



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196155

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 3/58

/22/ Přihlášeno 01 09 78
/21/ /PV 5673-78/

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 06 82

(75)

Autor vynálezu

LUŇÁK STANISLAV ing. CSc., SMRČKA JINDŘICH ing., JELÍNEK KAREL ing.,
PARDUBICE, HOVORKA FRANTIŠEK ing. a TŮMA ZDENĚK ing., OPAVA

(54) Epoxidové práškové kompozice

1

Předmětem vynálezu jsou epoxidové práškové kompozice s výhodnějšími tokovými vlastnostmi, projevujícími se zejména při aplikacích jako práškové nátěrové hmoty nebo prášková lepidla s dokonalejším krytím hran předmětů po nanesení a menší stékavosti s funkčních ploch.

Tokové vlastnosti heterogenních soustav jsou dosti složitou záležitostí, zvláště jedná-li se o kompozice tekuté a vytvrzované až při vyšší teplotě. Tyto vlastnosti jsou ovlivněny především viskozitou pojiva a množstvím a druhem pigmentů a plniv. Pro běžné rozpouštědlové typy nátěrových hmot jsou známa různá kapalná i pevná aditiva, která ovlivňují tixotropní chování nanášených vrstev /Haselmeyer F.: Defa-zet 31, 1977, č.2, str. 52 až 55/. Pro práškové nátěrové hmoty nejsou však tato aditiva příliš vhodná, protože mají relativně nízkou účinnost a často nižší tepelnou stálost a při těchto aplikacích mívají většinou nepříznivý vliv nejen na vzhledové, ale i na mechanické vlastnosti vytvrzených filmů.

Uvedené obtíže při formulaci epoxidových práškových hmot odstraňuje vynález, jehož předmětem jsou epoxidové kompozice na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel a modifikujících látek a/nebo aditiv ze skupiny zahrnující urychlovače, retardéry, plastifikátory, flexibilizátory, modifikátory tokových vlastností, pigmenty, barviva, plniva, retardéry hoření a termoplastické nebo tvrditelné makromolekulární sloučeniny. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tyto kompozice obsahují jako modifikátory to-

2

kových vlastností 0,01 až 10 hmot. % polárních látek o střední molekulové hmotnosti 18 až 1 000 s hydroxylovými skupinami vázanými v množství, které odpovídá poměru alespoň jedné hydroxylové skupiny na 9 g této látky.

Jako polární látky ovlivňující tokové vlastnosti kompozic přicházejí v úvahu: voda, alifatické mono-, di-, polyalkoholy, jako např. metanol, etanol, propanol, izopropanol, butanol, etylenglykol, butylenglykol, glycerin, trimetylolpropan, pentaerytrit, apod., dále polyglykoly typu polyetylenglykolu, polypropylenglykolu, polyepichlorhydrinu, adukty etylén- a propylenoxidu s fenoly a jejich deriváty, jako např. etylénoxidovaný a propylenoxidovaný fenol, p-terc. butylfenol, bisfenol A o různé délce alkylenoxidového zbytku, etylén- a propylenoxidované alifatické a cykloalifatické alkoholy, polyesteru s koncovým -OH, případně -OH a -COOH skupinami. Tyto polární látky mohou být použity jednotlivě nebo ve směsích.

Pro přípravu epoxidových kompozic podle vynálezu jsou vhodné nízkomolekulární i vyšemolekulární epoxidové sloučeniny. Jsou to především polyepoxidové sloučeniny získané alkalickou kondenzací epichlorhydrinů /epichlorhydrinu/ a jejich derivátů nebo dihalohydrinů /dichlorhydrinu/ s látkami, jejichž funkční skupiny obsahují alespoň dva aktivní vodíkové atomy. Dále také zahrnují epoxidové sloučeniny získané epoxidací nenasycených sloučenin a polymery nebo kopolymery obsahující epoxidové skupiny.

Do prvé skupiny patří zejména polyglyci-

dylétery odvozené od vícemocných fenolů, jako je např. 4,4'-dihydroxydifenypropan /bisfenol A/, 4,4'-dihydroxydifenylsulfon /bisfenol S/, tris- a tetrakis /hydroxy-fenylalkany/, rezorcin, hydrochinon a fenol-formaldehydové a krezolformaldehydové novolaky, dále odvozené od vícemocných alkoholů, a to především od alkylenglykolů a polyalkylenglykolů. Technicky nejvýznamnější jsou epoxidové pryskyřice na bázi 4,4'-dihydroxydifenypropanu. Do této skupiny náleží také polyglycidylestery alifatických, cykloalifatických a aromatických polycarboxylových kyselin, jako je např. kyselina adipová, sabaková, azelainová, dimerizované nenasycené mastné kyseliny, kyselina ftalová, izoftalová, tereftalová, tetrahydroftalová, hexahydroftalová, trimellitová, kyanurová a izokyanurová, dále polyglycidylthioétery a polyglycidylaminy.

Druhou skupinou polyepoxidových sloučenin jsou alifatické a cykloalifatické polyepoxidové sloučeniny. Z alifatických epoxidů přicházejí v úvahu epoxidované polymery a kopolymery lineárních konjugovaných diénů, dále epoxidované oleje, nenasycené estery a nenasycené alifatické uhlovodíky butadiendioxid, divinylbenzendioxid/. Cykloalifatické epoxidy zahrnují sloučeniny obsahující kruhy cyklopentenoxydové [bis/2,3-epoxycyklopentyl/éter, 2,3-epoxycyklopentanoglycidyléter], cyklohexenoxydové /3,4-epoxy-6-metylcyklohexyl-3,4-epoxy-6-metylcyklohexanocarboxylát, vinylcyklohexendioxid, 1,1-dimetylol-cyklohexenoxybisglycidyléter/. cyklooktenoxydové, bicykloheptenoxydové a tricykloodecenoxydové /dicyklopentadienoxid, epoxydicyklopentylglycidyléter/.

Dále je možno zde jmenovat epoxidované hydroaromatické acetal a ketaly, epoxidované polycyklopentadien, epoxidované polyester a jiné výšemolekulární látky.

Do třetí skupiny polyepoxidových sloučenin náleží polymery a kopolymery nenasycených epoxidových sloučenin, jako glycidylakrylátu, glycidylmetakrylátu a alkylglycidyléteru.

Uvedené polyepoxidové sloučeniny se používají jednotlivě nebo ve vzájemných směsích. Jejich kombinací se dosahuje požadovaných vlastností vytvrzených filmů, např. zvýšení tvrdosti nebo plasticity. Obměny vlastností polyepoxidových sloučenin se dosahuje rovněž jejich modifikací, např. esterifikací monomerními nebo polymerními mastnými kyselinami nebo přidávkou monoepoxidových sloučenin a nenasycených polymerace schopných monomerů.

Z tvrdidel lze použít všechny látky vhodné pro vytvrzování epoxidových pryskyřic, jako je např. etyléndiamin, hexametyléndiamin, dietyléndiamin, trietyléndiamin, N-aminoetylenpiperazin, aminoxyléndiamin, propylcyklohexylamin, 4,4'-diaminodicyklohexylmetan, 4,4'-diaminodifenylnmetan, metafenyléndiamin, 4,4'-diaminodifenylnsulfon, izoforondiamin, piperidin, aminopyridin, trimetylhexametyléndiamin, aminoamidy mastných kyselin, tris/dimethylaminometyl-fenol, dikyandiamid a jeho deriváty, jako například substituované biguanidy, mono-etyloldikykandiamid, 1-fenyldikyandiamid, substituované močoviny, kyselé estery, polykyseliny alifatické a aromatické, aromatické a alifatické anhydridy organických kyselin, BF₃-komplexy.

Jako urychlovače reakce lze použít, např. alifatické polyalkoholy /glycerin, glykol, trimetylolpropan, pentaerytrit aj./, fenoly, krezoly, xylenoly, kyselinu salicylovou a jejich substituované deriváty, jako např. tris/dimethylaminometyl-fenol, apod., terc. aminy, jako například trietanol-

amin, kvarterní amoniové soli, např. trimethylbenzylamoniumchlorid, a od nich odvozené báze, BF₃-komplexy a Lewisovy kyseliny, kyselinu thioglykolovou a její estery, alkalické hydroxidy, kovové soli mastných kyselin, kovové cheláty kyseliny salicylové, hexametyléntetramin, aminoalkylglykolmonoborát, monoaminopyridin, apod.

Jako retardéry je možno použít např. látek obsahujících alespoň jednu aldehydic-kou nebo ketonickou skupinu v molekule /acetofenon, benzofenon, fural, furalacetonové kondenzáty, ketonové pryskyřice aj./.

Práškové kompozice podle vynálezu mají velmi dobře regulovatelné tokové vlastnosti v závislosti na typu a množství použitých polárních látek, které se řídí podle způsobů aplikace kompozic formou práškových nátěrových hmot nebo práškových lepidel. Se zřetelem k těmto konkrétním aplikacím se volí i typ a množství dalších aditiv, hlavně plniv, pigmentů, plastifikátorů, flexibilizátorů nebo i různých makromolekulárních látek.

P ř í k l a d 1

100 hmot. dílů středněmolekulární epoxidové pryskyřice na bázi kondenzačního produktu Bisfenolu A s epichlorhydrinem o teplotě měknutí 95 °C a epoxidivým ekvivalentu 0,11000/100 g se po předemletí smíchá na mísiči pevných hmot s 4,4 hmot. dílů dikykandiamidu, 43 hmot. dílů živce, 20 hmot. dílů koloidního SiO₂, 4 hmot. dílů titanové běloby, 0,25 hmot. dílu versálové modři, 1 hmot. dílem čistého bezvodého glycerinu a zhomogenizuje při 80 až 100 °C v kontinuálním hnětiči na hmotu, která se po ochlazení rozdrtí a roztřepe v kolíkovém mlýně na velikost částic 200 až 250 μm. Vzniklá fluidní prášková nátěrová hmota má při 190 °C stékvost 17 mm a krytí hran ocelových hranolků kolem 55 %. /Stékvost se měří skluzem tablety o hmotnosti 3 g po skleněné desce nakloněné v úhlu 60° za 15 min při teplotě 190 °C a udává se v mm./ Po vytvrzení 15 min/200 °C má vynikající mechanické a elektrické vlastnosti.

P ř í k l a d 2

Fluidní hmota, připravená podle příkladu 1 za přidavku stejného množství glycerinu obsahujícího 4,3 % hmot. vody, má stékvost, měřenou za stejných podmínek, pouze 7 mm a krytí hran 60 %. Byla použita jako prášková nátěrová hmota pro naprašování na rotory elektrických motorů. Po vytvrzení 15 min/200 °C byla získána dostatečně silná vrstva na hranách, takže průrazné napětí mezi ovinutými vodiči a kostrou rotoru je vyšší než 1 000 V.

P ř í k l a d 3

90 hmot. dílů středně molekulové pryskyřice jako v příkladu 1 a 10 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o teplotě měknutí 80 °C a epoxidivém ekvivalentu 0,26/100 g rovněž na bázi kondenzačního produktu Bisfenolu A a epichlorhydrinu se po předemletí smíchá na mísiči pevných hmot s 6 hmot. díly o-tolylbiguanidu, 50 hmot. díly titanové běloby rutilového typu, 0,25 hmot. dílu versálové modři, 1 hmot. dílem pevného rozlivového činidla na bázi polybutylakrylátu naneseného na koloidní SiO₂ a 1 hmot. dílem pevného aduktu etylénoxidu na fenol typu Antarox 850 /fa GAF Corp./. Vzniklá směs se zhomogenizuje na kontinuálním hnětiči při 80 až 100 °C a po ochlazení roze-

mele v kolíkovém mlýnu na velikost částic pod 100 μm . Vzniklá prášková nátěrová hmota se nanese v elektrostatickém poli na kovové mřížky a vytvrdí 10 min při 180 °C. Dosáhne se velmi dobrá kryvost hran /kolem 40 %/ při velmi dobrém vzhledu filmu a dobrých mechanických vlastnostech /hloubení 8,0 mm, úder kladivem 400 mm/.

P ř í k l a d 4

Prášková nátěrová hmota pro elektrostatické nanášení se připraví podobným způsobem jako v příkladu 3, avšak místo aduktu etylenoxidu na fenol se použije 0,5 g vody ve směsi s 1,5 g diethylentriaminu, který se použije společně s 4 g dikyandiamidu jako směsné tvrdidlo. Vzniklá hmota má výborné krytí hran /kolem 60 %/ a velmi dobré mechanické vlastnosti po vytvrzení 10 min/190 °C. Na filmu je zřetelná pomerančová struktura.

P ř í k l a d 5

100 hmot. dílů středněmolekulární epoxidové pryskyřice o teplotě měknutí 98 °C a epoxidovém ekvivalentu 0,099/100 g se v malaxeru smísí při 80 °C s 20 hmotnostními díly diglycidylesteru kyseliny hexahydroftalové a 8,5 hmotnostních dílů směsného tvrdidla o teplotě tání 155 °C, obsahujícího 70 hmot. % o-tolylbiguanidu a 30 hmot. % dikyandiamidu, dále s 5 hmot. díly polyvinylbutyralu a 2 hmot. díly trimetyloisopropanu. Vzniklá kompozice se po ochlazení rozdrtí v kolíkovém mlýně na prášek a používá se jako práškové lepidlo vytvrzované 20 min/180 °C s vynikajícími mechanickými vlastnostmi /pevnost ve smyku 40 MPa a pevnost v loupání 3,5 MPa/ a minimální stékanost s lepených ploch před vytvrzením.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Epoxidové práškové kompozice na bázi epoxidových pryskyřic, tvrdidel a modifikujících látek a/nebo aditiv ze skupiny zahrnující urychlovače, retardéry, plastifikátory, flexibilizátory, modifikátory tokových vlastností, pigmenty, barviva, plniva, retardéry hoření a termoplastické či tvrditelné makromolekulární sloučeniny,

vyznačené tím, že jako modifikátory tokových vlastností obsahují 0,01 až 10 hmot. % polárních látek o střední molekulové hmotnosti 18 až 1 000 s hydroxylovými skupinami vázanými v množství, které odpovídá poměru alespoň jedné hydroxylové skupiny na 9 g této látky.