



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 137

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 03 82
(21) PV 1505 - 82

(51) Int. Cl.³ C 09 D 3/58

(40) Zveřejněno 31 12 82
(45) Vydáno 01 11 84

(75)
Autor vynálezu

JELÍNEK KAREL ing.,
STARÝ STANISLAV,
DRÁBEK JAN ing.,
HÁJKOVÁ BOHUSLAVA RNDr., PARDUBICE,
POSPÍŠIL JAN ing., OPAVA

(54) Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice

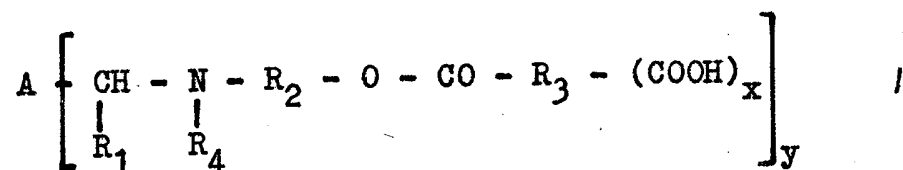
Vynález se týká termoreaktivních práškových epoxidových kompozic, které se vyznačují dostatečnou skladovatelností a poskytují hmoty s výbornými mechanickými vlastnostmi a dobrou chemickou odolností. Aplikují se především jako nátěrové hmoty, lepidla, lisovací a pouzdrící hmoty.

Nejrozšířenějšími pojivy těchto hmot jsou různé druhy polyepoxidových sloučenin vytvrzované při teplotách nad 160 °C tvrdidly bázeického 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. 2786 794). Jím vytvrzené kompozice mají výborné všestranné vlastnosti, avšak vytvrzování probíhá pomalu a při značně vysokých teplotách, což je jednou z podstatných nevýhod. Z derivátů dikyandiamidu se používají např. arylbiguanidy (čs. pat. č. 120 978, čs. AO č. 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 dosahuje kombinací různých typů biguanidů a di(biguanidů) (např. čs. AO č. 179 623) nebo použitím směsi biguanidů s dikyandiamidem. Tato kombinace je však 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. triethanolamin, kvartérní amoniové soli, jako např. trimethylbenzylamoniumbromid a od nich odvozené báze, BF_3 - komplexy a Lewisovy kyseliny, kysel-

lina thioglykolová a její estery, alkalické hydroxydy, kovové soli mastných kyselin, kovové cheláty kyseliny salicylové, hexamethylentetramin, monoaminopyridin, hydroxypyridiny apod.

Při použití tvrdidel kyselého charakteru, jako jsou např. kyselé polyestery, tj. chemické sloučeniny, které mají v molekule jak esterové vazby, tak i volné karboxylové skupiny, je rovněž nutné používat urychlovače, aby vytvrzování práškových epoxidových kompozic probíhalo při provozně dostupných teplotách v technologicky únosné době. Jako urychlovače těchto kyselých tvrdidel se používají kvarterní amoniové soli (čs. AO č. 174 613) nebo sloučeniny, obsahující v molekule jednu nebo více terciálních aminických skupin. Všechny uvedené urychlovače mají buď nízkou aktivitu, nebo nepříznivě ovlivňují dobu skladovatelnosti kompozic. Rovněž značná část urychlovačů má špatnou rozpustnost, resp. snášitelnost s epoxidovými pryskyřicemi nebo i s tvrdícími komponentami, a tím nepříznivě ovlivňuje kvalitu povrchu vytvrzených hmot.

Jmenované obtíže provázející vytvrzování epoxidových sloučenin zejména kyselými polyestery odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou termoreaktivní práškové epoxidové kompozice sestávající z epoxidových pryskyřic a/nebo sloučenin, tvrdidel, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv. Podstata vynálezu spočívá v tom, že kompozice obsahují jako tvrdidlo kyselé polyestery obecného vzorce



kde A je zbytek jedno- až trojmocného fenolu, bisfenolu nebo novolaku s počtem fenolických jader 2 až 10, R_1 je vodík nebo alkyl s počtem uhlíkových atomů 1 až 6, R_2 je alkylen s počtem uhlíkových atomů 2 až 18, R_3 je uhlovodíkový zbytek s počtem uhlíkových atomů 2 až 18, x je 1 až 3, y je 1 až 10

a R_4 je alkyl s počtem uhlíkových atomů 1 až 6 nebo skupina $-R_2-O-CO-R_3-(COOH)_x$. Kromě samotných polyesterů uvedeného složení mohou kompozice obsahovat jako tvrdidlo také směsi těchto kyselých esterů se známými polyesterami o číslu kyselosti 260 až 420 mg KOH/g, v nichž obsah kyselých polyesterů uvedeného vzorce je alespoň 15 hmot. %. Množství tvrdidla v kompozici činí 15 až 170 hmot. %, vztaženo na hmotnost přítomné epoxidové složky.

Kyselé polyester (výše uvedeného vzorce) reagují svými karboxylovými skupinami s epoxidovými pryskyřicemi za vzniku trojrozměrné sítě, přičemž v tvrdidle zabudované terciární aminické skupiny působí v dané reakci jako urychlovač, resp. katalyzátor. Lze tedy označit tuto skupinu tvrdidel epoxidů jako kyselé polyester s autokatalytickým účinkem. Prakticky to znamená, že uvedená tvrdidla nevyžadují přídavek dalších urychlovačů do termoreaktivních práškových epoxidových kompozic, dobře se snášejí s epoxidovými pryskyřicemi, způsobují jejich dokonalé a rychlé vytvrzení při teplotách 120 až 200 °C a vzniklé vytvrzovací hmoty mají velmi dobrý vzhled, výborné mechanické a elektroizolační vlastnosti a dobrou odolnost vůči vodě a běžným chemikáliím. Z technologického hlediska je výhodou jejich jednoduchý a energeticky nenáročný způsob přípravy z dostupných základních surovin.

Kyselé polyester s autokatalytickým účinkem se připravují z fenolů, aldehydů, alkanolaminů, resp. aminoalkoholů a z dikarboxylových a polykarboxylových kyselin nebo lépe z jejich anhydridů. Jako fenolická složka jsou vhodné fenol, kresoly, xylenoly, p-terc.butylfenol, p-nonylfenol, thymol, kardol, kardanol, floroglucinol, guajakol, nitrofenoly, resorcinol, hydrochinon, dihydroxydifenylnmethan, dihydroxydifenylpropan, dihydroxydifenyloxid, dihydroxydifenylnsulfon a fenolické a kresolové novolakové pryskyřice o počtu fenolických jader 2 až 10.

Aldehydickou složkou bývá formaldehyd, acetaldehyd, butyraldehyd, isobutyraldehyd, propionaldehyd, 1-hexanal nebo i

benzaldehyd. Jako alkanolaminy jsou vhodné zejména diethanolamin, dipropanolamin, di-isopropanolamin, di-(2-hydroxybutyl)-amin, N-methylethanolamin, N-ethyl- isopropanolamin, N-cyklohexyl-ethanolamin, N-cyklohexyl-isopropanolamin aj. Z di- a polykarboxylových kyselin a jejich anhydridů se používají kyselina adipová, fumarová, mesakonová, isoftalová, tereftalová, maleinanhydrid, anhydrid kyseliny glutarové, jantarové, citrkonové, itakonové, ftalanhydrid, tetrahydroftalanhydrid, methyltetrahydroftalanhydrid, hexahydroftalanhydrid, endomethylen-tetrahydroftalanhydrid, endoxotetrahydroftalanhydrid, anhydrid kyseliny trimellitové apod.

Při přípravě kyselých polyesterů s autokatalytickým účinkem se obvykle postupuje tak, že k roztoku fenolu v alkanolaminu se za míchání postupně přidává vodný formalin nebo jiný aldehyd bezvodý. Po reakci se reakční směs odvodní a získaný bezvodý polyol se nechá zreagovat adičně s anhydridem kyseliny za vzniku kyselého polyesteru. Použije-li se volná kyselina místo anhydridu, probíhá esterifikace kondenzačně za uvolňování vody. Tato esterifikace je katalyzována terciárním aminickým dusíkem, přítomným v polyolu a probíhá proto mnohem snadněji a při nižších teplotách než je běžné při přípravě nenasycených polyesterových pryskyřic a alkydů. Získané produkty jsou nažloutlé až světlehnědé o bodu měknutí 50 až 130 °C. Jsou obvykle křehké a dají se dobře drtit a mlít na prášek.

Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice podle vynálezu se zpravidla připravují tak, že se v homogenizačním zařízení za studena promísí předdrcená epoxidová pryskyřice, kyselý polyesterové tvrdidlo 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, např. do roztavené tvrdící komponenty se zamíchá aditivní složka (rozlivové činidlo) a část pigmentů nebo plniv a po ochlazení se získaná pryskyřičná hmota předdrtí a použije samostatně výše uvedeným způsobem.

Pro přípravu práškových kompozic 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, 4,4'-dihydroxydifenylether, bis- a tris-(hydroxyfenyl)alkany, resorcin, hydrochinon, guajakol, fenolformaldehydové a kresolformaldehydové novolaky, dále polyglycidylestery odvozené od di- a polykarboxylových kyselin, jako je kyselina ftalová, trimellitová, isokyanurová a též polyglycidylované aminy a aminofenoly, jako je např. 4,4'-diaminodifenylmethan, p-aminofenol, m-fenylendiamin, 4,4'-diaminodifenylether, 4,4'-diaminodifenylsulfon aj. Technicky nejvýznamnější jsou epoxidové pryskyřice na bázi 4,4'-dihydroxydifenylpropanu (bis-fenolu A, dianu) o průměrné molekulové hmotnosti 340 až 2 200. Jako aditiva jsou pro práškové kompozice vhodné ty látky, které upravují jejich těkavé vlastnosti v počáteční fázi před tepelným vytvrzením. Jsou to zejména akrylátové kopolymery připravené z 2-ethylhexylakrylátu, hydroxypropylakrylátu, cyklohexylakrylátu, akrylamidu a jejich etherifikované methylolové deriváty, dále silikonové oleje, polypropylenglykoly o mol. hmotnosti 1 000 až 4 000 a jejich kyselé i normální estery. Jako pigmenty a plniva lze použít např. kysličník titaničitý rutilového typu, kysličníky železa, kysličník chromitý, kysličník zinečnatý, plynové saze, ultramarín, ftaloocyaninové barevné pigmenty, živec, kaolinit, illit, mleté sklo, křemičitý úlet, mletou křemelinu apod.

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

číslo vzorku	Fenol	Aldehyd	Alkanolamin	Anhydrid	Hmot. poměr složek	Teplota měknutí	KEH
KPA 1	fenol	formald.	diethanolamin	THFA	1:0,64:2,2:6,3	72 °C	246
KPA 2	o-kresol	formald.	diethanolamin	HHFA	1:0,55:2:5,7	68 °C	254
KPA 3	dian	formald.	diethanolamin	MA	1:0,26:0,9:1,7	81 °C	229
KPA 4	fenol	acetald.	N-CHEAmin	JA	1:1,4:4,5:3,2	76 °C	326
KPA 5	o-Kresol	benzald.	di-IPOLA	HHFA	1:2:2,5:5,6	84 °C	296
KPA 6	dian	IBald.	di-IPOLA	GA	1:0,8:1,45:2,5	97 °C	264
KPA 7	fenol	formald.	N-EEOLA	THFA	1:0,95:2,8:4,8	64 °C	298
KPA 8	p-Kresol	formald.	diethanolamin	PA	1:0,56:2:5,6	98 °C	243
KPA 9	fenol	formald.	diethanolamin	JA	1:0,74:2,7:5,3	81 °C	192
KPA 10	fenol	IBald.	diethanolamin	GA	1:1,9:2,7:6	73 °C	226

dian	4,4'-dihydroxydifenyylpropan	IBald	isobutyraldehyd
N-CHEAmin	N-cyklohexyl-ethanolamin	di-IPOLA	di-isopropanolamin
N-EEOLA	N-ethyl-ethanolamin	THFA	tetrahydroftalanhydrid
HHFA	hexahydroftalanhydrid	MA	maleinanhydrid
JA	anhydrid kys. jantarové	GA	anhydrid kys. glutarové
PA	ftalanhydrid		

KEH = karboxylová ekvivalentní hmotnost vypočítaná z čísla kyselosti (č. k.) podle vzorce

$$KEH = \frac{56 \cdot 110}{\text{č. k.}}$$

Příklady provedení

227 137

V tabulce na str. 6 je uvedeno složení i základní vlastnosti některých typů kyselých polyesterů s autokatalytickým účinkem na vytvrzování epoxidových sloučenin. Tato tvrdidla byla aplikována v práškových kompozicích, které jsou popsány v následujících konkrétních příkladech jejich složení.

Příklad 1

100 hmot. dílů středněmolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu o teplotě měknutí 95°C o epoxidovém ekvivalentu 0,1 g/100 g se smísí s 23 hmot. díly tvrdidla KPA 3, 50 hmot. díly titanové běloby rutilového typu, 2 hmot. díly rozlívového činidla na bázi akrylových kopolymerů. Směs se zhomogenizuje na hnětacím zařízení při teplotě 30 až 100°C a po ochlazení se rozeře na velikost částic pod $100\text{ }\mu\text{m}$. Vzniklá prášková nátěrová hmota se nanáší elektrostaticky na povrchově upravované předměty a vytvrzuje 20 minut při teplotě 180°C . Vytvrzený povlak má tyto mechanické vlastnosti:

odolnost proti úderu	500 mm
odolnost proti hloubení	9 mm

Příklad 2

Obdobným způsobem jako v příkladu 1 se připraví kompozice o složení:

Epoxidová pryskyřice dianového typu	
o mol. hmotnosti 1 800 až 2 000	90 hmot. dílů
Epoxidová pryskyřice dianového typu	
o mol. hmotnosti 900 až 1 100	10 hmot. dílů
Tvrdidlo KPA 6	28 hmot. dílů
Mletý živec	50 hmot. dílů
SiO_2 - úlet	20 hmot. dílů
Fe_2O_3 červený	3 hmot. díly
rozlívové činidlo na bázi akrylových kopolymerů	2 hmot. díly

Získaná prášková nátěrová kompozice se nanáší na upravené předměty fluidně a vytvrzuje se při 180 °C 20 minut.

Příklad 3

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se připraví prášková nátěrová hmota o složení:

Epoxidová pryskyřice dianového typu

o mol. hmotnosti 1 800 až 2 200

100 hmot. dílů

Tvrdidlo KPA 8

25 hmot. dílů

Blanc fixe (síran barnatý)

20 hmot. dílů

SiO₂ - úlet

10 hmot. dílů

Saze

0,75 hmot. dílu

Rozlivové činidlo na bázi akrylových kopolymerů

2 hmot. díly

Prášková kompozice se nanáší na upravené předměty elektrostaticky a vytvrzuje 20 minut při 180 °C. Vytvrzený povlak má tyto mechanické vlastnosti:

odolnost proti úderu 450 mm

odolnost proti hloubení 8,5 mm

ohyb < 3 mm

Příklad 4

Postupem podle příkladu 1 se připraví kompozice o složení:

Epoxidová pryskyřice dianového typu

o mol. hmotnosti 1 800 až 2 200

50 hmot. dílů

Triglycidylisokyanurát

50 hmot. dílů

Tvrdidlo KPA 8

100 hmot. dílů

SiO₂

40 hmot. dílů

TiO₂ - rutilový typ

40 hmot. dílů

Rozlivové činidlo na bázi akrylových kopolymerů

2 hmot. díly

Prášková kompozice se nanáší na předměty elektrostaticky a vytvrzuje 25 minut při 180 °C. Vytvrzený film má vyšší odolnost vůči UV záření a vyšší tepelnou odolnost.

Příklad 5

227 137

Složení kompozice pro elektrostatické nanášení:

Epoxidová pryskyřice dianového typu	
o mol. hmotnosti 1 800 až 2 200	100 hmot. dílů
Tvrdidlo KPA 8	13 hmot. dílů
Kyselý polyester na bázi pentaerythritolu	
a tetrahydroftalanhydridu o čísle kyse-	
losti 320 mg KOH/g	13 hmot. dílů
TiO ₂ - rutilový typ	50 hmot. dílů
Rozlivové činidlo na bázi akrylových	
kopolymerů	2 hmot. díly

Mechanické vlastnosti vytvrzeného povlaku:

odolnost proti úderu	500 mm
odolnost proti hloubení	8 mm

Příklad 6

Složení kompozice pro fluidní nanášení a naprašování:

Triglycidylisokyanurát (epoxidová ekvivalent-	
ní hmotnost = 158)	100 hmot. dílů
Tvrdidlo KPA 10	160 hmot. dílů
Rozlivové činidlo na bázi akrylových ko-	
polymerů	3 hmot. díly
Živec	60 hmot. dílů
Saze	1 hmot. díl

Vytvrzený povlak má trvalou tepelnou odolnost 150 °C

Odolnost proti úderu	400 mm
Odolnost proti hloubení	8 mm

Příklad 7

Lepicí prášková kompozice byla připravena v následujícím složení:

Triglycidylisokyanurátová pryskyřice (epoxidová	
ekvivalentní hmotnost = 158)	100 hmot. dílů

Tvrdidlo KPA 10	160 hmot. dílů
Koloidní kys. křemičitý (Aerosil)	2 hmot. díly
Kysličník vápenatý práškový	1 hmot. díl

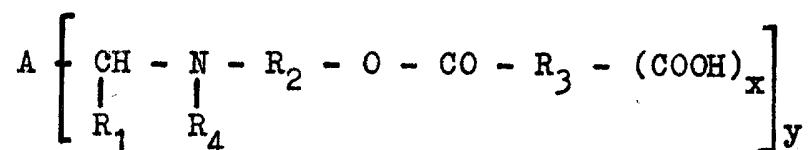
Složky se umelou v kulovém mlýně a získaná prášková kompozice se nanese na duralové plechy AlCu_4Mg (pl) předem upravené piklováním v chromsírové směsi a předežhřáté na 125°C . Provedené spoje se vytvrzují 1 h při 150°C . Po ochlazení mají vytvrzené slepy následující hodnoty:

pevnost ve smyku	25,2 MPa
pevnost v loupání	6,8 N/mm
pevnost v rázu	47,6 kJ/m ²
pevnost ve smyku dynamická 10^7 cyklů	12,8 MPa
pevnost ve smyku při zatížení 1 000h	14,9 MPa
pevnost ve smyku při 83°C	16,1 MPa

PŘEDMET VYNÁLEZU

227 137

Termoreaktivní práškové epoxidové kompozice ~~sestavující~~ z epoxidových pryskyřic a/nebo sloučenin, tvrdidel, aditiv a případně pigmentů a/nebo plniv, vyznačující se tím, že jako tvrdidlo obsahují kyselé polyesteru obecného vzorce



kde A je zbytek jedno- až trojmocného fenolu, bisfenolu nebo novolaku s počtem fenolických jader 2 až 10, R_1 je vodík nebo alkyl s počtem uhlíkových atomů 1 až 6, R_2 je alkylen s počtem uhlíkových atomů 2 až 18, R_3 je uhlovodíkový zbytek s počtem uhlíkových atomů 2 až 18, x je 1 až 3, y je 1 až 10 a R_4 je alkyl s počtem uhlíkových atomů 1 až 6 nebo skupina $-\text{R}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}_3 - (\text{COOH})_x$, nebo směs těchto polyesterů se známými polyesteru o číslu kyselosti 260 až 420 mg KOH/g s obsahem polyesterů uvedeného vzorce alespoň 15 % hmot., a to v množství 15 až 170 % hmot., vztaženo na hmotnost přítomné epoxidové složky.

O P R A V E N K A

V popisech vynálezů k autorským osvědčením č. 224 101-224 150 je tisková chyba v označení čísla autorského osvědčení na stránkách popisu vynálezu.

Místo: 227 101 - 227 150

správně má být: 224 101 - 224 150

Na titulních stranách jsou čísla uvedena správně.

Tiskárna se omlouvá
