



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219063

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 23 07 81

(21) (PV 5625-81)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 07 85

[51] Int. Cl.³
C 09 D 3/58

[75]

Autor vynálezu

LIDARIK MILOSLAV ing. CSc., JELÍNEK KAREL ing., STARÝ STANISLAV,
PARDUBICE, JELÍNEK VÁCLAV ing., PRAHA

(54) Epoxidové práškové kompozice

1

2

Epoxidové práškové kompozice vhodné zejména pro práškové nátěrové hmoty, lepidla, hmoty pro zapouzdřování, tvrditelné při teplotách 100 až 300 °C na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, urychlovačů a dalších aditiv a/nebo modifikujících látek. Použitá tvrdidla jsou na bázi aduktů epoxidových pryskyřic o molekulové hmotnosti 340 až 1000 a aromatických aminů s počtem uhlíkových atomů 6 až 25. Kompozice obsahují též urychlovače na bázi komplexů fluoroboritých sloučenin s aromatickými aminy o počtu 6 až 25 uhlíkových atomů.

Vynález se týká epoxidových práškových kompozic vhodných zejména pro práškové nátěrové hmoty, lepidla, hmoty pro zapouzdřování, tvrditelné při teplotách 100 až 300 stupňů Celsia. Tyto kompozice obsahují epoxidové pryskyřice, tvrdidla, urychlovače a další aditiva a/nebo modifikující látky ze skupiny zahrnující pigmenty, barviva, plniva, rozlivová činidla a plastifikátory.

Epoxidové práškové kompozice mají široké aplikační využití. Zpracovávají se jako práškové nátěrové hmoty nanášené různými způsoby, např. žárovým postříkem, elektrostaticky, ve fluidním loži, dále pak jako lepidla nanášená posypem, naprašováním, elektrostaticky, nebo jako hmoty vhodné pro zapouzdřování či jako lisovací hmoty apod. Jejich vlastnosti značně závisí na typu epoxidové pryskyřice a zejména pak na druhu použitého tvrdidla. Nejčastěji používanými tvrdidly jsou např. dikyandiamid, aryl-, alkylaryl- a cykloalkylbiguanidy (čs. pat. č. 120 978, švýc. pat. č. 525 924), estery dikarboxylových kyselin, anhydridy di- a polykarboxylových kyselin, katalyzátory iontové polymerace, pryskyřičná tvrdidla apod. Negativním jevem výše uvedených tvrdidel je jejich poměrně vysoká vytvrzovací teplota nebo extrémně dlouhé vytvrzovací doby při použití nižších vytvrzovacích teplot. Pokud dochází k vytvrzování za vyšší teploty nebo k prodloužení vytvrzovací doby, vzrůstá ve značné míře spotřeba elektrické energie a v důsledku toho zpravidla dochází ke zvyšování nákladů u zpracovatele, což je jedna z podstatných nevýhod plynoucích z použití těchto typů tvrdidel. Pokud byly prováděny pokusy se snižováním vytvrzovací teploty, docházelo k urychlování reakce, což mělo za následek podstatné zhoršení skladovatelnosti kompozic při teplotách kolem 20 °C.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou epoxidové práškové kompozice vhodné zejména pro práškové nátěrové hmoty, lepidla, hmoty pro zapouzdřování, tvrditelné při teplotách 100 až 300 °C, na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, urychlovačů a dalších aditiv a/nebo modifikujících látek ze skupiny zahrnující pigmenty, barviva, plniva, rozlivová činidla a plastifikátory. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice obsahují 20 až 50 hmot. dílů tvrdidla na bázi aduktů epoxidových pryskyřic o molekulové hmotnosti 340 až 1000 a aromatických aminů s počtem uhlíkových atomů 6 až 25 a dále 0,1 až 3 hmot. díly urychlovače na bázi komplexů fluoroboritých sloučenin, zejména fluoridu boritého, s aromatickými aminy o počtu 6 až 25 uhlíkových atomů.

Epoxidové práškové kompozice podle uvedeného vynálezu mají řadu výhod. Při mletí se neslepují, při vlastním zpracování jsou dostatečně tekuté a výborně se rozlévají. Vytvrzují se poměrně rychle již při teplotách

kolem 120 °C. Lze je bez obtíží skladovat po delší dobu (minimálně půl roku), neboť vytvrzovací reakce při 20 °C téměř neprobíhá. Vytvrzené produkty mají vynikající mechanické a elektroizolační vlastnosti, velmi dobrou odolnost vůči vodě, rozpouštědlům a některým chemikáliím. Dále se vyznačují i dobrou adhezí ke kovovým podkladům, porcelánu, sklu, keramice apod.

Použité epoxidové pryskyřice o různé molekulové hmotnosti se získají alkalickou kondenzací epihalogenhydrinů, zejména epichlorhydrinu, a jejich derivátů nebo dihalogenhydrinů, zejména glycerin- α,β -dichlorhydrinu, s látkami, jejichž funkční skupiny obsahují alespoň dva aktivní vodíkové atomy. Jedná se především o epoxidové pryskyřice na bázi 2,2-bis-p-hydroxyfenylpropanu (bisfenol A), 2,2-bis-p-hydroxyfenylsulfonu (bisfenol S), 2,2-bis-p-hydroxyfenylmetanu (bisfenol F), tris- a tetrakis-hydroxyfenylalkany apod.

Jako tvrdidla se používají adukty epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 340 až 1000 a aromatického aminu s počtem uhlíkových atomů 6 až 25, přičemž amin je přítomen v nadbytku z toho důvodu, aby vznikl stabilní reaktivní produkt. Z aromatických aminů se především jedná o 4,4'-diaminodifenylmetan, 4,4'-diaminodifenylsulfon, 3,3'-diaminodifenylsulfon, 4,3'-diaminodifenylsulfon, 4,4'-diaminodifenyléter a další. Adukty odvozené od těchto aminů mají vliv na konzistenci produktu, velmi dobře se mísí s epoxidovou pryskyřicí a upravují reakční rychlost, která je efektem adicí vzniklých hydroxylových skupin. Významné je i snížení fyziologických účinků vzniklých aduktů ve srovnání s čistými aromatickými aminy.

Jako urychlovače reakce lze použít komplexy fluoroboritých sloučenin s aromatickými aminy. Připravují se vtháněním plynného fluoridu boritého do roztoku aminu nebo reakcí éterátu fluoridu boritého s příslušným aminem a odehnaním éteru, dále reakcí kyseliny borité a fluorovodíkové v předepsaném poměru s aminem a vakuovým oddestilováním vody. Lze též použít roztoků uvedených komplexů v pomocných rozpouštědlech, jako např. v glykolech. Velmi vhodné jsou komplexy bez pomocných rozpouštědel, které se připravují v práškové formě. Velký význam mají typy s omezenou navlhavostí, jako např. komplex fluoridu boritého s benzylaminem nebo anilinem.

Z důvodů různých aplikací je potřebné do kompozic přidávat další pomocné látky. Tak např. pro práškové nátěrové hmoty je nutný přídavek plniv, pigmentů a rozlivových činidel, do lisovacích hmot se přidávají separátory, pro lepidla je výhodné plnění zesilujícími plnivami, jako např. krátkými skleněnými vlákny, mikroazbestem apod. V tomto případě je množství těchto plniv nut-

né regulovat tak, aby nedošlo ke snížení smáčení lepeného povrchu. V některých případech je výhodné a nutné přidávat látky, které zlepšují kohezivní vlastnosti hmot, zejména různé polymery, jako např. polyvinylbutyral, polyvinylformal, polyvinylacetát apod.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

Příklad 1

100 hmot. dílů středněmolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu o teplotě měknutí metodou kroužek — kulička 95 °C a o epoxidovém ekvivalentu 0,12/100 g se rozemele s 20 hmot. díly tvrdidla připraveného z nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,50/100 g, 4,4'-diaminodifenylmetanu a živce ve hmot. poměru 100 : 160 : 50 při teplotě 120 až 130 stupňů Celsia (reakční doba 1 hodina), a přidá se 40 hmot. dílů titanové běloby, dále 2 hmot. díly práškového komplexu fluoridu boritého s benzyldimethylaminem a 2 hmot. díly rozlivového činidla na bázi polybutylakrylátu. Tato směs se homogenizuje na mísiči sypkých hmot při teplotě místnosti po dobu 1 hodiny a postupně se vnese do koaxiálního hnětiče typu BUSS vyhřátého na teplotu 50 až 90 °C. Takto připravená hmota se potom ochladí, podrobí a pomele na prášek, který se třídí na velikost zrna pod 100 μm. Prášková hmota se nanáší elektrostatickým stříkáním a vytvrzením během 30 minut při teplotě 130 °C poskytuje lesklý (90 %) film s výbornou odolností při úderu (450 až 500 μm) a při hloubení měřeném přístrojem Erichsen (8 až 9 mm).

Příklad 2

100 hmot. dílů středně molekulární epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,12/100 g se rozemele s 25 hmot. díly tvrdidla, připraveného z nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,50/100 g, 4,4'-diaminodifenylsulfonu a kaolinu ve hmot. poměru 100 : 200 : 70 při teplotě 130 až 150 °C (reakční doba 1 hodina), a přidá se 0,5 hmot. dílů práškového komplexu připraveného přímou reakcí kyseliny fluorovodíkové, borité s benzyldimethylaminem. Tato směs se homogenizuje na mísiči sypkých hmot při teplotě místnosti po dobu 1 hodiny, potom se dále kalandruje při teplotě 50 až 60 °C po dobu 30 minut a pak se rozemele. Používá se zejména pro konstrukční lepení, kde po vytvrzení při teplotě 130 °C po dobu 30 minut poskytuje spoje s vysokou pevností ve smyku (přes 30 MPa), která se uchovává i při použití teplot vyšších 120 °C.

Příklad 3

1000 g dianové epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,21/100 g, 700 g 4,4'-diaminodifenylmetanu a 200 g živce se rozdrtí a zhomogenizuje na předmísiči, vnese do koaxiálního hnětiče typu BUSS a směs se zde nechá zreagovat a zhomogenizuje znovu na předmísiči. Takto připravené tvrdidlo se v množství 400 g smísí s 1000 g středněmolekulární epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,12/100 g, dále se 30 g komplexu fluoridu boritého s cyklohexylaminem a se 400 g titanové běloby. Takto připravená prášková směs se vnese do koaxiálního hnětiče vyhřátého na teplotu 50 až 90 °C a potom se ochladí, podrtí a pomele na prášek, který se třídí na velikost zrna pod 100 μm. Prášková hmota se nanáší žárovým postříkem a vytvrzuje se během 30 minut při teplotě 130 °C. Vytvrzením se získají povlaky s výbornou chemickou odolností, dále dobrou odolností při úderu (450 až 500 mm) a při hloubení měřeném přístrojem Erichsen (7 až 8 mm).

Příklad 4

Složení podle příkladu 1, s tím rozdílem, že místo 100 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,50/100 g se použije epoxidovaný novolak o epoxidovém ekvivalentu 0,52/100 g.

Příklad 5

Složení podle příkladu 1, s tím rozdílem, že místo 160 hmot. dílů 4,4'-diaminodifenylmetanu se použije 87 hmot. dílů m-fenylendiaminu.

Příklad 6

Složení podle příkladu 1, s tím rozdílem, že místo 160 hmot. dílů 4,4'-diaminodifenylmetanu se použije 110 hmot. dílů m-xylylendiaminu.

Příklad 7

Složení podle příkladu 3, s tím rozdílem, že místo 30 g komplexu fluoridu boritého s benzylaminem se použije 30 g komplexu fluoridu boritého s cyklohexylaminem.

Příklad 8

Složení podle příkladu 1, s tím rozdílem, že místo 160 hmot. dílů 4,4'-diaminodifenylmetanu se použije 185 hmot. dílů 4,4'-diaminoditolylmetanu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Epoxidové práškové kompozice vhodné zejména pro práškové nátěrové hmoty, lepidla, hmoty pro zapouzdřování, tvrditelné při teplotách 100 až 300 °C na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel, urychlovačů a aditiv a/nebo modifikujících látek ze skupiny zahrnující pigmenty, plniva, rozlivová činidla a plastifikátory, vyznačující se tím, že na 100 dílů hmot. epoxidové pryskyřice

obsahují 20 až 50 dílů hmot. tvrdidla na bázi aduktů epoxidových pryskyřic o molekulové hmotnosti 340 až 1000 a aromatických aminů s počtem 6 až 25 uhlíkových atomů a dále 0,1 až 3 díly hmot. urychlovače na bázi komplexů fluoroboritých sloučenin, zejména fluoridu boritého, s aromatickými aminy o počtu 6 až 25 uhlíkových atomů.