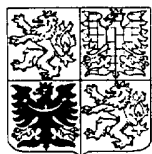


(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1989 - 1835

(22) Přihlášeno: 24.03.1989

(40) Zveřejněno: 13.01.1993

(Věstník č. 1/1993)

(47) Uděleno: 31.01.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15.03.2000

(Věstník č. 3/2000)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 G 59/16

(73) Majitel patentu:

SYNPO a.s., Pardubice, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Luňák Stanislav, Pardubice, CZ;

Dobáš Ivan, Pardubice, CZ;

Sýkora Vlastimil, Pardubice, CZ;

(74) Zástupce:

Výzkumný ústav syntetických pryskyřic a laků,

S. K. Neumanna 1316, Pardubice, 532 07;

(54) Název vynálezu:

**Epoxidové pryskyřice s vyšší houževnatostí
po vytvrzení a způsob jejich přípravy**

(57) Anotace:

Pryskyřice jsou produkty reakce 100 hmotn. dílů epoxidové složky typu epoxidových pryskyřic o epoxidovém ekvivalentu 0,1 až 0,9 s 1 až 99 hmotn. díly karboxylové složky typu polymerizovaných mastných kyselin nenasycených rostlinných olejů o specifikovaném obsahu monomerních, dimerních, trimerních a výšepolymerovaných kyselin a s 1 až 50 hmotn. díly fenolické složky typu dvojmočných fenolů a/nebo novolaků. Reakce se vede při teplotách 100 až 250 °C po dobu 0,5 až 20 hodin a zahájí se buď se směsí všech tří složek nebo se směsí epoxidové složky s jednou ze zbývajících složek a třetí složka se přidá jednorázově nebo postupně až v průběhu reakce.

Epoxidové pryskyřice s vyšší houževnatostí po vytvrzení a způsob jejich přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká složení a způsobu přípravy nového typu epoxidových pryskyřic se zvýšenou houževnatostí po vytvrzení, vhodných zejména pro výrobu nátěrových hmot, lepidel, lepicích a zalévacích hmot, tmelů, prepregů a laminátů.

Dosavadní stav techniky

Epoxidové pryskyřice o žádaném obsahu epoxidových skupin, molekulové hmotnosti, viskozitě, případně teplotě měknutí, se dají připravit z epoxidových pryskyřic a vyšším obsahu epoxidových skupin reakcí těchto pryskyřic s vícemocnými fenoly při teplotách 150 až 200 °C. Kvalita výsledných pryskyřic závisí od poměru složek, druhu epoxidové pryskyřice a typu fenolů. Podobným způsobem lze připravit i flexibilizované typy epoxidových pryskyřic reakcí epoxidových pryskyřic s polymerizovanými mastnými kyselinami rostlinných olejů při stejných teplotách. V prvním případě vzniknou obvykle tuhé pryskyřice, jejichž vlastnosti se po vytvrzení od vlastností výchozích pryskyřic liší pouze poněkud sníženou tvarovou stálostí za tepla vlivem snížení hustoty sítě. Mechanické vlastnosti se však příliš nemění. V druhém případě se získají naopak pryskyřice, které po vytvrzení mají výrazně lepší mechanické vlastnosti oproti původním epoxidovým hmotám. Mísením obou typů pryskyřic lze modifikovat vlastnosti vytvrzených hmot. přitom však může nastat případ, kdy tyto pryskyřice budou navzájem omezeně mísitelné a navíc, i při dobré mísitelnosti může být funkcionalita vzhledem k epoxidovým skupinám jedné složky oproti druhé velmi rozdílná, což bude zhoršovat výsledné mechanické vlastnosti směsi těchto pryskyřic po vytvrzení.

Podstata vynálezu

Uvedený problém řeší předložený vynález, jehož předmětem jsou epoxidové pryskyřice s vyšší houževnatostí po vytvrzení, které se vytvrzují aminovými, kyselými nebo iontovými tvrdidly nebo kondenzačními produkty močoviny, melaminu, fenolu nebo jejich derivátů s formaldehydem, a způsob jejich přípravy. Podstata vynálezu spočívá v tom, že kompozice sestávající z produktů reakce 100 hmotn. dílů epoxidové složky typu epoxidových pryskyřic o epoxidovém ekvivalentu 0,1 až 0,9 s 1 až 99 hmotn. díly karboxylové složky typu polymerizovaných mastných kyselin nenasycených rostlinných olejů, obsahujících 0,4 až 50 % hmotn. monomerních kyselin, 5 až 99 % hmotn. dimerních kyselin a 0,1 až 45 % hmotn. trimerních a výšepolymerovaných kyselin, a s 1 až 50 hmotn. díly fenolické složky typu dvojmocných fenolů a/nebo novolaků. Reakce se vede při teplotách 100 až 250 °C po dobu 0,5 až 50 hodin, případně v přítomnosti známých katalyzátorů, přičemž se zahájí buď se směsí všech tří uvedených složek nebo se směsí epoxidové pryskyřice s jednou ze zbývajících složek a třetí složka se přidá jednorázově nebo postupně až v průběhu reakce.

Výhodou předloženého vynálezu je především vysoká variabilita v použití všech tří složek, tj. epoxidové, fenolické a karboxylové. Tato variabilita je ještě zvětšena tím, že se získají odlišné vlastnosti pryskyřice, používají-li se pro reakci všechny složky najednou nebo přidávají-li se po částech. Je to způsobeno regulací vnitřní struktury pryskyřic, kde se mohou fenolické a karboxylové složky střídát statisticky, kterážto statistika je řízena poměrem reaktivit fenolických a karboxylových skupin s epoxidovými, používají-li se při reakci všechny složky najednou. Reagují-li však epoxidové pryskyřice nejdříve s fenolickou složkou a potom teprve s karboxylovou, případně nejdříve s karboxylovou složkou a pak teprve s fenolickou, vznikají

v podstatě blokové kopolymery. Vlastnosti těchto statistických kopolymerů a blokových kopolymerů se, analogicky k podobným kopolymerům z oblasti lineárních termoplastů, liší a existujících rozdílů lze využít při modelování konečných vlastností pryskyřic v závislosti na poměru složek, typu složek a způsobu přípravy pryskyřic. Tak je možno namodelovat epoxidové pryskyřice prakticky „na míru“, tzn. od tuhých, mírně flexibilizovaných hmot až po hmoty pružné, téměř kaučukovitěho charakteru. Jejich vlastnosti jsou dány vnitřní strukturou pryskyřice jako reakčního produktu uvedených složek a nelze je získat jen pouhým smísením odděleně připravených pryskyřic s rozdílnými vlastnostmi.

K přípravě jsou vhodné všechny typy epoxidových pryskyřic, např. glycidylethery odvozené od aromatických fenolů, jako jsou 4,4'-dihydroxydifenylpropan, 4,4'-dihydroxydifenylmethan, 4,4'-dihydroxydifenylsulfon, tris- a tetrakis(hydroxyfenyl)alkany, rezocinol, hydrochinon, fenol- a krezolformaldehydové novolaky apod. nebo odvozené od aromatických diaminů, jako je tetraglycidyldiaminodifenylmethan, diglycidylanilin nebo triglycidyl-p-aminofenol, triglycidylparaaminobenzoát, dále od karboxylových kyselin, jako kyseliny ftalové, hexahydroftalové, isoftalové, tereftalové, salicylové, parahydroxybenzoové, isokyanurové. Dále lze použít epoxidové nenasycené sloučeniny jako divinylbenzendioxid, cyklopentandiendioxid, vinylcyklohexendioxid, bis(2,3-epoxycyklopentyl)ether a jejich směsí.

Jako polymerizované mastné kyseliny lze použít polymerizované mastné kyseliny řepkového, bezerukového řepkového, sójového, talového, ricinového, ricinenového, slunečnicového, lněného oleje a jejich směsí. Polymerizované kyseliny se připravují polymerací monomerních kyselin obsahujících zejména kyselinu olejovou, linolovou a linolenovou při teplotách 200 až 300 °C za přítomnosti anorganických katalyzátorů typu Montmorillonitu, bentonitu, křemelinu apod. Směs po polymeraci obsahuje řadu produktů, jako jsou původní nezměněné mastné kyseliny, monomerní změněné kyseliny, dimerní, tri- a vícemerní kyseliny, jejichž polymerace nastala v místě dvojných vazeb původních nenasycených kyselin. Vedle toho vznikají ještě různé vedlejší produkty vlivem dehydrogenačních a izomerizačních reakcí. Tato směs se většinou nepoužívá jako taková, ale podrobí se jedno- nebo více- stupňové vakuové destilaci, při které se oddestilují těkavé nízkofunkční podíly a odstraní se vysokopolymerní zbytkové látky. Jako fenolickou složku lze použít např. Bisfenol A, což je 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan, Bisfenol F, což je 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)methan, Bisfenol S, což je 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)sulfon, rezorcinol, hydrochinon, katechol, dále fenolické novolaky, což jsou kondenzáty fenolů, krezolů a xylolů s formaldehydem, dihydroxynaftalen, dihydroxyfluoren, dihydroxynafthylmethan, 3,3-bis(4-hydroxyfenyl)-1,2-dihydroxypropan, tetrabrom- a tetrachlor-Bisfenol A a jejich směsí. Vzájemná reakce epoxidových pryskyřic fenolických a kyselých složek se vede při teplotách 100 až 250 °C za míchání a za případné přítomnosti katalyzátorů. Tyto směsi jsou zpočátku často zakalené a během reakce se vyčeří. Doba reakce závisí na teplotě, poměru složek a použitém katalyzátoru. Pohybuje se od 0,5 do 20 hodin. Během reakce se sleduje obsah epoxidových skupin, číslo kyselosti, viskozita a případně teplota měknutí. Reakci je možno provádět i bez přítomnosti katalyzátoru, kdy je však nutno počítat s etherifikací epoxidových skupin vlivem katalytického účinku karboxylových skupin.

Jako katalyzátoru těchto reakcí je možno použít terciárních aminů, kvarterních amoniových a fosfoniovýchází a solí, Zn, Ca, Cd, Mg, Cr, Ti, V solí organických kyselin, oxidů, jako ZnO, CaO, MgO, TiO₂, butyltitanátu, trifenyfosfinu, derivátů imidazolu, piridinu, piperidinu, subsituovaných močovin, kyseliny p-toluensulfonové, chromitých komplexů kyseliny salicylové a jejich derivátů, dibutylcínlaurátu, alkalických uhličitánů, hydroxidů, uhličitánů žiravých a vzácných zemin a jejich směsí.

Uvedené epoxidové pryskyřice s vyšší houževnatostí po vytvrzení lze použít při výrobě nátěrových hmot, lepidel, licích a zalévacích hmot, tmelů, prepregů, laminátů apod.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

100 hmotn. dílů epoxidové pryskyřice na bázi Bisfenolu A, obsahující 0,4 epoxyekvivalentu/100 g, se smísí s 24 hmotn. díly Bisfenolu A a s 10 hmotn. díly polymerizovaných mastných kyselin řepkového oleje, obsahující 90 % hmotn. dikyselin, 2 % hmotn. tri- a vyšších kyselin a 5 % hmotn. monokyselin. Směs se zahřeje na 120 °C a přidá se katalyzátor benzyl-lauryldimethylamoniumbromid a při 180 °C se zahřívá za míchání po dobu 3 hodin. Vznikne pevná pryskyřice o teplotě měknutí 90 °C, obsahující 0,1 epoxyekvivalentu/100 g. Tato pryskyřice je vhodná pro přípravu epoxidových práškových nátěrových hmot s vyšší houževnatostí po vytvrzení dikyanaminem.

Příklad 2

100 hmotn. dílů epoxidové pryskyřice na bázi Bisfenolu A, obsahující 0,3 epoxyekvivalentu/100 g, se smísí při 80 °C s 8 hmotn. díly polymerních mastných kyselin sójového oleje, obsahujícího 20 % hmotn. monokyselin, 75 % hmotn. dikyselin a 5 % hmotn. tri- a vyšsepolymerovaných kyselin, přidá se 0,1 hmotn. dílu oktoátu zinečnatého a při 140 °C se směs zahřívá 2 hodiny do poklesu čísla kyselosti pod 1 mg KOH/g. Potom se přidá 10 hmotn. dílů Bisfenolu A a teplota se zvýší na 170 °C a zahřívá se za míchání po dobu 4 hodin. Výsledná pryskyřice má teplotu měknutí 64 °C a obsah epoxidových skupin 0,21 epoxyekvivalentu/100 g. Lze ji použít pro přípravu nátěrových hmot, tvrditelných za normální teploty adukty epoxidových pryskyřic s polyethylenpolyaminy. Nátěrové hmoty po vytvrzení mají zvýšenou odolnost proti úderu.

Příklad 3

100 hmotn. dílů epoxidové pryskyřice na bázi Bisfenolu F, obsahující 0,6 epoxyekvivalentu/100 g, se smísí s 2 hmotn. díly polymerizovaných mastných kyselin ricinového oleje, obsahující 45 % hmotn. monokyselin, 50 % hmotn. dikyselin a 5 % hmotn. trikyselin, a se 4 hmotn. díly fenolického novolaku. Směs se zahřívá za míchání při teplotě 120 °C po dobu 12 hodin a 2 hodiny při 160 °C. Konečná pryskyřice je tekutá a obsahuje 0,48 epoxyekvivalentu/100 g. Lze ji použít pro přípravu licích hmot v elektrotechnice, které jsou tvrditelné aromatickými anhydridy. Tyto hmoty po vytvrzení ve spojení s kovovými materiály mají zvýšenou odolnost proti tepelným nárazům od -50 °C do 140 °C.

Příklad 4

120 hmotn. dílů epoxidové pryskyřice na bázi diaminodifenylmethanu, obsahující 0,85 epoxyekvivalentu/100 g, se zahřívá za míchání s 40 hmotn. díly rezorcinolu při teplotě 160 °C po dobu 4 hodin za přítomnosti 0,05 hmotn. dílu hydrogenuhličitanu sodného. Potom se přidá 8 hmotn. dílů dimerizovaných mastných kyselin řepkového oleje dvakrát destilovaných, obsahující 95 % hmotn. dikyselin a zahřívá se ještě 1 hodinu při této teplotě. Získá se pevná pryskyřice, obsahující 0,51 epoxyekvivalentu/100 g, která se dá použít pro přípravu prepregů s tvrdidlem

typu diaminodifenylsulfonu. Ve spojení s uhlíkovými vlákny lze tyto prepregy použít pro přípravu mechanicky náročných kompozitů pro konstrukční účely.

Příklad 5

100 hmotn. dílů epoxidové pryskyřice na bázi Bisfenolu A, obsahující 0,53 epoxyequivalentu/100 g, se smísí se 45 hmotn. díly Bisfenolu F a 2 hmotn. díly dimerizovaných mastných kyselin, 45 % hmotn. dikyselin a 20 hmotn. trikyselin. Směs se za míchání zahřívá při 160 °C po dobu 8 hodin. Konečná pryskyřice je pevná a obsahuje 0,05 epoxyequivalentu/100g. Pryskyřice se používá pro přípravu roztokových nátěrových hmot tvrditelných melaminformaldehydovými pryskyřicemi při teplotách nad 100 °C.

Příklad 6

100 hmotn. dílů epoxidové pryskyřice podle příkladu 5 se smísí s 85 hmotn. díly polymerních mastných kyselin kokosového oleje a 5 hmotn. díly krezolového novolaku. Směs se zahřívá při 190 °C po dobu 2 hodin za přítomnosti 0,01 hmotn. dílu benzyldimethylaminu. Vznikne pevná epoxidová pryskyřice, která se ve formě 60% roztoku ve směsi xylen-butanol (hmotn. poměr 4:1) používá pro lakařské účely. Lze ji vytvrzovat kreolformaldehydovou pryskyřicí etherifikovanou butanolem při 180 °C. Tato nátěrová hmota se používá pro přípravu konzervových laků s vysokou elasticitou po vytvrzení.

Příklad 7

100 hmotn. dílů epoxidové pryskyřice na bázi krezolového novolaku, obsahující 0,45 epoxyequivalentu/100 g, se smísí s 50 hmotn. díly rezorcinolu, s 5 hmotn. díly polymerizovaných mastných kyselin slunečnicového oleje a s 0,01 hmotn. dílu trifenylfosfinu. Směs se zahřeje na 110 °C a za míchání se nechá reagovat po dobu 16 hodin. Vzniklá pryskyřice obsahuje 0,35 epoxyequivalentu/100 g. Po rozpuštění v dibutylftalátu (80/20 hmotn. dílů) ji lze použít pro přípravu lepidel vytvrzovaných aminoamidů dimerizovaných mastných kyselin. Připravená lepidla mají velmi dobré mechanické pevnosti ve smyku i v loupání a mají přitom zvýšenou tvarovou stálost ze tepla oproti klasickým typům.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Epoxidové pryskyřice s vyšší houževnatostí po vytvrzení, tvrditelné aminovými, kyselými nebo iontovými tvrdidly nebo kondenzačními produkty močoviny, melaminu, fenolu nebo jejich derivátů s formaldehydem, **v y z n a ě u j í c í s e t ě m**, že sestává z produktů pryskyřic o epoxidovém ekvivalentu 0,1 až 0,9 s 1 až 99 hmotn. díly karboxylové složky typu polymerizovaných mastných kyselin nenasycených rostlinných olejů, obsahujících 0,4 až 50 % hmotn. monomerních kyselin, 5 až 99 % hmotn. dimerních kyselin a 0,1 až 45 hmotn. trimerních a výšepolymerovaných kyselin, a s 1 až 50 hmotn. díly fenolické složky typu dvojmocných fenolů a/nebo novolaků.

2. Způsob přípravy epoxidových pryskyřic podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že reakce se vede při teplotách 100 až 250 °C po dobu 0,5 až 20 hodin, případně v přítomnosti katalyzátorů, přičemž se zahájí buď se směsí všech tří uvedených složek nebo se směsí epoxidové pryskyřice s jednou ze zbývajících složek a třetí složka se přidá jednorázově nebo postupně až v průběhu reakce.

Konec dokumentu
