



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 225 783

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 03 82
(21) PV 1908-82

(51) Int. Cl.³ C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 01 07 85

(75)
Autor vynálezu

JELÍNEK KAREL ing., HÁJEK KAREL ing., STARÝ STANISLAV,
ZÁHOROVSKÝ SVATOSLAV ing., PARDUBICE, POSPÍŠIL JAN ing., OPAVA

(54)

Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice

1

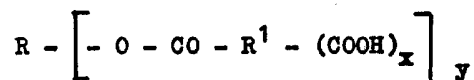
Vynález se týká termoreaktivních práškových epoxidových kompozic na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, speciálních urychlovačů, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv. Vyznačují se dostatečnou skladovatelností při teplotě pod 25 °C a poskytují hmoty s výbornými mechanickými vlastnostmi a dobrou chemickou odolností. Používají se především jako nátěrové hmoty, lepidla, lisovací a pouzdřicí hmoty.

Nejrozšířenějšími pojivky termoreaktivních práškových hmot jsou různé druhy polyepoxidových sloučenin spolu s tvrdidly, tj. takovými chemickými látkami, které při zvýšené teplotě reagují svými funkčními skupinami s epoxidovými skupinami epoxidových pryskyřic a tak vytvářejí trojrozměrnou polymerní síť. Chemické látky vhodné jako tvrdidla epoxidových pryskyřic se v praxi dělí do 3 skupin podle chemizmu reakce s epoxidovou skupinou. První skupina zahrnuje látky s tzv. aktivními vodíkovými atomy tzn. látky, které reagují adičně protonizací epoxidového kruhu. Jsou to látky báziokého, kyselého nebo neutrálního charakteru (polyaminy, polykyseliny, polyfenoly, dikyandiamid atd.). Do druhé skupiny řadíme látky, které samy aktivní vodíkové atomy neobsahují, ale reagují nejprve s hydroxylovými skupinami buď samotné epoxidové pryskyřice nebo jiných modifikačních látek a teprve potom reagují s epoxidy stejným mechanismem jako látky skupiny první. Jsou to převážně anhydridy dikarboxylových resp. polykarboxylových kyselin a polyisokyanáty. Do třetí skupiny patří látky, které vytvrzují epoxidové pryskyřice mechanismem iontové polymerace (solí Lewisových kyselin, solí silných Brønstedtových kyselin, terciární aminy apod.). Z hlediska

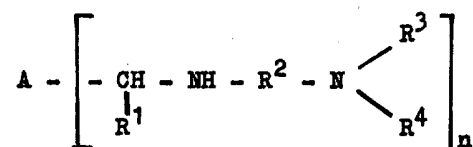
technologie přípravy práškových epoxidových kompozic i z hlediska aplikace jsou vhodné pouze ta tvrdidla, která při nižších teplotách prakticky s epoxidy nereagují. Naproti tomu však musí dobře a rychle reagovat při teplotách vyšších, tj. 140 až 180 °C, aby termoreaktivní práškové epoxidové kompozice umožňovaly vysokou produktivitu práce a ekonomické využití výrobního zařízení u aplikátora. Převážná většina dostupných a ekonomicky výhodných tvrdících systémů však obě podmínky nesplňuje a proto jsou kombinovány s látkami, které při vyšší teplotě zvyšují jejich reaktivitu, aniž by urychlovaly vytvrzování při nižších teplotách. Tyto kombinace tvrdidel s urychlovači jsou předmětem řady patentových přihlášek jako je např. švýc. pat. č. 257 115, 276 933, NSR pat. č. 935 390, rak. pat. č. 240 053, brit. pat. č. 796 592, USA pat. č. 2 786 794, ČSSR AO č. 179 623 a 174 613.

Nevýhodou těchto patentově chráněných postupů přípravy termoreaktivních práškových epoxidových kompozic je však to, že jejich tvrdidla v kombinacích s urychlovači nepříznivě ovlivňují reologické vlastnosti daných kompozic při teplotách nanášení, což se projeví sníženou vzhledovou kvalitou povrchů vytvořených filmů.

Uvedené nedostatky řeší předložený vynález, který se týká termoreaktivních práškových epoxidových kompozic na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, urychlovačů, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv, vhodných zejména pro nátěrové hmoty, lepidla a lisovací hmoty. Jeho podstata spočívá v tom, že termoreaktivní prášková epoxidová kompozice sestává z 350 až 700 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového a/nebo novolakového a/nebo triglycidylisokyanurátového typu s bodem měknutí 65 až 112 °C, 100 až 350 hmot. dílů tvrdidla ze skupiny kyselých esterů obecného vzorce



kde R je alifatický, cykloalifatický, nenasycený alifatický, nenasycený cykloalifatický, aromatický nebo aromaticko-alifatický uhlovodíkový zbytek o 3 až 18 atomech uhlíku, R¹ je alifatický, cykloalifatický, nenasycený alifatický, nenasycený cykloalifatický, aromatický nebo aromaticko-alifatický uhlovodíkový zbytek se 2 až 12 atomy uhlíku, x má hodnotu 1 až 3 a y má hodnotu 3 až 8, dále kompozice obsahuje 5 až 20 hmot. dílů urychlovače, který je tvořen aduktem epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 300 až 200 s fenolaldehydroaminovým kondenzátem obecného vzorce



kde A je zbytek jedno až trojmocného fenolu, bisfenolu, nebo novolaku o počtu jader 2 až 10, R¹ je atom vodíku nebo alifatický uhlovodíkový zbytek o 1 až 6 atomech uhlíku, R² je alifatický nebo cykloalifatický uhlovodíkový zbytek o 2 až 18 atomech uhlíku, R³ a R⁴ jsou alifatické uhlovodíkové zbytky o 1 až 3 atomech uhlíku a n má hodnotu 1 až 10, přičemž uvedený adukt se připraví ve hmotnostním poměru epoxid : kondenzát 0,1 : 10 až 5 : 10. Kompozice obsahuje případně též až 350 hmot. dílů pigmentů a/nebo plniv a až 20 hmot. dílů specifických aditiv zejména rozlivových činidel ze skupiny polyakrylátů, alkydů a silikónů.

Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice podle vynálezu mají dobrou skladovatelnost při teplotách pod $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vytvrzují se při teplotách 120 až $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tyto hmoty se při skladování nespékají, nemění během 6 měsíců svoji reaktivitu a nejsou citlivé na vzdušnou vlhkost. Vhodnou kombinací epoxidových pryskyřic, tvrdidel a ostatních složek je možné v širokém rozmezí upravovat mechanické vlastnosti vytvrzených filmů a jejich chemickou odolnost. Rovněž lze pouhou změnou složení tvrdícího systému a teplotního režimu vytvrzování těchto kompozic získat vytvrzené filmy s celou škálou lesku od vysoce lesklého přes pololesklé, polomatové až k výrazně matovým. Tyto polomatové a matové filmy jsou velmi žádané na domácím i zahraničním trhu a doposud se připravují z termoreaktivních práškových kompozic, které obsahují speciální matovací přísady a jejichž příprava je nejen složitější, ale i ekonomicky náročnější. Tímto chováním se tyto pryskyřice podle vynálezu kromě jiného liší od kompozic chráněných ČSSR AO č. 174 613, které jako tvrdící systém obsahují látky s eterovými a karboxylovými skupinami ve spojení s urychlovačem na bázi kvarterních amoniových solí (lauryldimethylbenzylamoniumbromid a -chlorid).

Pro přípravu těchto pryskyřic podle vynálezu jsou vhodné nízkomolekulární i výšemolekulární epoxidové sloučeniny. Patří sem polyglycidylethery odvozené od vícemocných fenolů, jako je např. 4,4'-dihydroxydifenylpropan, 4,4'-dihydroxydifenylsulfon, tris- a tetrakis (hydroxyfenyl)alkany, rezorcin, hydrochinon, kvajakol, fenolformaldehydové a krezolformaldehydové novolaky, dále polyglycidylestery odvozené od di- a polykarbonových kyselin, jako je kyselina adipová, sebaková, ftalová, trimellitová, tetrahydroftalová a též polyglycidylované aminy jako je např. anilin, 4,4-diaminodifenylmethan, p-aminofenol a jiné. Technicky nejvýznamnější jsou epoxidové pryskyřice na bázi 4,4'-dihydroxydifenylpropanu (bisfenolu A) o průměrné mol. hmotnosti 340 až 2 200 a triglycidylisokyanurát. Jako kyselé polyestery jsou vhodné reakční produkty připravené z polyhydroxylových sloučenin jako je např. glycerin, trimethylolpropan, trimethylolethan, pentaerytrit, manit, sorbit, xylit a z anhydridů di- a polykarbonových kyselin jako je např. anhydrid kyseliny maleinové, jantarové, ftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové, methyltetrahydroftalové, trimellitové, pyromellitové a jiné, případně též z polykarbonových kyselin, jako je např. kyselina adipová, sebaková, azelainová, o-ftalová, tereftalová apod.

Pro přípravu aduktů epoxidové pryskyřice s fenolaldehydaminovým kondenzátem se používají výše uvedené epoxidové sloučeniny o mol. hmotnosti 300 až 2 100, jako fenoly jsou vhodné zejména fenol, krezoly, xylenoly, rezorcinol, hydrochinon, thymol, kardanol, floroglucinol, kvajakol, nitrofenoly, dihydroxydifenylmethan, dihydroxydifenylpropan, dihydroxydifenyloxid, dihydroxydifenylsulfon a fenolické a krezolové novolaky o počtu jader 2 až 10. Jako aldehydická složka se používá formaldehyd, acetaldehyd, butyraldehyd, izobutyraldehyd, propionaldehyd a benzaldehyd. Jako aminická složka pro přípravu kondenzátů jsou vhodné pouze ty diaminy, které mají jednu primární, jednu terciární aminoskupinu. Jsou to např. N,N-dimethylaminoethylamin, N,N-dimethylaminopropylamin, N,N-dimethylaminobutylamin, N,N-dimethylaminooktylamin, N,N-methylethylaminopropylamin, N,N-etylisopropylaminopropylamin apod.

Fenolaldehydaminové kondenzáty připravené z uvedených surovin mají v molekule vedle

terciárních aminoskupin a fenolických hydroxylů též sekundární aminoskupiny, které umožňují adičním způsobem provádět reakci s epoxidovými sloučeninami a tak zvyšovat molekulovou hmotnost aduktů v poměrně širokém rozsahu a tím ovlivňovat i jejich teplotu měknutí. To má zvláštní důležitost u termoreaktivních práškových epoxidových kompozic, kde teplota měknutí jednotlivých pryskyřičných (tj. organických) složek ovlivňuje nejen chování kompozic při skladování (spékavost), ale též jejich rheologické vlastnosti v průběhu nanášení a vytvrzování. Adukty epoxidových pryskyřic s fenolaldehydaminovými kondenzáty se připravují jednoduchým technologickým postupem bez zvláštních nároků na výrobní zařízení a navíc je možné z dostupných surovin připravovat široký sortiment těchto kompozic, které po vytvrzení dávají filmy odpovídající všem moderním nárokům spotřebního průmyslu. Výsledné adukty ve spojení s kyselými polyesterem poskytují tvrdící systém s optimálními vlastnostmi pro termoreaktivní práškové epoxidové kompozice.

Jako aditiva pro tyto kompozice jsou vhodné ty látky, které upravují jejich tokové vlastnosti v počáteční fázi před tepelným vytvrzením. Jsou to zejména akrylátové kopolymery připravené z 2-ethylhexylakrylátu, hydroxypropylakrylátu, cyklohexylakrylátu, akrylamidu, methakrylamidu a jejich esterifikované metylolové deriváty, dále metylfenylsiloxany jako je např. silikonový olej MF a polypropylenglykoly o mol. hmotnosti 1 000 až 4 000 a jejich reakční produkty s anhydridy dikarboxylových kyselin.

Jako pigmentů a plniv lze použít kysličníku titaničitého rutilového typu, kysličníků železa, kysličníku chromitého, plynových sazí, ultramarinu, ftalocyaninových barevných pigmentů, živce, koalinitu, illitu, mletého skla, křemičitého úletu, mleté křemeliny apod.

Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice podle vynálezu se obvykle připravují tak, že se v homogenizačním zařízení za studena promísí předdrcená epoxidová pryskyřice, kyselý polyesterové tvrdidlo, adukt z epoxidu a fenolaldehydaminového kondenzátu a ostatní složky. Hrudkovitá sypká kompozice se pak disperguje, nejlépe na kontinuálním extruderovém zařízení. Po dispergaci se hmota ochladí, drtí, mele a třídí podle požadované velikosti částic. Možné jsou i jiné způsoby přípravy; tak se obě tvrdící komponenty předem míchají tím způsobem, že do roztaveného kyselého polyesteru se zamíchá roztavený nebo práškový adukt epoxidu a fenolaldehydaminového kondenzátu a po ochlazení se získané směsné tvrdidlo předdrtí a použije jako samostatná složka při dávkování do extruderu. Rovněž výhodné je smístit v roztaveném stavu kyselý polyester se samotným fenolaldehydaminovým kondenzátem a získané směsné tvrdidlo zpracovat dále obdobným způsobem.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

Příklady provedení:

Připravené adukty pro vytvrzovací systém termoreaktivních práškových epoxidových kompozic

Adukt	Fenolová složka	Aldehyd	Diamin	Epoxidová pryskyřice	Hmot. poměr složek	Teplota měknutí °C
I	fenol	formaldehyd	N,N'-dimethyl-aminopropylamin	Epoxy 1/16	1:0,6:2:2	52
II	o-krezol	acetaldehyd	dtto	Epoxy 1/33	1,2:0,7:2:1,8	58
III	dian	formaldehyd	dtto	Epoxy 1/16	1:0,3:1:1,5	85
IV	dian	formaldehyd	dtto	Epoxy 15	1:0,3:1:0,6	83
V	o-krezol novolak	isobutyl-aldehyd	dtto	Epoxy 15	1:0,5:1:0,1	102
VI	rezorcín	1-hexanol	dtto	Epoxy 12	1:0,3:1:0,4	74
VII	dian	formaldehyd	dtto	-	1:0,3:1	38

Poznámky: dian = 4,4'-dihydroxydifenylpropan

Epoxy 1/16, Epoxy 1/33, Epoxy 15, Epoxy 12 = obchodní značky čsl. epoxidových pryskyřic na bázi dianu o různých mol. hmot.

o-krezol. novolak připravený z o-krezolu a formaldehydu o průměrném počtu fenolických jader v molekule = 3,2

Složení a vlastnosti použitých tvrdidel:

Tvrdidlo A - tvoří sloučenina připravená reakcí 1 molu pentaerytritu a 4 molů anhydridu kyseliny tetrahydroftalové. Má bod měknutí 105 °C a při teplotě 20 až 30 °C tvoří sklovitou, křehkou látku.

Tvrdidlo B - je sloučenina připravená esterifikací 1 molu 2,2-bis(4-hydroxyetoxyfenol)propanu a 2 molů kyseliny trimellitové. Má bod měknutí 90 °C a při teplotě 20 až 30 °C tvoří křehkou snadno drtitelnou látku.

Příklad 1

Bílá prášková nátěrová hmota pro elektrostatické nanášení

- Epoxidová pryskyřice dianového typu s průměr. mol. hmotností 2 200 a bodem měknutí 110 °C	575 hmot. dílů
- Tvrdidlo A	115 " "
- Rozlivové činidlo akrylátové	12 " "
- Urychlovač vytvrzení III	12 " "
- Titanová běloba rutilová	286 " "
C e l k e m	1 000 hmot.dílů

Směs všech složek se zhomogenizuje na hnětacím zařízení při teplotě 95 °C a po zchlazení se rozemele na velikost částic pod 100 μm. Prášková nátěrová hmota se nanáší elektrostaticky na povrchově upravené předměty a vytvrzuje 25 minut při 180 °C. Takto získaný povlak má následující mechanické vlastnosti:

- odolnost při úderu	450 mm
- odolnost při hloubení	9 mm

- odolnost při ohybu	< 3 mm
- lesk (opaxit = 100 %)	27 %

Příklad 2

Modrá prášková nátěrová hmota pro fluidní nanášení

- Epoxidová pryskyřice dianového typu s průměr. mol. hmotností 1 600 a bodem měknutí 95 °C	556 hmot. dílů
- Tvrdidlo B	110 " "
- Rozlívové činidlo alkydového typu	17 " "
- Urychlovač V	15 " "
- Versálová modř	82 " "
- Živec	220 " "
C e l k e m	1 000 hmot. dílů

Směs se zpracuje obdobným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se hmota mele a třídí na velikost částic pod 200/um. Prášková nátěrová hmota se pak nanáší fluidně na předeřáté předměty a vytvrzuje 20 minut při 180 °C. Vyznačuje se vyšší kryvostí ostrých hran - přes 60 %.

Příklad 3

Bílá prášková nátěrová hmota pro elektrostatické nanášení určená na povrchovou ochranu předmětů vystavených účinkům povětrnosti.

- Technická epoxidová pryskyřice triglycidylisokyanurátového typu s prům. molekul. hmotností 360 a bodem měknutí 88 °C	360 hmot. dílů
- Tvrdidlo B	330 " "
- Rozlívové činidlo akrylátové	15 " "
- Urychlovač IV	5 " "
- Titanová běloba rutilová	150 " "
- Blanc-fixe (síran barnatý)	140 " "
C e l k e m	1 000 hmot. dílů

Zpracování směsi stejně jako v příkladu 1.

Příklad 4

Bílá prášková nátěrová hmota pro fluidní nanášení se zvláště vysokou chemickou odolností

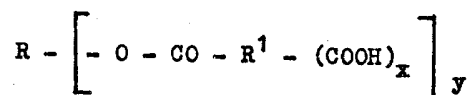
- Epoxidová pryskyřice novolakového typu s průměr. molekul. hmotností 1 800 a bodem měknutí 90 °C	132 hmot. dílů
- Epoxidová pryskyřice dianového typu s průměr. mol. hmotností 1 600 a bodu měknutí 95 °C	498 " "
- Tvrdidlo A	100 " "

- Rozlivové činidlo akrylátové	10 hmot. dílů
- Urychlovač V	10 " "
- Titanová běloba rutilová	200 " "
- Křemičitý úlet	50 " "
C e l k e m	1 000 hmot. dílů

Zpracování směsi obdobné jako u příkladu 2.

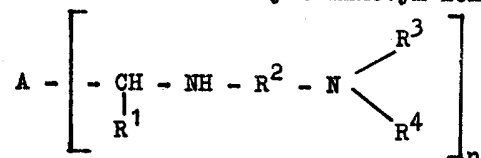
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Termoreaktivní prášková epoxidová kompozice na bázi epoxidových pryskyřic obsahující tvrdidla, urychlovače, případně pigmenty, plniva a specifická aditiva, vhodná zejména pro nátěrové hmoty, lepidla a lisovací hmoty, vyznačující se tím, že sestává z 350 až 700 hmot. dílů epoxidových pryskyřic dianového typu a/nebo triglycidylisokyanurátu s bodem měknutí 65 až 112 °C, 100 až 350 hmot. dílů tvrdidla ze skupiny kyselých esterů obecného vzorce



kde R je alifatický, cykloalifatický, nenasycený alifatický, nenasycený cykloalifatický, aromatický nebo aromaticko-alifatický uhlovodíkový zbytek o 3 až 18 atomech uhlíku, R¹ je alifatický, cykloalifatický, nenasycený alifatický, nenasycený cykloalifatický, aromatický nebo aromaticko-alifatický uhlovodíkový zbytek se 2 až 12 atomy uhlíku, x má hodnotu 1 až 3 a y 3 až 8, dále z 5 až 20 hmot. dílů urychlovače ze skupiny aduktů epoxidových sloučenin či pryskyřic s fenolaldehydroaminovými kondenzáty, případně až 350 hmot. dílů pigmentů a/nebo plniv a až 20 hmot. dílů specifických aditiv zejména rozlivových činidel ze skupiny polyakrylátů, alkydů a silikonů.

2. Termoreaktivní prášková epoxidová kompozice podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako urychlovače ze skupiny aduktů epoxidových sloučenin či pryskyřic s fenolaldehydroaminovými kondenzáty obsahuje adukty epoxidových pryskyřic dianového typu s průměrnou molekulovou hmotností 300 až 2 200 s fenolaldehydroaminovým kondenzátem obecného vzorce



kde A je zbytek jedno až trojmocného fenolu, bisfenolu nebo fenolického novolaku o počtu jader 2 až 10, R¹ je atom vodíku nebo alifatický uhlovodíkový zbytek o 1 až 6 atomech uhlíku, R² je alifatický nebo cykloalifatický uhlovodíkový zbytek o 2 až 18 atomech uhlíku, R³ a R⁴ jsou alifatické uhlovodíkové zbytky o 1 až 3 atomech uhlíku, n má hodnotu 1 až 10, přičemž uvedený adukt je ve hmotnostním poměru epoxid : kondenzát 0,1 : 10 až 5 : 10.