ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253100

(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 08 L 63/00
C 08 G 59/54

(22) Přihlášeno 24 02 86
(21) PV 1262-86

(40) Zveřejněno 12 03 87
(45) Vydáno 16 05 88

(75)
Autor vynálezu
JELÍNEK KAREL ing., STARÝ STANISLAV, ČERNÝ JAROSLAV ing., HÁJKOVÁ BOHUSLAVA RNDr., ŠÍMA MILAN ing., PARDUBICE

(54) Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice

Řešení se týká termoaktivních práškových epoxidových kompozic, které jsou použitelné zejména jako práškové nátěrové hmoty, lepidla a lisovací nebo pouzdřicí hmoty. Podstata řešení spočívá v tom, že kompozice obsahují nový typ tvrdidla, jímž je kondenzační produkt dikyandiamidu s alifatickými aldehydy a sloučeninami ze skupiny zahrnující cyklické ketony, aminotriaziny a fenoly, modifikovaný dostatečnou reakcí s blíže specifikovaným typem alifatického aminu. Tvrdidlo je v kompozici obsaženo v množství 5 až 15 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové složky.

Vynález se týká termoreaktivních práškových epoxidových kompozic na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv. Vyznačují se dostatečnou skladovatelností a poskytují hmoty s výbornými mechanickými vlastnostmi a dobrou chemickou odolností. Aplikují se především jako nátěrové hmoty, lepidla, lisovací a pouzdřicí hmoty.

Nejrozšířenějšími pojivy těchto hmot jsou různé druhy polyepoxidových sloučenin vytvrzované při teplotách nad 160 °C tvrdidly bázického nebo kyselého charakteru. Nejčastěji používaným tvrdidlem je dikyandiamid (např. švýc. pat. č. 251 647, 257 115, 276 923, pat. NSR č. 935 390, rak. pat. č. 240 053, brit. pat. č. 796 592 a pat. USA č. 2 786 794). Jím vytvrzené kompozice mají výborné všestranné vlastnosti, avšak vytvrzování probíhá pomalu a při poměrně vysokých teplotách, což je jednou z podstatných nevýhod.

Z derivátů dikyandiamidu se používají např. arylbiguanidy)čs. pat. 120 978, čs. AO 179 615, 179 623 a švýc. pat. č. 525 924). Kompozice vytvrzené těmito aromatickými biguanidy mají zvýšenou navlhavost, horší chemickou odolnost a jen průměrné mechanické vlastnosti. Zlepšení vlastností vytvrzených kompozic se dosáhne kombinací různých typů biguanidů a di(biguanidů), (např. čs. AO č. 179 623) nebo použitím směsi biguanidů s dikyandiamidem.

Tato kombinace je velice závislá na použití vhodného urychlovače, který musí být inaktivní při skladovacích teplotách, avšak účinný při teplotách vytvrzovacích. Jako urychlovače se běžně používají alifatické polyalkoholy, fenoly, kyselina salicylová a jejich substituované deriváty, jako např. tris(dimethylaminomethyl)fenol apod., terciární aminy, jako např. triethanolamin, kvarterní amoniové soli, jako např. trimethylbenzylamoniumbromid, a od nich odvozené báze, BF_3-komplexy a Lewisovy kyseliny, kyselina trioglykolová a její estery, alkalické hydroxidy, kovové soli mastných kyselin, kovové cheláty kyseliny salicylové, hexamethylentetramin, monoaminopyridin, hydroxypyridiny apod. Všechny uvedené urychlovače mají buď nízkou aktivitu, nebo nepříznivě ovlivňují dobu skladovatelnosti epoxidových kompozic. Rovněž značná část urychlovačů má špatnou rozpustnost resp. snášenlivost s epoxidovými pryskyřicemi a tak nepříznivě ovlivňuje kvalitu povrchů vytvrzených hmot.

Výše uvedené nevýhody při vytvrzování epoxidových sloučenin biaguanidy a/nebo dikyandiamidem odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou termoaktivní práškové epoxidové kompozice na bázi epoxidových sloučenin, obsahující tvrdidla, aditiva a případně pigmenty a/nebo plniva.

Podstata uvedeného vynálezu spočívá v tom, že kompozice jako tvrdidlo obsahují kondenzační produkt dikyandiamidu s alifatickými aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 2 a sloučeninami ze skupiny zahrnující cyklické ketony, aminotriaziny a fenoly, s výhodou cyklohexanon, methylcyklohexanon, melamin, benzoguanamin, acetoguanamin, fenol, krezol, rezorcinol a dian, připravený reakcí složek v mol. poměru 1 až 3:1 až 3,5:0,5 až 1,5 a modifikovaný dodatečnou reakcí s 0,1 až 0,2 molu, vztaženo na 1 mol výchozího dikyandiamidu, alifatického aminu ze skupiny zahrnující dialkylaminy s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 3, di(hydroxyalkyl)aminy s počtem uhlíkových atomů v hydroxyalkylových skupinách 2 až 3 a dimethylaminoalkylaminy s počtem uhlíkových atomů v alkylenových řetězcích 2 až 3, a to v množství 5 až 15 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové složky.

Připravené práškové kompozice podle tohoto vynálezu mají dostatečnou skladovatelnost při pokojové teplotě, rychle vytvrzují při teplotách nad 100 °C, přičemž poskytují hmoty s výbornými mechanickými a elektroizolačními vlastnostmi a s dobrou chemickou odolností. Ve srovnání s běžnými typy práškových epoxidových kompozic se kompozice podle vynálezu vytvrzují v kratším čase nebo při nižších teplotách, což vede ke zvýšení produktivity práce a k výrazným energetickým úsporám u aplikátorů.

Použitý dikyandiamid je běžné obchodní kvality. Pro přípravu epoxidových kompozic podle vynálezu jsou vhodné nízko- i výšemolekulární epoxidové sloučeniny. Patří sem polyglycidylethery odvozené od vícemocných fenolů, jako např. 4,4'-dihydroxydifenylpropan, 4,4'-dihydro-

xydifenylsulfon, tris- a tetrakis(hydroxylenylalkanyl)resorcin, hydrochinon a fenoformaldehydové a kresolformaldehydové novolaky, dále odvozené od vícemocných alkoholů, a to především od alkylenglykolů a polyalkylenglykoů.

Technicky nejvýznamnější jsou epoxidové pryskyřice na bázi 4,4'-dihydroxydifenylpropanu. Epoxidovými sloučeninami mohou být též polyglycidylestery alifatických, cykloalifatických a aromatických kyselin, jako např, kyseliny adipové, sebakové, azelainové, dimerizovaných nenasycených mastných kyselin, kyseliny ftalové, trimellitové, kyanurové a isokyanurové, dále polyglycidylthioethery, polyglycidylaminy a alifatické a cykloalifatické polyepoxidové sloučeniny.

Z alifatických epoxidů přicházejí v úvahu epoxidované polymery a kopolymery lineárních konjugovaných dienů, dále epoxidované oleje, nenasycené estery a nenasycené uhlovodíky (butadiendioxid, divinylbenzendioxid). Cykloalifatické epoxidy zahrnují sloučeniny obsahující kruhy cyklopentenoxidové (di-(2,3-epoxycyklopentyl)ether, 2,3-epoxycyklopentenolglycidylether). Použít lze i epoxidované hydroaromatické acetaly a ketaly, epoxidovaný polycyklopentadien, epoxidované polyestery a polymery a kopolymery nenasycených epoxidových sloučenin, jako glycidylakrylátu a allylglycidyletheru.

Kompozice podle uvedeného vynálezu nacházejí široké aplikační využití jako práškové nátěrové hmoty, prášková konstrukční lepidla pro vytvrzování za tepla a též jako lisovací a pouzdřicí hmoty. Tyto hmoty se vyznačují dostatečnou skladovatelností při pokojové teplotě a přitom se rychle vytvrzují při teplotách nad 100 °C, přičemž poskytují hmoty s výbornými mechanickými a elektroizolačními vlastnostmi i s dobrou chemickou odolností.

Příklady provedení

Dikyandiamidové kondenzáty pro vytvrzování termoreaktivních práškových epoxidových kompozic, použité v dále uvedených příkladech:

Dikyandiamidový kondenzát A

Připraví se kondenzací nejprve dikyandiamidu s vodným formaldehydem a cyklohexanonem v mol. poměru 2:2,3:1 při 60 °C během 1 h. Po přídavku dimethylaminopropylaminu v množství 0,15 molů na 1 mol výchozího dikyandiamidu se kondenzuje dále 1 h při 80 °C. Reakční roztok se odvodní destilací, získaný produkt má teplotu měknutí 85 °C (metoda kulička-kroužek).

Dikyandiamidový kondenzát B

Připraví se obdobně kondenzací dikyandiamidu s formaldehydem, methylcyklohexanonem a melaminem v mol, poměru 2,5:3:11,125:0,1 a pak s dimethylaminopropylaminem v množství 0,15 molu na 1 mol dikyandiamidu.

Dikyandiamidový kondenzát C

Připraví se obdobně kondenzací dikyandiamidu s formaldehydem, cyklohexanonem, fenolem a dimethylaminem v mol. poměru 2:2,8:0,35:0,7:0,3.

P ř í k l a d 1

100 hmot. dílů středněmolekulární epoxidové kryskyřice na bázi o teplotě měknutí 95 °C a epoxidovém ekvivalentu 0,1 g/100 g se smísí s 6 hmot. díly dikyandiamidového kondenzátu A, 50 hmot. díly titanové běloby rutilového typu a 2 hmot. díly rozlivového činidla na bázi akrylových kopolymerů. Směs se zhomogenizuje na hnětacím zařízení při teplotě 30 až 100 °C a po ochlazení se rozemele na velikost částic pod 100 µm. Prášková nátěrová hmota se nanáší elektrostaticky na povrchově upravené předměty a vytvrzuje se při 160 °C 20 minut nebo 10 minut při 180 °C.

Takto získaný film má velmi dobré mechanické vlastnosti (odolnost v hloubení při tloušťce filmu 80 µm 7 až 9 mm).

P ř í k l a d 2

Stejným postupem jako v příkladu 1 se připraví prášková nátěrová hmota s tím rozdílem, že zhomogenizovaná směs se rozemele na velikost částic pod 250 µm.

Složení směsi:

epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 1 800 až 2 100	100 hmot. dílů
dikyandiamidový kondenzát B	12 hmot. dílů
SiO_2 - úlet	20 hmot. dílů
mletý živec	50 hmot. dílů
kysličník chromitý	4 hmot. díly
rozlivové činidlo na bázi polyakrylátů	2 hmot. díly

Kompozice se fluidně nanáší na předměty předehřáté na 150 °C a vytvrzuje se při této teplotě cca 30 minut.

P ř í k l a d 3

100 hmot. dílů středněmolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu o teplotě měknutí 64 °C a epoxidovém ekvivalentu 0,2 g/100 g, se smísí se 14 hmot. díly dikyandiamidového kondenzátu C. Směs se zhomogenizuje na hnětacím zařízení při teplotě 40 až 100 °C a po ochlazení se rozemele na velikost částic pod 150 µm. Vzniklá prášková kompozice se použije jako lepidlo pro konstrukční spojování ocelových dílců, kde po nanesení a vytvrzení 30 minut při 165 °C se dosáhne pevnosti spoje ve smyku 40 $MPa.cm^{-2}$.

P ř í k l a d 4

100 hmot. dílů středněmolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu o teplotě měknutí 95 °C a epoxidovém ekvivalentu 0,1 g/100 g se smísí s 9 hmot. díly dikyandiamidového kondenzátu A, 30 hmot. díly kaolinu, 5 hmot. díly mastku a 2 hmot. díly stearanu zinečnatého. Směs se zhomogenizuje na hnětacím zařízení při teplotě 50 až 80 °C a po ochlazení se rozemele na velikost částic pod 150 µm. Vzniklá prášková kompozice se použije jako lisovací hmota, která při tlaku 1,8 $MPa.cm^{-2}$, teplotě 180 °C a lisovací době 10 minut dává výlisky s výbornými mechanickými a elektroizolačními vlastnostmi.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice na bázi epoxidových sloučenin, tvrdidel, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv, vyznačující se tím, že jako tvrdidlo obsahují kondenzační produkt dikyandiamidu s alifatickými aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 2 a sloučeninami ze skupiny zahrnující cyklické ketony, aminotriaziny a fenoly, s výhodou cyklohexanon, methylcyklohexanon, melamin, benzoguanamin, acetoguanamin, fenol, krezol, rezorcinol a dian, v mol. poměru složek 1 až 3:1 až 3,5:0,5 až 1,5, modifikovaný dodatečnou reakcí s 0,1 až 0,2 molu, vztaženo na 1 mol výchozího dikyandiamidu, alifatického aminu ze skupiny zahrnující dialkylaminy s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 3, di(hydroxyalkyl)aminy s počtem uhlíkových atomů v hydroxyalkylových skupinách 2 až 3 a dimethylaminoalkylaminy s počtem uhlíkových atomů v alkylenových řetězcích 2 až 3, a to v množství 5 až 15 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové složky.

Severografia, n. p., MOST

Cena 2,40 Kčs