

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164366 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1882/84

(51) Int.Cl.5

C 09 D 163/04

(22) Indleveringsdag: 11 apr 1984

(24) Løbedag: 04 aug 1983

(41) Alm. tilgængelig: 11 apr 1984

(44) Fremlagt: 15 jun 1992

(86) International ansøgning nr.: PCT/US83/01195

(86) International indleveringsdag: 04 aug 1983

(85) Videreførelsesdag: 11 apr 1984

(30) Prioritet: 16 aug 1982 US 408352

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: Michael Brent *Cavitt; US, Charles Harvey *Moore; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Belægningsmaterialer indeholdende en hydrolyseret epoxynovolakharpiks

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 4145324

1882-84

(57) Sammendrag:

Holdbarhedsegenskaber for belægninger, såsom opløsningsmiddelbestandighed, kan forbedres ved anvendelse af en delvis hydrolyseret epoxynovolakharpiks. Et belægningsmateriale, som kan hærdes ved en temperatur under 35°C, omfatter (1) mindst én hydrolyseret epoxynovolakharpiks, hvori fra 3 til 50% af epoxy-grupperne er blevet hydrolyseret, (2) et hærdningsmiddel valgt blandt polyamider, primære amin- eller sekundære aminforbindelser eller blandinger deraf, og (3) et egnet opløsningsmiddelsystem.

DK 164366 B

Den foreliggende opfindelse angår stuetemperaturhærdelige epoxynovolakharpiksbelægningsmaterialer indeholdende hydrolyserede epoxygrupper.

5

I US-PS 3.632.836 og US-PS 3.787.508 beskriver Walker anvendelsen af hydrolyserede epoxyharpikser i epoxyharpiksbelægninger i en mængde på op til 20 vægt% til forbedring af epoxyharpiksens reaktivitet og til at forbedre pigmentdispergeringen i epoxyharpiksbelægningsmaterialet.

10

I US-PS 3.891.525 og US-PS 3.991.028 beskriver Irwin anvendelsen af hydrolyserede epoxyharpikser i vanddispergerede elektroaflejringsdygtige belægningsmaterialer under anvendelse af en blandingspolymer af en hydroxyalkylester af en umættet syre og en amin-aldehydharpiks.

15

I US-PS 4.145.324 beskriver Irwin belægningsmaterialer af (1) en olie-i-vand-emulsion af en opløsning af en hydrolyseret diglycidylether af en bisphenol, et ikke-ionisk overfladeaktivt middel og et hærdningsmiddel, eller (2) en opløsning af en hydrolyseret diglycidylether af en bisphenol og et hærdningsmiddel i alkoxyethanol eller en blanding af alkoxyethanol med alkoholer, ketoner, carbitoler eller deres acetater og, eventuelt flydende aromatiske hydrocarbonopløsningsmidler. Sådanne opløsningsbelægningsmidler angives at have et indhold af fast stof (ikke-flygtigt) fra 15 til 35 vægt%.

20

25

Af ovennævnte skrift fremgår det, at i de anvendte epoxyharpikser er epoxygrupperne næsten fuldstændigt hydrolyseret, jf. spalte 2, linie 8-16 i skriftet.

30

I belægningsmaterialet ifølge opfindelsen er epoxygrupperne derimod kun delvis hydrolyseret (fra 3-50%).

35

Det er således ikke nærliggende på baggrund af den fra US-patentskriftet nr. 4.145.324 kendte teknik, at der kan opnås en forbedring af belægningsmaterialets egenskaber, når kun en del af epoxygrupperne er hydrolyseret.

5

Således kan belægningsmaterialerne ifølge opfindelsen hærdes ved stuetemperatur (mindre end 35°C) i modsætning til de fra US-patentskriftet nr. 4.145.324 kendte belægningsmaterialer, som kræver hærkning ved forhøjede temperaturer.

10

Det har nu vist sig, at egenskaber som hårdhed og kemisk modstandsdugthighed af belægninger fremstillet af epoxynovolakharpikser, hærdelige ved stuetemperatur, kan forbedres ved at hydrolysere i det mindste en del af novolakharpiksens epoxygrupper.

15

Den foreliggende opfindelse angår et belægningsmateriale, som kan hærdes ved temperaturer under 35°C, og som omfatter

20

(1) en epoxyharpiks,

(2) en hærdende mængde af mindst ét hærdningsmiddel for komponent (1) valgt blandt polyamider, primære aminforbindelser, sekundære aminforbindelser eller blandinger deraf, og

25

(3) en tilstrækkelig mængde af et egnet opløsningsmiddelsystem til at give belægningsmaterialet en passende anvendelsesviskositet, kendetegnet ved, at komponent (1) er mindst én hydrolyseret epoxynovolakharpiks med en gennemsnitlig epoxidfunktionalitet før hydrolyse fra 2,01 til 10, fortrinsvis fra 2,2 til 5, og hvori fra 3 til 50, fortrinsvis fra 5 til 20% af epoxygrupperne er blevet hydrolyseret.

30

35

En hvilken som helst epoxynovolakharpiks kan, når den i det mindste delvis er hydrolyseret, anvendes i forbindelse med den foreliggende opfindelse. Sådanne egnede epoxynovolakharpikser,

før hydrolyse, er angivet, f.eks. i Handbook of Epoxy Resins af Lee og Neville, McGraw-Hill, 1967.

En hvilken som helst fremgangsmåde kan anvendes til at hydrolyserer de i forbindelse med den foreliggende opfindelse anvendte epoxynovolakharpikser, såsom de i US-PS 3.632.836, US-PS 3.405.093 og US-PS 3.787.508 af Walker beskrevne metoder.

En særligt velegnet fremgangsmåde til hydrolysering af de i forbindelse med den foreliggende opfindelse anvendte epoxyharpikser omfatter omsætning af epoxyharpiksen med vand uden nærværelse af væsentlige mængder af et organisk opløsningsmiddel i nærværelse af katalytiske mængder af en kombinationskatalysator omfattende (1) mindst én dicarboxylsyre, og (2) en fosphoniumforbindelse, hvori komponenterne (1) og (2) indgår i et molært forhold fra henholdsvis 1:1 til 20:1, fortrinsvis fra 3:1 til 10:1 og bedst fra 5:1 til 7:1.

Egnede dicarboxylsyrer, der kan anvendes heri, omfatter dem, som har fra 2 til 10, fortrinsvis fra 2 til 6, især fra 2 til 4 carbonatomer, såsom f.eks. oxalsyre, malonsyre, ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, pimelinsyre, suberinsyre, azelainsyre, sebacinsyre og blandinger deraf. Hydraterne af de førnævnte syrer er ligeledes egnede.

Egnede fosphoniumkatalysatorer, der kan anvendes med dicarboxylsyren til at hydrolysere epoxyharpikserne, omfatter f.eks. de i US-PS 3.948.855 af Perry anførte eller de i US-PS 3.477.990 af Dante anførte. Særligt egnede fosphoniumkatalysatorer omfatter f.eks. ethyltriphenylfosfoniumchlorid, ethyltriphenylfosfoniumbromid, ethyltriphenylfosfoniumjodid, ethyltriphenylfosfoniumacetat, ethyltriphenylfosfoniumdiacetat (ethyltriphenylfosfoniumacetat-eddikesyre-kompleks), tetrabutylfosfoniumchlorid, tetrabutylfosfoniumbromid, tetrabutylfosfoniumjodid, tetrabutylfosfoniumacetat og tetrabutylfosfoniumdiacetat (tetrabutylfosfoniumacetat-eddikesyre-kompleks). Den samlede katalysatormængde varierer afhængigt af de anvendte betingelser, men er hensigtsmæssigt fra 0,001 til 0,01, fortrinsvis fra 0,003 til 0,008 mol samlet

katalysatormængde pr. epoxidækvivalent indeholdt i harpiksen eller harpikserne, der skal hydrolyseres. Større mængder kan anvendes, men der opnås ingen gunstige resultater.

- 5 Hydrolyseprocessen gennemføres ved temperaturer fra 50 til 200°C, fortrinsvis fra 110 til 150°C indtil opnåelse af den ønskede hydrolysegrad.

- 10 Den anvendte vandmængde afhænger af den ønskede hydrolysegrad, men der anvendes sædvanligvis fra 0 til 100, fortrinsvis fra 0 til 30, især fra 0 til 5% mere end den teoretisk til hydrolysen krævede vandmængde.

- 15 Egnede primære og sekundære aminhærdningsmidler, der kan anvendes i belægningsmaterialerne ifølge den foreliggende opfindelse, omfatter alifatiske primære og sekundære aminer såsom f.eks. ethylendiamin, 1,3-propandiamin, 1,4-butandiamin, 1,5-pentandiamin, 1,6-hexandiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin, bis(hexamethylen)triamin, amino-
- 20 ethylethanolamin, dimethylaminopropylamin, diethylaminopropylamin, methyliminobispropylamin, methandiamin, 1,3-diaminocyklohexan, N-aminoethylpiperazin, isophorondiamin, diethanolamin, methylethanolamin, ethylethanolamin, dimethylamin, diethylamin, methylethylamin, methyl-n-propylamin, piperidin,
- 25 morfolin, aromatiske polyaminer, såsom f.eks. m-phenylendiamin, 4,4'-methylenedianilin, diaminodiphenylsulfon, 2,4-toluendiamin, o-phenylendiamin og blandinger deraf.

- 30 Som hærdningsmidler egner sig også polyamider, især fede polyamider.

De fleste af disse og andre hærdningsmidler er beskrevet i den førnævnte Handbook of Epoxy Resins.

Egnede opløsningsmidler, der kan anvendes heri, omfatter f.eks. ketoner såsom acetone og methylethylketon, glycolethere såsom butylenglycolmethylether, diethylenglycol-n-butylether, diethylenglycolethylether, diethylenglycolmethylether, dipropylenglycolmethylether, ethylenglycol-n-butylether, ethylenglycolmethylether, ethylenglycolphenylether, propylenglycolmethylether og tripropylenglycolmethylether, glycolestere såsom ethylenglycolmonoethyletheracetat, ethylenglycolmonobutyletheracetat og ethylenglycolmonomethyletheracetat og blandinger af de ovennævnte med aromatiske hydrocarboner, såsom f.eks. toluen og xylene.

De følgende eksempler belyser opfindelsen.

Følgende komponenter blev anvendt i eksemplerne.

Katalysator A er en 70 vægt% opløsning af ethyltriphenylphosphoniumacetat-eddikesyrekompleks i methanol.

Katalysator B er oxalsyre·2H₂O.

Epoxyharpiks A er en phenol-formaldehydepoxynovolakharpiks med en gennemsnitsepoxidfunktionalitet på 3,6 og en gennemsnits EEW på 181. Denne harpiks leveres af Dow Chemical Company under varebetegnelsen D.E.N. 438.

Hærdningsmiddel A er et reaktionsprodukt af en polyfunktionel carboxylsyre og en polyalkylenpolyamin med en aminhydrogenækvivalentvægt på 170, der er bragt på markedet af Henkel Corporation under varemærket "VERSAMID" 115.

Hærdningsmiddel B er en polyalkylenpolyamin med en aminhydrogenækvivalentvægt på 24,4.

De følgende komponenter blev anvendt til at vurdere belægningen på koldvalsede stålpaneler under anvendelse af harpiks-eksemplerne.

Belægningsmateriale A blev fremstillet af to dele. Del 1 indeholdt harpiksen, og del 2 indeholdt hærdningsmidlet. Del 1 og 2 blev sammenblandet og holdt i 1 time (3600 s) ved 25°C. Efter 1 times (3600 s) forløb blev belægningen fremstillet. Del 1 bestod af 100 dele harpiks, 72 dele methyilisobutylketon, 37 dele af methyletheren af propylenglycol og 1,7 dele af en urinstof-formaldehydharpiks, som er 60% ikke-flygtig (N.V.) i butanol og xylen. Del 2 bestod af 120 dele xylen og 80 dele hærdningsmiddel A. Alle dele er beregnet på massen. Dette materiale blev anvendt til belægning af stålpaneler, og belæggerne fik lov til at hærde ved stuetemperatur i 7 dage (604.800 s).

Belægningsmateriale B blev fremstillet af 100 dele harpiks, 109 dele methylethylketon, 1,7 dele af en urinstofformaldehydharpiks, som er 60% N.V. i butanol og xylen, og en stokiometrisk mængde hærdningsmiddel B. Alle dele er beregnet på massen. Efter sammenblanding af alle delene blev der fremstillet en belægning, som fik lov til at hærde ved stuetemperatur i 7 dage (604.800 s).

Belægninger fremstillet af epoxyharpikserne blev vurderet ved hjælp af følgende undersøgelser.

Mekaniske dobbeltgnidninger.

Til kugleenden af en 0,9 kg polérhammer var fastgjort en pude af osteklæde bestående af 8 lag. Puden blev mættet med methylethylketon (MEK) og derpå gnedet over et belagt underlag. Der anvendes en konstant frem og tilbagegående bevægelse, idet man kun tillader hammerens vægt at indvirke på belægningen. En frem- og tilbagegående bevægelse tælles som én dobbeltgnidning. Denne bevægelse fortsættes, indtil belægningen er forskudt og/eller begynder at blive fjernet på grund af den opløsende virkning.

Pencil-hårdhed.

Denne fremgangsmåde kan findes i Paint Testing Manual af H.A. Gardner og G.G. Sward i den 12. udgave (1962) side 131 og 132. En del blev modificeret. Når belægningen er gennembrudt til metaloverfladen, udgør dette en fejl. De her anførte resultater er en pencilhårdhed, som ikke bryder filmen, men den næstfølgende hårdere pencilhårdhedsgrad bryder filmen.

10 Iseddikesyreplettest.

En belægning, som er blevet anbragt på et underlag og hærdet såsom koldvalset stål, kan undersøges for kemisk modstandsdygtighed. Ved denne undersøgelse anbringes iseddikesyre (ca. 1 ml) på belægningen. En tidsmåling igangsættes. Når belægningen løsnen fra underlaget, vurderes dette som en fejl, og tidsmålingen standses. Den målte tid kaldes så fejltiden for iseddikesyre.

20 Eksempler 1 og 2 og sammenligningseksempler A og B.

En 2 liter trykreaktor blev i rækkefølge forsynet med 700 g (3,888 epoxyækvivalenter) epoxyharpiks A, 1,3 g (0,002 mol) katalysator A, 9,60 g (0,533 mol) vand og 2 g (0,016 mol) katalysator B. Reaktoren blev lukket, renset med nitrogen og henstillet med et nitrogentryk på 165,5 kPa gage). Indholdet blev opvarmet til 134°C i 0,57 timer (2052 sek.) og holdt ved 140°C i 1,02 time (3672 sek.). Reaktoren blev derpå opvarmet til 190°C og temperaturen holdt på 190°C under vakuum i 1/2 time (1800 sek.). I det resulterende produkt var 12% af epoxygrupperne hydrolyseret.

Der blev fremstillet belægninger af den ovenfor fremstillede hydrolyserede epoxyharpiks og sammenlignet med den uhydrolyserede epoxyharpiks. Resultaterne er anført i den efterfølgende tabel.

	Eksempel 1	Sammenlig- ningseks. A	Eksempel 2	Sammenlig- ningseks. B
Epoxyharpiks	Hydrolyseret harpiks A	A	Hydrolyseret harpiks A	A
Materiale	A	A	B	B
Pencil-hårdhed ¹	H	B	F	4B
Mekaniske dobbeltgnidninger	>200	90	>200	54
Iseddikesyre				
Plettest, sekunder	360	180	N.D. ²	N.D.

¹Værdierne, der går fra den dårligste til den bedste er: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H og 6H.

²N.D. = ikke bestemt.

P a t e n t k r a v .

5 1. Belægningsmateriale, som kan hærdes ved temperaturer under 35°C, omfattende

(1) en epoxyharpiks,

10 (2) en hærdende mængde af mindst ét hærdningsmiddel for komponent (1) valgt blandt polyamider, primære aminforbindelser, sekundære aminforbindelser eller blandinger deraf, og

15 (3) en tilstrækkelig mængde af et egnet opløsningsmiddelsystem til at give belægningsmaterialet en egnet anvendelsesviskositet, k e n d e t e g n e t ved, at komponent (1) er mindst én hydrolyseret epoxynovolakharpiks med en gennemsnitsepoxidfunktionalitet før hydrolyse fra 2,01 til 10, og hvori fra 3 til 50% af epoxygrupperne er blevet hydrolyseret.

20

2. Belægningsmateriale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at komponent (1) har en epoxidfunktionalitet, før hydrolyse, fra 2,2 til 5 og har fra 5 til 20% af dens epoxygrupper hydrolyseret.

25

30