



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214974

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³
C 09 D 3/58

[22] Přihlášeno 04 09 80
[21] (PV 6004-80)

[40] Zveřejněno 31 08 81

[45] Vydáno 15 09 84

[75]
Autor vynálezu

KLEJCH JIŘÍ, SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., JELÍNEK KAREL ing., SMRČKA
JINDŘICH ing., LUŇÁK STANISLAV ing. CSc., HÁJEK KAREL ing., PARDUBICE

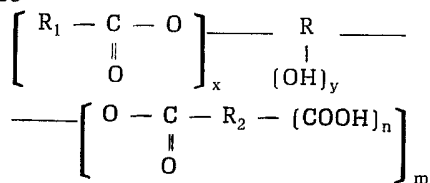
[54] Termoreaktivní práškové nátěrové nebo lepicí kompozice na bázi
epoxidových pryskyřic

Vynález se týká termoreaktivních práškových nátěrových nebo lepicích kompozic na bázi epoxidových pryskyřic. Podstata vynálezu spočívá v tom, že kompozice sestávají z epoxidových pryskyřic o mol. hmotnosti 850 až 2000, z tvrdidel ze skupiny kyselých solí specifikovaných kovů a specifikovaných polykarboxylových kyselin nebo jejich směsí se solemi těchto kovů a monokarboxylových až trikarboxylových kyselin použitých k přípravě specifikovaných polykarboxylových kyselin a případně z urychlovačů vytvrzování, rozlívových činidel a plniv a) nebo pigmentů. Práškové kompozice slouží pro povrchovou úpravu nebo pro lepení.

Vynález se týká termoreaktivních práškových nátěrových nebo lepicích kompozic na bázi epoxidových pryskyřic. Kompozice jsou použitelné pro povrchovou úpravu a pro lepení.

Termoreaktivní práškové nátěrové hmoty patří do skupiny moderních bezrozpouštědlových typů nátěrových hmot. Nejrozšířenějšími pojivy těchto hmot jsou různé druhy polyepoxidových sloučenin vytvrzované při teplotách nad 160 °C tvrdidly bazického nebo kyselého charakteru. Nejčastějším tvrdidlem je dikyanamid a jeho deriváty. Používají se však i další dusíkaté látky, jako např. piperazin, imidazoly apod. Časté je také použití anhydridů polykarboxylových kyselin a polyanhydridů (např. pat. NSR číslo 749 512 a 955 143). Anhydridická tvrdidla mají velkou výhodu ve své velké reaktivitě s epoxidovými sloučeninami. Nevýhoda je jejich nízká stabilita při skladování, kdy dochází k reakci se vzdušnou vlhkostí. Tím se mění i reaktivita a výsledné vlastnosti vytvrzovaných hmot. Toto nepříznivé chování zlepšují některé postupy předreakcí anhydridu s epoxidy [čs. pat. číslo 148 843 a AO č. 158 781], čímž se však zvyšuje viskozita taveniny a zhoršuje rozliv. Výhodnějším řešením je postup chráněný čs. AO číslo 174 613, který jako tvrdidlo používá polykarboxylovou kyselinu specifického složení a rychlost vytvrzování reguluje přídavkem urychlovačů. Jako zvlášť účinné urychlovače jsou uváděny především kvarterní amoniové soli. Jejich přídavkem se však zvyšuje sklon vytvrzených hmot ke žloutnutí, což je na závadu zejména u bílých a světlých odstínů ochranných vrstev.

Uvedené nedostatky nemají rychle tvrditelné termoreaktivní práškové nátěrové nebo lepicí kompozice na bázi epoxidových pryskyřic, polykarboxylových sloučenin jako tvrdidel, aditiv a případně pigmentů a) nebo plniv, které jsou předmětem předloženého vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že tyto kompozice sestávají ze 20 až 90 % hmot. epoxidových pryskyřic o průměrné molekulové hmotnosti 850 až 2000 a teplotě měknutí 60 až 130 °C a 2 až 50 % hmot. tvrdidel ze skupiny kyselých solí kovů 2. a 4. sloupce periodického systému prvků, zejména hořčíku, vápníku, barya, zinku a cínu, a polykarboxylových kyselin obecného vzorce



kde R_1 a R_2 jsou uhlovodíkové zbytky se 2 až 20 atomy uhlíku nebo dva uhlovodíkové zbytky 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, nebo jejich směsí se solemi odvozenými od těchto kovů a monokarboxylových až trikarboxylových kyselin s karboxylovými sku-

pinami vázanými na uhlovodíkové zbytky R_1 nebo R_2 , ve hmot. poměru 1:0,02 až 1:0,2. Kompozice případně obsahují ještě až 4 % hmot. urychlovačů vytvrzování na bázi solí alifatických monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 9 až 18, až 5 % hmot. rozlivových činidel a až 60 % hmot. plniv a) nebo pigmentů obsahujících alespoň 0,5 % jejich celkové hmotnosti kyslíčnicků nebo fosforečnanů zinku, vápníku, barya nebo cínu. Jako urychlovače vytvrzování tyto kompozice obsahují soli uvedených kyselin a kovů ze skupiny zahrnující zinek, vápník, baryum a cín.

Kompozice podle vynálezu mohou být vytvrzovány při teplotách 160 až 220 °C. Jsou stabilní při skladování, nespékají se ani nemění reaktivitu. Výběrem polyepoxidových sloučenin a tvrdidel v rámci specifikovaných podmínek lze v širokém rozmezí řídit rychlost vytvrzování. Přídavek urychlovačů není pro většinu případů již nezbytný. Pokud je pro některé aplikace nutno mimořádně zvýšit rychlost vytvrzování, osvědčily se zvláště soli alifatických mono- až trikarboxylových kyselin, které nemají tendenci působit žloutnutí bílých a světlých nátěrů.

Pro termoreaktivní práškové nátěrové nebo lepicí hmoty, které jsou předmětem vynálezu, lze použít polyepoxidových sloučenin s průměrnou molekulovou hmotností 850 až 2000 a teplotou měknutí v rozmezí 60 až 130 °C. Zvláště vhodné jsou kondenzační produkty bisfenolu A s epichlorhydrinem, ale i jejich směsi s epoxidovými pryskyřicemi.

Jako tvrdidla se používají látky specifického složení, které mají teplotu měknutí rovněž v rozmezí 60 až 130 °C. Při jejich přípravě se vychází z celé řady sloučenin, zejména z glycerinu, pentaerytritolu, sorbitu, kyseliny benzoové, 2-ethylkapronové, pelargonové, palmitové, ftalové, tetrahydroftalové, adipové, trimellitové aj., kovové výchozí sloučeniny tvoří především kyslíčnický nebo hydroxidy vápníku, hořčíku, zinku, cínu, případně i dalších kovů z uvedených sloupců periodického systému prvků. Vytvořením kyselých solí uvedených kovů a specifikovaných polykarboxylových sloučenin se snižuje regulovatelným způsobem průměrná funkčnost těchto tvrdidel, čímž lze řídit stupeň síťování při vytvrzování kompozic a viskoelastické vlastnosti. Mimoto působí přítomnost solí autokatalyticky na rychlost vytvrzování. Přítomnost není podstatného rozdílu, přidají-li se tyto soli předem připravené nebo vznikají-li z příslušných komponent „in situ“ při homogenizaci a dispergaci směsi.

Podle potřeby v závislosti na konkrétních aplikacích práškových kompozic lze přidat ještě některé další látky jako aditivní složky, kterými se zvýhodňují jak zpracovatelské vlastnosti prášků, tak vlastnosti vytvrzených povlaků či lepených spojů. Jsou to především aditiva upravující tokové vlastnosti roztavených nane-

sených prášků, např. nízemolekulární kopoly-mery 2-ethylhexylakrylátu a hydroxypropylmet-akrylátu, alkydy modifikované kyselinami so-jového, světlcového či talového oleje, dále me-tylfenylsiloxany aj. K pigmentaci práškových kompozic lze použít např. kysličník titaničitý rutilového typu, kysličníky železa, chromu, zin-ku, cínu nebo jiných kovů, případně i jiné běž-ně používané pigmenty. Přitom je třeba, aby alespoň 0,5 hmot. % celkového množství pig-mentů tvořily kysličníky či fosforečnany zinku, vápníku, barya nebo cínu.

Termoreaktivní práškové hmoty podle vyná-lezu se obvykle získávají tak, že se nejprve připraví kyselá kovová sůl polykarboxylové ky-seliny, která se v příslušném poměru smísí s ostatními složkami, tj. předdrcenou epoxido-vou pryskyřicí, pigmenty, plnivy, případně s dalšími komponentami, v homogenizačním za-řízení. Hrudkovitá sypká směs se pak disperguje při zvýšené teplotě, nejlépe v kontinuálním ex-truderu. Po tomto zpracování se vzniklá hmota ochladí, drtí, mele a třídí na požadovanou ve-likost částic. Jsou však možné i jiné způsoby přípravy, např. použít do homogenizovaných směsí výchozí složky těchto solí, tj. kyselé es-tery a sloučeniny kovů, takže příslušné kyselé kovové soli vzniknou „in situ“ v průběhu homo-genizace a dispergace směsí.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, které však jeho rozsah neomezuji. Zde uváděné díly představují díly hmotnostní. Konkrétní specifikace a hodnoty vlastností byly stanoveny podle těchto metod: teplota měknutí metodou kroužku a kuličky (ČSN 65 7076) odol-nost při hloubení podle Erichsena (ČSN 67 3081), odolnost proti úderu (ČSN 67 3082). Doba žela-tinace, slévatelnost a ztráta stopy při hodnocení tvrdosti naneseného nátěru byly stanoveny me-todou založenou na sledování změny tokových vlastností nátěrové hmoty při vytvrzování po-mocí zařízení podle čs. AO č. 203 367. Bělost nátěrů je vyjádřena rozdílem remisí při modrém a červeném filtru.

Použitá tvrdidla a jejich vlastnosti:

Tvrdidlo A

— připraví se reakcí 1 molu pentaerytritolu, 4 molů anhydridu kyseliny tetrahydroftalové a 1 molu kysličníku zinečnatého. Při teplotě 20 až 30 °C tvoří sklovitou hmotu s teplotou měknutí 108 °C.

Tvrdidlo B

— připraví se reakcí 1 molu 2,2-bis(4-hydroxy-fenyl) propanu a 2 molů anhydridu kyseliny trimellitové. Při teplotě 20 až 30 °C tvoří křehkou, snadno drtitelnou hmotu s teplotou měknutí 90 °C.

Příklad 1

Prášková nátěrová hmota bílá pro elektrosta-tické nanášení

Epoxidová pryskyřice dianového typu
o průměrné mol. hmotnosti 1050
a teplotě měknutí 78 °C

620 dílů

Tvrdidlo A

85 dílů

Titonová běloba rutilového typu

246 dílů

Kaolinit

35 dílů

Rozlivové činidlo (alkyd modifikovaný
kyselinami sojového oleje)

14 dílů

Komponenty se smísí a dispergují na výtlač-ném extruderu při teplotě 60 °C. Po ochlazení se získaný granulát drtí, mele a třídí na maximální velikost částic 90 μm. Prášek se nanáší elektro-staticky na kovové podklady a vypaluje se při teplotě 160 až 200 °C po dobu 7 až 30 minut.

V následující tabulce jsou vlastnosti takto získaných nátěrů porovnány s vlastnostmi ná-těrů připravených z dosud známých kompozic:

Vlastnosti	Nátěry podle př. 1	Nátěry s kyse-lým tvrdidlem neka-talýz.	Nátěry s katalýz.	Nátěry s sáz. tvrd.
Doba želatínace při 200 °C v s	120	420	120	240
Odolnost při hloubení po-dle Erichsena	8	6	8	8
Odolnost proti úderu	500	200	500	400
Odolnost proti ohybu	3	5	3	4
Bělost % stand.	72	72	65	53

Příklad 2

Prášková nátěrová hmota pro elektrofluidní nanášení

Epoxidová pryskyřice dianového typu
o průměrné mol. hmotnosti 1900
a teplotě měknutí 110 °C

462 dílů

Epoxidová pryskyřice dianového typu
o průměrné mol. hmotnosti 900
a teplotě měknutí 67 °C

145 dílů

Tvrdidlo B

101 dílů

Zinková běloba

39 dílů

Kysličník ciničitý

7 dílů

Blanc-fixe

224 dílů

Koloidní kysličník křemičitý

5 dílů

Rozlivové činidlo (silikonový olej H)

17 dílů

Směs se zhomogenizuje a disperguje kalan-drací při teplotě 68 °C po dobu 5 minut. Po vy-chladnutí se drtí a mele. Tímto způsobem při-pravená prášková nátěrová hmota se fluidně nanáší a pak vypaluje 20 minut při 180 °C.

Vlastnosti nátěru [v závorkách jsou uvedeny hodnoty dosahované u srovnávací práškové nátěrové hmoty bez přídavku kysličníku zinečnatého a ciničitého]:

Slévatelnost, s	27	(30)
Doba želatinace, s	145	(220)
Ztráta stopy, s	260	(440)

Příklad 3

Prášková lepicí hmota

Epoxidová pryskyřice o průměrné mol. hmot. 1800 a teplotě měknutí 103 °C 330 dílů

Epoxidová pryskyřice o průměrné mol. hmotnosti 900 a teplotě měknutí 73 °C 500 dílů

Kyselé tvrdidlo B 175 dílů

Zinková běloba 50 dílů

Složky se zhomogenizují kalandrací a vzniklá

kompozice se po vychladnutí rozemele na velikost částic do 100 μm. Vytvrzuje se při teplotách 170 až 300 °C, v závislosti na teplotě po dobu 7 až 40 minut.

Příklad 4

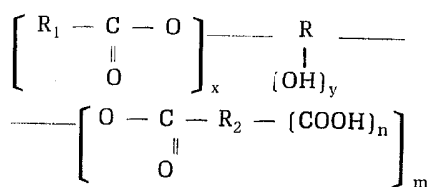
Složení práškové nátěrové hmoty jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že tvrdidlo A bylo připraveno za použití místo 1 molu kysličníku zinečnatého směsí 0,7 molu kysličníku zinečnatého, 0,1 molu kysličníku vápenatého, 0,1 molu kysličníku barnatého a 0,1 molu kysličníku ciničitého. Anhydrid kyseliny tetrahydroftalové byl použit v množství 4,2 molů.

Příklad 5

Složení práškové nátěrové hmoty jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že obsah zinkové běloby činí pouze 35 hmot. dílů a navíc hmota obsahuje 4 hmot. díly mikromletého vápence a 0,05 hmot. dílu oktaátu zinečnatého.

PŘEDMĚT VYNALEZU

1. Termoreaktivní práškové nátěrové nebo lepicí kompozice na bázi epoxidových pryskyřic, polykarboxylových sloučenin jako tvrdidel, aditiv a případně pigmentů a) nebo plniv, vyznačující se tím, že sestávají ze 20 až 90 % hmot. epoxidových pryskyřic o průměrné molekulové hmotnosti 850 až 2000 a teplotě měknutí 60 až 130 °C, 2 až 50 % hmot. tvrdidel ze skupiny kyselých solí kovů 2. a 4. sloupce periodického systému prvků, zejména hořčíku, vápníku, barya, zinku a cínu, a polykarboxylových kyselin obecného vzorce



kde R_1 a R_2 jsou uhlovodíkové zbytky se 2 až 20 atomy uhlíku, R je jeden uhlovodíkový zbytek se 2 až 20 atomy uhlíku nebo dva uhlovodíkové zbytky 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, nebo jejich směsí se solemi odvozenými od těchto kovů a monokarboxylových až trikarboxylových kyselin s karboxylovými skupinami vázanými na uhlovodíkové zbytky R_1 nebo R_2 , ve hmot. poměru 1:0,02 až 1:0,2 a případně až 4 % hmot. urychlovačů vytvrzování na bázi solí alifatických monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 9 až 18, až 5 % hmot. rozlívových činidel a až 60 % hmot. plniv a) nebo pigmentů obsahujících alespoň 0,5 % jejich celkové hmotnosti kysličníků nebo fosforečnanů zinku, vápníku, barya nebo cínu.

2. Termoreaktivní práškové nátěrové nebo lepicí kompozice podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako urychlovače vytvrzování obsahují soli uvedených kyselin a kovů ze skupiny zahrnující zinek, vápník, baryum a cín.