarboxylových kysel-
lin. Obě reakce je možno katalyzovat
sloučeninami kovů 2. a 4. sloupce
periodického systému prvků a/ nebo
organickými dusíkatými bázemi a pro-
vádět v atmosféře inertního plynu.

Vynález se týká způsobu přípravy kyselých tvrdidel pro epoxidové pryskyřice, především pro práškové systémy na jejich bázi.

Epoxidové pryskyřice tvoří významnou skupinu syntetických pryskyřic, nacházející široké uplatnění v mnoha oblastech, zejména jako pojivová složka nátěrových hmot, ztužených hmot, tmelů, lepidel, licích pryskyřic a lisovacích hmot. Epoxidové pryskyřice se vyrábějí z 80 až 90 % na bázi 2,2 - bis (4-hydroxyfenyl) - propanu. Protože patří do skupiny reaktoplastů, je stejně důležitou složkou systémů i partnerská komponenta - tvrdidlo. Při vytvrzování se chemickými reakcemi převádějí nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné epoxidové sloučeniny na netavitelné a nerozpustné polymery s převážně trojrozměrnou strukturou. Ty vykazují řadu vynikajících vlastností, jako je mechanická pevnost, pružnost, rozměrová stálost, tepelná a chemická odolnost aj. Známá tvrdidla epoxidových pryskyřic je možno rozdělit na základě jejich chemických vlastností a reakčního mechanismu během vytvrzování do tří skupin. Jsou to anhydridy organických dikarboxylových a polykarboxylových kyselin, reaktivní diaminy a polyaminy a katalyticky působící báze a kyselé sloučeniny. Anhydridy patří do skupiny kyselých tvrdidel. V praxi se používají zejména anhydridy odvozené od kyselin jantarové, citrkonové, 1, 2, 3, 6 - tetrahydroftalové, 4-methyl- 1, 2, 3, 6 - tetrahydroftalové, hexahydroftalové, bicyklo [2, 2, 1] hept-5-en- 2, 3 - dikarboxylové, ftalové a trimellitové. Nejstarším typem je anhydrid kyseliny ftalové, jehož nedostatkem je vyšší teplota tání a sklon k sublimaci. Výhodné jsou autektické směsi anhydridů. Epoxidové skupiny reagují s anhydridy za vzniku diesterů. Nejprve se otevírá anhydridový kruh reakcí s hydroxylovou skupinou za vzniku kyselého esteru, vytvořená karboxylová kyselina reaguje dále s epoxidovou skupinou za tvorby hydroxyesteru a reakce pokračuje. Při reakci vícefunkčních látek dojde při určité konverzi k tvorbě nerozpustného produktu - gelu. Vedle naznačených hlavních reakcí probíhá i řada dalších reakcí, jejichž podíl je závislý na poměru složek, na teplotě a na druhu katalyzátoru. Anhydridy mají vedle řady výhodných vlastností i určitý nedostatek ve zvýšené citlivosti ke vzdušné vlhkosti a vodě, které mění jejich vytvrzovací vlastnosti. Tato navlhavost negativně ovlivňuje rychlost a stupeň vytvrzení. Zvláště negativně se projevuje u práškových systémů, kde dochází ke slepování, hrudkovatění a nakonec k úplnému znehodnocení. Pokrokem proto bylo zavedení kyselých tvrdidel, jimiž mohou být polyesterové pryskyřice s obsahem karboxylových skupin nebo kyselé estery (čs. autorská osvědčení č. 174 613, 214 974, 224 137, 225 423). Polyesterové pryskyřice podle uvedených vynálezů jsou polykondenzáty s molekulární hmotností 1 500 až 5 000 a s relativně vysokými viskozitami při obvyklých vytvrzovacích teplotách. To způsobuje zhoršení rozlivu u nátěrových vrstev a vytvoření nerovného povrchu. Kyselé estery se z tohoto hlediska chovají o něco lépe, ale ani u nich se nedosáhne povlaků bez povrchové struktury. Navíc jimi vytvrzené nátěry hůře odolávají rychlým deformacím.

Nyní bylo nalezeno, že jako kyselých tvrdidel epoxidových pryskyřic s výbornými vytvrzovacími charakteristikami bez uvedených negativních vlastností lze použít reakčních produktů anhydridů polykarboxylových kyselin, jejichž způsob přípravy je předmětem předloženého vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se nejprve podrobí reakci při teplotě 130 až 185 °C anhydridy dikarboxylových a/nebo trikarboxylových kyselin s vícemocnými alkoholy, obsahujícími 2 až 16 uhlíkových atomů v poměru 0,8 až 1,2 molu anhydridů na 1 hmotnostní ekvivalent polyalkoholů, a to až do dosažení čísla kyselosti reakční směsi 250 až 450 mg KOH.g⁻¹. Vzniklé karboxylové estery se potom modifikují při teplotě 130 až 180 °C reakcí s glycidyleste-

ry acyklických monokarboxylových kyselin, obsahujících 9 až 21 uhlíkových atomů v mol. poměru glycidylesterů k volným karboxylovým skupinám karboxylových esterů 0,05 až 0,25 : 1. Alespoň jedna z uvedených reakcí může být katalyzována sloučeninami kovů 2. a 4. sloupce periodického systému prvků, zejména hořčíku, vápníku, barya, zinku a cínu, a/nebo organickými dusíkatými bázemi, popřípadě může být vedena v atmosféře inertního plynu.

Kyselá tvrdidla připravená podle vynálezu jsou stabilní, vyznačují se výbornými vytvrzovacími charakteristikami a poskytují při vytvrzování epoxidových systémů nátěrových hmot dokonale rovné povrchy s vynikajícími mechanickými vlastnostmi.

Základními komponentami používanými při přípravě kyselých tvrdidel postupem podle vynálezu jsou zejména tyto látky:

Jako polyalkoholy: především ethylenglykol a polyethylenglykoly, propylenglykol a polypropylenglykoly, glycerol, trimethylolpropan, trimethylolethan, monopentaerythritol, technický pentaerythritol s podílem di- až tetraoligomerů, xylitol a sorbitol. Přitom hmotnostním ekvivalentem polyalkoholu se rozumí hmotnost polyalkoholu připadající na jednu hydroxylovou skupinu (například mol. hmotnost glycerolu je 93, při obsahu 3 hydroxylových skupin je hmotnostní ekvivalent glycerolu 31). Jako anhydridy se uplatňují zejména anhydridy kyselin ftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové, endomethylen tetrahydroftalové a trimellitové. Modifikující složkou jsou obvykle glycidylestery odvozené od kyselin stearové, laurové nebo syntetických mastných kyselin s 9 až 21 uhlíkovými atomy. Jako katalyzátory se osvědčily především oxidy, hydroxidy a soli, ze kterých lze příkladně uvést hydroxidy a oxidy vápníku, hořčíku, zinku, cínu a octan zinečnatý a vápenatý, z dalších sloučenin například dibutylcínlaurat. Z katalyzátorů typu dusíkatých bází jsou vhodné například isochinolin, N-ethylmorfolin, monoethanolamin, 2-methylimidazol, lauryldimethylbenzylamoniumbromid, benzylmethylamin a tributylamin. Lze použít jak jednotlivé sloučeniny samotné, tak i jejich směsi, což rozšiřuje počet možných typů tvrdidel s požadovanými vlastnostmi.

Při přípravě kyselých tvrdidel způsobem podle vynálezu se obvykle postupuje tak, že do reaktoru se zanesou polyalkoholy a anhydridy za případného přídavku katalyzátorů jejich reakce. Směs se postupně vyhřívá, přičemž se nejprve roztaví pevné složky. Při dosažení reakční teploty, což bývá 100 až 130 °C, začne probíhat exothermní reakce za otevření anhydridového kruhu a vzniku karboxylových esterů. Teplota samovolně vystoupí na 160 až 180 °C. Je-li třeba, přichladí se, aby nedošlo k polyesterifikaci (uvolňování vody). Po odeznění reakce sledované poklesem čísla kyselosti se reakční směs ochladí, přidá se glycidylester acyklické monokarboxylové kyseliny a popřípadě katalyzátor a směs se postupně vyhřeje. I tato druhá část přípravy je mírně exothermní. Teplota se nejprve samovolně zvýší a později se mírným přihříváním udržuje na 130 až 180 °C. Celá doba přípravy netrvá více než 12 hodin. Výsledný produkt může být za normální teploty viskózní kapalina a je potom vhodný pro vytvrzování rozpouštědlových nátěrových hmot nebo je to látka pevná, která je vhodná pro vytvrzování nátěrových hmot práškových.

Příklad 1

Do reaktoru se zanesou 136 g monopentaerythritolu (4 gekvivalenty), 3,1 g monoethylenglykolu (0,1 gekv.), 638 g tetrahydroftalanhydridu (4,2 gmol) a za mírného přívodu dusíku a za míchání se obsah vyhřeje na 140 °C. Při této teplotě začne probíhat exothermní reakce, teplota samovolně vystoupí na 178 °C a na této hodnotě se udržuje po dobu 3 h, až číslo kyselosti poklesne na 300 až 330 mg KOH.g⁻¹. Potom se reakční směs ochladí na

135 °C, přidá se 150 g glycidylesterů rozvětvených acyklických kyselin s 9 až 11 uhlíkovými atomy (1 epoxidová skupina na 250 g) a 9 g lauryldimethylbenzylamoniombromidu. Po odeznění mírně exothermní reakce se směs vyhřeje na 175 °C a příprava se ukončí po poklesu čísla kyselosti pod 230 mg KOH.g⁻¹. Produkt se vyleje na mísu a po vychladnutí se rozdrtí. Jeho číslo kyselosti je 220 až 230 mg KOH.g⁻¹, teplota měknutí 80 až 90 °C.

Příklad 2

Do reaktoru se zanesou 135 g trimethylolpropanu (3,0 gekv.), 31 g sorbitolu (1,0 gekv.) a 50 g polyethylenglykolu o mol. hmotnosti 500 (0,1 gekv.), 97 g anhydridu kyseliny trimellitové (0,5 gmolu), 678 g anhydridu kyseliny hexahydroftalové (4,4 gmolu) a 2 g 2-methylimidazolu. Reakční směs se vyhřeje na 150 °C, teplota samovolně vystoupí na 185 °C a po odeznění hlavní reakce se přehříváním udržuje 2 h při 180 až 185 °C, kdy číslo kyselosti reakční směsi klesne pod 370 mg KOH.g⁻¹. Obsah reaktoru se pak ochladí na 140 °C a přidá se 106 g glycidylesteru kyseliny stearové (0,3 gekv.) a 12 g tributylaminu. Po odeznění mírně exothermní reakce se reakční směs udržuje při dosažené teplotě ještě asi 4 h do poklesu čísla kyselosti pod 315 mg KOH.g⁻¹. Produkt se vypustí na ploché mísy a po vychladnutí rozdrtí. Jeho teplota měknutí je 80 až 92 °C a číslo kyselosti 295 až 315 mg KOH.g⁻¹.

Příklad 3

Do reaktoru se zanesou 142 g technického pentaerythritolu (4 gekv.), 40 g trimethylolathanu (1 gekv.) a 776 g anhydridu kyseliny trimellitové (4 gmoly). Směs se nejprve vyhřívá do roztavení složek a potom až do dosažení teploty 150 °C, kdy začne probíhat exothermní reakce. Teplota samovolně vystoupí na 185 °C a udržuje se po dobu 2 h, až číslo kyselosti poklesne na 400 až 430 mg KOH.g⁻¹. Potom se reakční směs ochladí na 140 °C a přidá se 25 g N-ethylmorfolinu, 3 g octanu zinečnatého a 115 g glycidylesterů acyklických monokarboxylových kyselin získaných štěpením řepkového oleje (1 epoxidová skupina na 330 g). Po odeznění mírně exothermní reakce se směs vyhřeje na teplotu 170 °C a příprava se ukončí po poklesu čísla kyselosti produktu pod 360 mg KOH.g⁻¹. Obsah reaktoru se vypustí na plochou mísu a po vychladnutí se rozdrtí. Produkt má číslo kyselosti 330 až 360 mg KOH.g⁻¹ a teplotu měknutí 95 až 102 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy kyselých tvrdidel epoxidových pryskyřic na bázi reakčních produktů anhydridů polykarboxylových kyselin, vyznačující se tím, že nejprve se podrobí reakci při teplotě 130 až 185 °C anhydridy dikarboxylových a/nebo trikarboxylových kyselin s vícemocnými alkoholy obsahujícími 2 až 16 uhlíkových atomů v poměru 0,8 až 1,2 molu anhydridu na 1 hmotnostní ekvivalent polyalkoholů až do dosažení čísla kyselosti reakční směsi 250 až 450 mg KOH.g⁻¹ a vzniklé karboxylové estery se potom modifikují při teplotě 130 až 180 °C reakcí s glycidylestery acyklických monokarboxylových kyselin obsahujících 9 až 21 uhlíkových atomů v mol. poměru glycidylesterů k volným karboxylovým skupinám karboxylových esterů 0,05 až 0,25 : 1.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že alespoň jedna reakce se kalalyzuje sloučeninami kovů 2. a 4. sloupce periodického systému prvků, zejména hořčíku, vápníku, barya, zinku a cínu, a/nebo organickými dusíkatými bázemi.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že alespoň jedna reakce se vede v atmosféře inertního plynu.