



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 423

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 03 82
(21) PV 1773 - 82

(51) Int. Cl.³ C 08 L 63/00
~~C 09 D 3/16~~
C 09 D 3/58

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu

LUŇÁK STANISLAV ing., CSc.,
JELÍNEK KAREL ing.,
SMRČKA JINDŘICH ing.,
HÁJEK KAREL ing., PARDUBICE,

KLÁSEK ANTONÍN doc.ing., GOTTWALDOV,
KLEJCH JIŘÍ, PARDUBICE

(54)

Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice

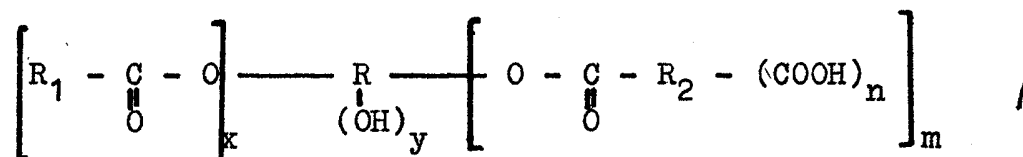
Vynález se týká tvrditelných práškových kompozic na bázi epoxidových pryskyřic. Kompozice jsou použitelné jako práškové nátěrové hmoty pro povrchovou úpravu nebo jako lepidla.

Vlastnosti epoxidových práškových nátěrových hmot do značné míry závisí na druhu použitých tvrdidel a urychlovačů. Z oblasti kyselých tvrdidel jsou známé kyselé estery, vznikající adicí anhydridů na polyalkoholy, které v závislosti na druhu anhydridu a polyolu dodávají výsledné hmotě po vytvrzení specifické vlastnosti (čs. AO č. 174 613). Pro dosažení technicky využitelných parametrů je však nutné reakci mezi epoxidovými a karboxylovými skupinami urychlit různými přídavnými katalyzátory, jako jsou terc. aminy, kvarterní amoniové soli apod., které však v běžných koncentracích při vytvrzování bílých odstínů způsobují žloutnutí a při nižší koncentraci jsou málo účinné. Pro urychlení se rovněž používají soli kovů 2. a 4. sloupce periodického systému prvků, které však jsou také relativně málo účinné (čs. autorské osv. č. ^{214 974}). Mnohem výhodnější jsou komplexní katalyzátory typu chromitého komplexu kyseliny diisopropylsalicylové (pat. NSR č. 2 036 704, čs. AO č. 194 148), případně jiných kyselin (čs. AC č. 193 354), které se přidávají do reakční směsi jako takové a v závislosti na druhu a koncentraci mají urychlující efekt. Ten však v některých případech časem klesá a závisí na typu kyselin reagujících s epoxidem.

Tyto vady lze do značné míry odstranit termoreaktivními práškovými epoxidovými kompozicemi na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv, určenými pro povrchovou úpravu nebo lepení, které jsou předmětem před-

225 423

loženého vynálezu. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že kompozice obsahují na 100 hmot. dílů epoxidových pryskyřic o epoxidovém ekvivalentu 0,02 až 0,58 ekviv./100 g 2 až 200 hmot. dílů tvrdidel typu kyselých esterů vzorce



kde R_1 a R_2 jsou alifatické, cykloalifatické, aromatické nebo alifatickoaromatické uhlovodíkové zbytky se 2 až 20 atomy uhlíku, R je uhlovodíkový zbytek výše uvedeného typu se 2 až 20 atomy uhlíku nebo dva uhlovodíkové zbytky výše uvedeného typu se 2 až 8 atomy uhlíku spojené atomem kyslíku, x je 0 až 2, y je 0 až 2, n je 1 až 2 a m je 2 až 6, v nichž část karboxylových skupin je převedena do formy komplexní chromité soli, nebo jejich směsí s uvedenými kyselými estery prostými chromitých komplexů, přičemž obsah chromu v tvrdidle nebo ve směsi tvrdidel činí 0,01 až 10 % hmot.

Urychlující efekt komplexních chromitých solí na vytvrzování epoxidových kompozic dokládá následující tabulka, která uvádí rychlost vytvrzování epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A o epoxidovém ekvivalentu 0,11 ekv./100 g pomocí kyselého esteru, vzniklého reakcí pentaerythritolu s anhydridem kyseliny tetrahydroftalové, jehož část karboxylových skupin byla převedena do formy komplexní chromité soli.

Složka	Hmotnostní podíly					
Pryskyřice	1	1	1	1	1	1
Ester I	0,202			0,09	0,06	0,12
Ester II		0,182		0,09	0,12	0,06
Ester III			0,181			
Želatinace při 180 °C, doba (min., sec)	28'50"	50"	4'15"	1'25"	1'09"	1'54"

- Ester I - kyselý ester bez chromitých komplexů
 Ester II - kyselý ester obsahující 1 % hmot. chromu ve formě komplexní soli
 Ester III - kyselý ester obsahující 0,5 % hmot. chromu ve formě komplexní soli

Z tabulky je zřejmé, že rychlost vytvrzování je velmi citlivá na obsah chromu. Lze ji tedy velmi účinně regulovat, a to buď obsahem chromu v kyselém esteru, nebo ještě lépe obsahem chromu ve směsích kyselého esteru bez chromitého komplexu a kyselého esteru se zabudovaným chromitým komplexem.

Pro přípravu kompozic podle vynálezu lze použít epoxidové pryskyřice různých typů, od tekutých až po tuhé s teplotou měknutí do 130 °C. Zvláště jsou vhodné kondenzační produkty bis-fenolu A s epichlorhydrinem, kondenzáty novolaků s epichlorhydrinem, dále cykloalifatické epoxidy, jako např. vinylcyklohexendioxid, diglycidylestery karboxylových kyselin, triglycidylisokyanuráty, polyglycidylpolyaminy, diglycidylglykoly, polyglycidylhydantoin, epoxidované nenasycené oleje a různé směsi těchto základních epoxidů.

Jako tvrdidla se používají polykarboxylové kyseliny specifikovaného složení o teplotě měknutí 50 až 130 °C, při jejichž přípravě se vychází z celé řady sloučenin, zejména z glycerolu, pentaerythritolu, trimethylolpropanu, sorbitolu a kyseliny benzoové, 2-ethylkapronové, pelargonové, palmitové, italové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové, adipové, trimellitové nebo z jejich anhydridů. Polykyseliny se připravují většinou esterifikací uvedených alkoholů jmenovanými kyselinami za vzniku pevných kyselých esterů s vysokým číslem kyselosti. Snížení čísla kyselosti pomocí chromitých solí, jako jsou chloridy, dusičnany, sírany, octany aj., se provádí při teplotách 100 až 220 °C za úniku těkavých kyselin. Obsah chromu přísně řídí vytvrzovací rychlost a reguluje se buď množstvím přidané anorganické soli do polykyseliny, nebo smísením vlastního kyselého esteru s kon-

centrátem, tzn. s kyselým esterem obsahujícím vysoké procento chromu (1 až 5 % hmot.)

Jako další aditivní, případně katalyzující složky, které ovlivňují tokové, povrchové nebo adhezivní vlastnosti kompozic, se přidávají např. nízkomolekulární akrylové kopolymery, disperze, sojové alkydy, silikony, primární, sekundární a terciární aminy nebo jejich soli apod. K pigmentaci lze použít např. kysličník titaničitý, kysličníky železa, chromu, zinku apod. Je možno přidávat i běžně používaná plniva, jako jsou křemičitany, uhlíčitany, kysličníky kovů žíravých zemin, kysličník křemičitý, křemičitý úlet, živec, křemelina aj.

Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice podle vynálezu se získávají obvykle tak, že se nejdříve připraví komplexní chromitá sůl příslušného tvrdidla nebo jeho směsi a ta se pak v potřebném poměru smísí s ostatními složkami v mísiči pevných hmot a zhomogenizuje, nejlépe v kontinuálním hnětiči při teplotách 60 až 120 °C. Po ochlazení se hmota drtí, mele a třídí na požadovanou velikost částic.

Práškové kompozice se nanášejí většinou elektrostaticky nebo fluidním způsobem a vytvrzují se při teplotách 140 až 220 °C.

Příklady provedení

Tvrdidlo A

Připraví se reakcí 1 molu pentaerythritolu a 4 molů anhydridu kyseliny tetrahydroftalové při teplotě 175 °C. Po dosažení konstatního čísla kyselosti se přidá 5 % hmot. hexahydrátu chloridu chromitého a směs se zahřívá 1 h při teplotě 180 °C. Tavenina se zgranuluje na granule o velikosti 1 až 3 mm a ochladí. Teplota měknutí produktu je 96 °C.

Tvrdidlo B

225 423

Připraví se reakcí 1 molu pentaerythritolu, 2 molů anhydridu kyseliny tetrahydroftalové a 2 molů anhydridu kyseliny trimellitové při teplotě 175 °C. Potom se přidají 2 % hmot. dusičnanu chromitého a směs se zahřívá 1,5 h při teplotě 190 °C. Tavenina se zgranuluje a ochladí na pevnou hmotu o teplotě měknutí 102 °C.

Tvrdidlo C

Připraví se stejným postupem a o stejném složení jako tvrdidlo A, avšak bez přídavku chromité soli.

Tvrdidlo D

Připraví se reakcí 1 molu polyethylenglykolu o průměrné mol. hmotnosti 6 000, 1 molu glycerolu, 1 molu tetrahydroftalanhydridu a 1 molu anhydridu kyseliny trimellitové při teplotě 145 až 190 °C do konstantního čísla kyselosti. Pak se přidá 0,1 % hmot. octanu chromitého a zahřívá se 1 h při teplotě 200 °C.

Tvrdidlo E

Připraví se reakcí 1 molu pentaerythritolu s 0,3 molu anhydridu kyseliny octové, 0,1 molu alifatických monokarboxylových kyselin dehydratovaného ricinového oleje s průměrným počtem uhlíkových atomů 20, 2 moly anhydridu kyseliny trimellitové a 1,5 molu anhydridu kyseliny tetrahydroftalové při teplotách v rozmezí 130 až 240 °C. Potom se přidají 2 % hmot. kyseliny chromsalicylové a směs se zahřívá 2 h při teplotě 190 °C za uvádění inertního plynu CO₂ nebo N₂. Vzniklý produkt se po ochlazení zgranuluje.

Tvrdidlo F

Připraví se reakcí 1 molu pentaerythritolu a 0,5 molu kyseliny p-terc.butylbenzoové při teplotě 220 °C a následnou reakcí s 3,5 moly tetrahydroftalanhydridu při 175 °C. Po dosažení konstantního čísla kyselosti se přidá 5 % hmot. hexahydrá-

225 423

tu chloridu chromitého a směs se zahřívá 1 h při teplotě 180 °C. Tavenina se ochladí a zgranuluje na velikost částic 1 až 3 mm. Teplota měknutí produktu je 91 °C.

Příklad 1

1 000 hmot. dílů mleté epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A o teplotě měknutí 94 °C a epoxidovém ekvivalentu 0,11 se smísí v mísiči pevných hmot se 120 hmot. díly tvrdidla C a 60 hmot. díly tvrdidla A, 500 hmot. díly titanové běloby rutilového typu a 20 hmot. díly pevného rozlivového činidla na bázi nízkomolekulárního polybutylakrylátu naneseného na anorganickém substrátu. Po homogenizaci v kontinuálním hnětiči při teplotě 96 °C se hmota ochladí, rozemele, vytřídí na velikost částic 40 až 140 μ m vhodnou pro elektrostatické nanášení. Po nanesení na kovové odmaštěné plechy se povlak vytvrdí při 180 °C za 25 min. Vzniklý film je dobře slitý, jasně bílý a má výborné mechanické vlastnosti: pevnost v hloubení podle Erichseny 9 mm, odolnost proti úderu 450 mm.

Příklad 2

225 423

1 000 hmot. dílů epoxidové pryskyřice na bázi triglycidylisokyanurátu o epoxidovém ekvivalentu 0,70 se smísí s 500 hmot. díly tvrdidla B a 600 hmot. díly tvrdidla C. Přidá se 10 hmot. dílů stearátu chromitého a 1 hmot. díl trifenylfosfátu. Do směsi se dále přidá 400 hmot. dílů rozemletého kaolinického plniva, 50 hmot. dílů kysličníku železitého a 20 hmot. dílů pevného rozlivového činidla podle příkladu 1. Hmota se homogenizuje v hnětiči při teplotě 95 °C po dobu 3 min. Vzniklá směs se po ochlazení rozele a používá jako fluidní hmota pro povlékání kovových předmětů pro venkovní použití, např. na železné trubky.

Příklad 3

1 000 hmot. dílů epoxidové pryskyřice na bázi tetraglycidylmethyldianilinu o epoxidovém ekvivalentu 0,80 se smísí na kalandru s 500 hmot. díly tvrdidla C a 600 hmot. díly tvrdidla A za přídavku 10 hmot. dílů diethylentriaminu a 100 hmot. dílů SiO_2 - úletu na viskosní polotuhou hmotu, která se po ochlazení rozele a použije jako termoreaktivní lepidlo na kovy, vytvrzované při teplotě 160 °C 30 minut. Vzniklé slepy mají vysokou smykovou pevnost i za vysoké teploty (18 MPa při 140 °C).

Příklad 4

1 000 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o teplotě měknutí 109 °C a epoxidovém ekvivalentu 0,07 se smísí s 2 000 hmot. díly tvrdidla D (na kalandru), přidá se 300 hmot. dílů titanové běloby rutilového typu, 100 hmot. dílů kysličníku železitého, 400 hmot. dílů křemelinu a 40 hmot. dílů rozlivového činidla na bázi alkydové pryskyřice. Hmota se rozele na kolíkovém mlýnu, vytrídí na velikost části do 200 μm a použije se jako nátěrová hmota pro fluidní nanášení na ocelové trubky. Vytvrzuje se při teplotě 160 °C 1 h.

225 423

Příklad 5

1 000 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o teplotě měknutí 85°C a epoxidovém ekvivalentu 0,15 se smísí s 200 hmot. díly tvrdidla E, 500 hmot. díly titanové běloby, 20 hmot. díly kysličníku chromitého a 15 hmot. díly rozlivového činidla na bázi silikonového oleje naneseného na anorganickém substrátu. Po homogenizaci na kontinuálním hnětači při teplotě 94°C se hmota ochladí, rozemele, vytrídí na velikost částic 40 až $160\text{ }\mu\text{m}$. Po nanesení se povlak vytvrdí při 180°C za 20 min. na lesklý slitý film s výbornými mechanickými vlastnostmi, odolný zejména proti teplotním cyklům -50°C až $+120^{\circ}\text{C}$.

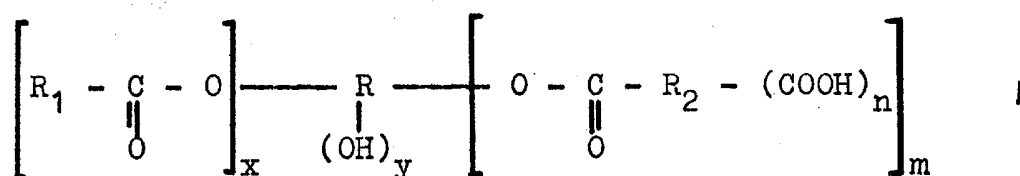
Příklad 6

1 000 hmot. dílů epoxidové pryskyřice na bázi epoxidovaného novolaku o epoxidovém ekvivalentu 0,54 se smísí na kalandru při 60°C s 200 hmot. díly tvrdidla F, 100 hmot. díly polyvinylbutyralu, 150 hmot. díly SiO_2 -úletu a 50 hmot. díly kysličníku železitého na tuhou hmotu, která se po vychladnutí a rozemletí na kolíkovém mlýnu používá jako práškové lepidlo na kovové materiály. Vytvrzuje při 160°C za 20 minut. Vzniklé slepy mají zvýšené pevnosti za teplot až do 120°C .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

225 423

Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice pro povrchovou úpravu nebo lepení na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv, vyznačující se tím, že obsahují na 100 hmot. dílů epoxidových pryskyřic o epoxidovém ekvivalentu 0,02 až 0,58 ekv./100 g 2 až 200 hmot. dílů tvrdidel typu kyselých esterů vzorce



kde R_1 a R_2 jsou alifatické, cykloalifatické, aromatické nebo alifatickoaromatické uhlovodíkové zbytky se 2 až 20 atomy uhlíku, R je uhlovodíkový zbytek výše uvedeného typu se 2 až 20 atomy uhlíku nebo dva uhlovodíkové zbytky výše uvedeného typu se 2 až 8 atomy uhlíku spojené atomem kyslíku, x je 0 až 2, y je 0 až 2, n je 1 až 2 a m je 2 až 6, v nichž část karboxylových skupin je převedena do formy komplexní chromité soli, nebo jejich směsí s uvedenými kyselými estery prostými chromitých komplexů, přičemž obsah chromu v tvrdidle nebo ve směsi tvrdidel činí 0,01 až 10 % hmot.