



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196303

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 25 03 76

(21) [PV 1953-76]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 03 75
[562969] Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 01 83

(51) Int. Cl.³

C 08 L 63/00

(72)

Autor vynálezu

SCHINABECK RAINER dr., SCITUATE [Sp. st. a.]

(73)

Majitel patentu

AMERICAN VELODUR METAL, INC., SCITUATE
[Sp. st. a.]

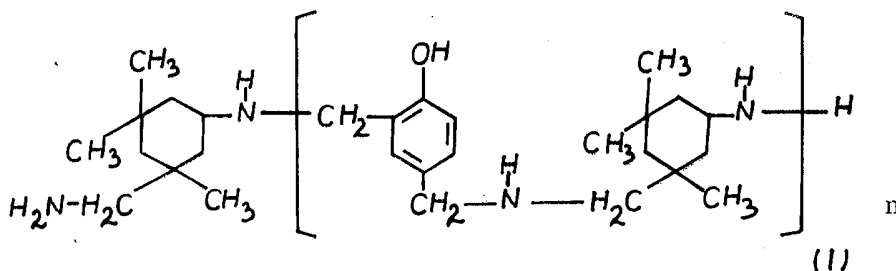
(54) Tvrditelná směs

1

Předmětem vynálezu je tvrditelná směs, použitelná například jako povlaková nebo správková hmota, kterou lze vytvrzovat při pokojové nebo nižší teplotě, přibližně až do 5 °C, bez nutnosti dodávat teplo z vnějšího zdroje.

2

Podstata tvrditelné směsi podle vynálezu je v tom, že sestává ze sloučeniny obsahující více než jednu 1,2-epoxyskupinu v molekule s epoxyekvivalentem 185 až 210, 35 až 40 % hmotnostních tvrdidla vzorce I



kde n má hodnotu 1,8 až 5, vztaženo na hmotnost epoxysloučeniny, a popřípadě 20 až 50 % hmotnostních plnidla, vztaženo na hmotnost epoxysloučeniny, a 5 až 20 % hmotnostních dispergátoru plnidla, vztaženo na hmotnost epoxysloučeniny, například přesublimovaného kysličníku křemičitého.

Jako plnidlo obsahuje tvrditelná směs podle vynálezu vločky nekoroďující oceli, práškovou ocel, kysličník titaničitý, kysličník

železnato-železitý, nebo směsi těchto materiálů.

Tvrditelná směs podle vynálezu může dále obsahovat kyselinu křemičitou v množství 1 až 7 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice, 0,05 až 0,11 % hmotnostních silikonového oleje, vztaženo na hmotnost směsi.

Tvrditelná směs podle vynálezu obsahuje s výhodou epoxidovou pryskyřici o moleku-

lové hmotnosti 380 a viskozitě nižší než 90 cPá. s při 25 °C, práškovou ocel jako plnidlo v množství 33 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice, přesublimovaný kysličník křemičitý jako dispergovadlo v množství 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice a tvrdidlo vzorce I, v němž n je 2, v množství 35 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice.

Nejlepších výsledků se dosahuje použitím tvrdidla vzorce I, v němž n se rovná 2.

Tvrdidlo podle vynálezu je tvořeno novými sloučeninami, které se hodí pro vytvrzování epoxidových pryskyřic nebo polyepoxidů zahrnujících organické látky s obsahem alespoň jedné epoxyskupiny.

Tyto sloučeniny mohou být nasycené nebo nenasycené, alifatické, cykloalifatické, aromatické nebo heterocyklické a mohou obsahovat substituenty, jako atomy halogenů, hydroxylové skupiny, etherové zbytky apod. Mohou být monomerní nebo polymerní.

Obecně vzato, zahrnují takovéto epoxidové pryskyřice polyetherový derivát vícesytné organické sloučeniny, který obsahuje 1,2-epoxidové skupiny, přičemž sloučenina je volena ze skupiny zahrnující vícesytné alkoholy a fenoly obsahující alespoň dvě fenolické hydroxyskupiny.

Mezi vícesytné fenoly, které lze použít k přípravě takových glycidylpolyetherů, lze jmenovat jednojaderné fenoly, jako resorcin, pyrokatechin, hydrochinon atd., a vícejaderné fenoly, jako

bis(4-hydroxyfenyl)-2,2-propan,
4,4'-dihydroxybenzofenon,
bis(4-hydroxyfenyl)-1,1-ethan,
bis(4-hydroxyfenyl)-1,1-isobutan,
bis(4-hydroxyfenyl)-2,2-butan,
bis(4-hydroxy-2-methylfenyl)-2,2-propan,
bis(4-hydroxy-2-terc.butylfenyl)-2,2-propan,
bis(4-hydroxy-2,5-dichlorfenyl)-2,2-propan,
4,4'-dihydroxybisfenyl-4,4'-dihydroxypentachlorbifenyl,
bis(2-hydroxynaftyl)methan,
1,5-dihydroxynaftalen,

kde n je celé číslo řady 0, 1, 2, 3, ... a má s výhodou maximální hodnotu 10, a R představuje dvojsytný uhlovodíkový zbytek vícesytné sloučeniny, s výhodou dvojsytný fenol. Zatímco pro každou jednotlivou molekulu je n představováno celým číslem, způsobuje skutečnost, že získaný polyether je směsí sloučenin, že hodnota n, určená například zjišťováním molekulové hmotnosti, je hodnota průměrná, která nemusí být tvořena celým číslem.

Polyethery, jichž se s výhodou používá spolu s tvrdidly podle vynálezu, se připra-

floroglucin,
1,4-dihydroxynaftalen,
1,4-bis(4-hydroxyfenyl)cyclohexan atd.,
jakož i další komplexní vícesytné fenoly, jako pyrogallol, floroglucin a novolakové pryskyřice vznikající kondenzací fenolu s aldehydem za přítomnosti kyselého kondenzačního katalyzátoru.

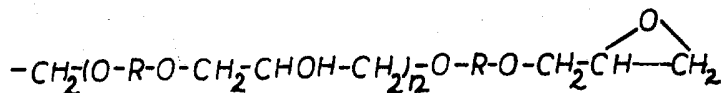
Rovněž lze použít ethery alifatických vícesytných alkoholů s obsahem 1,2-epoxyskupin, jako jejich polyglycidylethery, například diglycidylethery ethylenglykolu, propylenglykolu, trimethylenglykolu, butylenglykolu, diethylenglykolu, 4,4'-dihydroxydicyklohexyltriethylenglykolu, glycerinu, dipropylenglykolu apod., jakož i ethery obsahující více než dvě glycidyllové skupiny, jako glycidylpolyethery, glycerin, mannit, sorbit, polyalkylalkohol, polyvinylalkohol atp.

Tyto epoxidové pryskyřice čili glycidylpolyethery, jak jsou často nazývány, lze připravit reakcí předem určených množství nejméně jedné vícesytné sloučeniny a jednoho epihalogenhydrinu v zásaditém prostředí.

I když se dává přednost použití epichlorhydrinu jako epihalogenhydrinu při přípravě výchozích epoxidových materiálů, lze s výhodou použít i jiných epihalogenhydrinů, jako například epibromhydrinu.

Při přípravě epoxidových pryskyřic se k vázání halogenu z epihalogenhydrinu používá vodné zásady. Množství použité zásady má být v podstatě ekvivalentní množství přítomného halogenu, avšak s výhodou má být poněkud vyšší. K tomuto účelu lze použít vodné směsi hydroxidů alkalických kovů, jako hydroxidu draselného nebo lithného; z ekonomických důvodů se ovšem dává přednost prvně jmenovanému.

Produkt nahoře popsané reakce — místo aby byl jednoduchou monosloučeninou — je obecně tvořen komplexní směsí glycidylpolyetherů, avšak hlavní produkt lze vyjádřit vzorcem



vuji z bis(4-hydroxyfenyl)-2,2-propanu a obsahují řetězec střídajících se glycerylových a 2,2-bis(fenyl)propanových zbytků oddělených od sebe etherovými atomy kyslíku, a vykazují 1,2-epoxyekvivalenci v rozmezí 1 a 2, a epoxyekvivalentní hmotnost od 170 do 250. Zvláště vhodný materiál pro účely vynálezu je normálně kapalný glycidylpolyether bisfenolu-A, jehož epoxyekvivalentní hmotnost činí 175 až 200 a 1,2-epoxyekvivalence 1,8 až 1,95.

Pojem „epoxyekvivalence“, jehož je použito v popise, uvádí počet epoxyskupin ob-

sažených v průměrné molekule produkovaného materiálu. Epoxyequivallence se obdrží dělením průměrné molekulové hmotnosti polyepoxidu tzv. „epoxyequivallentní hmotností“. Tato epoxyequivallentní hmotnost se určí zahříváním jednogramového vzorku polyepoxidu s přebytkem pyridiniumchloridu rozpuštěným v pyridinu dvacet minut k varu. Přebytek pyridiniumchloridu se potom titruje zpětně 0,1 N hydroxidem sodným za použití fenolftaleinu. Epoxyequivallentní hmotnost se vypočítá, uvažuje-li se 1 HCl jako ekvivalent jedné epoxyskupiny. Tato metoda se používá pro získání veškerých epoxyequivallentních hmotností zde uváděných.

Nové sloučeniny podle vynálezu se používají v množstvích postačujících k vytvrzení epoxidové pryskyřice na nerozpustný a netavitelný polymer. Obecně má být tvrdidlo použito nejméně v 5% stechiometrickém přebytku, přičemž stechiometrické množství je vztaženo na množství, jehož je zapotřebí k dodání jednoho vodíku v aminoskupině pro každou epoxyskupinu, která má vstoupit do reakce. Zvláště dobrých výsledků lze dosáhnout, použije-li se tvrdidla v 5- až 50% stechiometrickém přebytku.

Výhodné tvrdidlo, v němž n má hodnotu 2, se připraví dvouhodinovým mícháním 6 molů fenolu, 3 molů formaldehydu (ve formě 36% roztoku formalínu) a 0,5 hmot. % triethylaminu. K roztoku se potom přidá 9

molů 3,5,5-trimethyl-3-aminomethylcyklohexylaminu a výsledný roztok se zahřívá jednu hodinu při 100 °C. Voda vzniklá během reakce se odstraní destilací.

Takto vzniklé tvrdidlo je světle žluté barvy a má schopnost silně reagovat s epoxidovými pryskyřicemi. Vzhledem k silné reaktivitě tvrdidel podle vynálezu vůči epoxidovým pryskyřicím není proto zapotřebí sloučenin používaných normálně k urychlování tvrzení.

Výhodná směs podle předloženého vynálezu má tekutou konzistenci a lze ji aplikovat jako stejnoměrný nátěr, který tvrdne na hladký, tuhý a dobře lpící povlak vykazující dobrou odolnost proti mechanickým a chemickým vlivům. Tato směs obsahuje:

(A) tekutou epoxidovou pryskyřici mající zakončitelné epoxyskupiny, epoxyequivallent v rozmezí 185 až 210 a viskozitu přibližně 90 cPa .s při 25 °C;

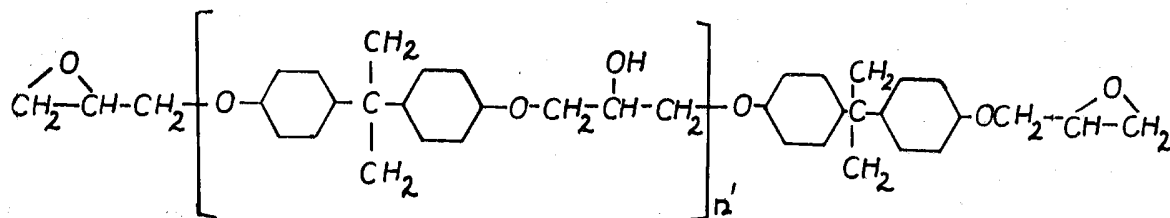
(B) plnidlo v množství 20 až 50 % hmot., vztaženo na epoxidovou pryskyřici;

(C) účinné množství dispergátoru plnidla;

(D) tvrdidlo podle vynálezu, u něhož n má hodnotu nejméně 2, s výhodou 2 až 5.

Popsaná směs se nanese na povrch substrátu a nechá tvrdnout bez použití tepla.

Tekuté epoxidové pryskyřice používané aplikaci vynálezu jsou produkty reakce epichlorhydrinu a difenylolpropanu a mají níže uvedený vzorec:



Tyto pryskyřice mají viskozitu nižší než asi 90 cPa .s při teplotě 25 °C, s výhodou přibližně 70 až 80 cPa .s při 25 °C. Hodnota n' v hořejším vzorci je s výhodou přibližně 0,2, takže molekulová hmotnost pryskyřice činí přibližně 380; hodnota n' se však může pohybovat mezi 0 a 10. Je zřejmé, že při přípravě nahoře popsané epoxidové pryskyřice vzniká směs sloučenin, jejíž hodnota n' je hodnota průměrná, která se nemusí nutně rovnat 0 nebo celému číslu, například 1.

Pojem „epoxyequivallent“ odpovídá střední molekulové hmotnosti epoxidové pryskyřice dělené počtem epoxidových zbytků v jedné molekule nebo v každém případě počtu gramů epoxidové pryskyřice ekvivalentním jedné epoxyskupině čili gramekvivalentu epoxidu.

Používá se takové množství tvrdidla, které vyvolá tvrdnutí epoxidové pryskyřice. Obecně činí toto množství 35 až 40 % hmot.,

s výhodou 35 % hmot., vztaženo na celkovou hmotnost tekuté epoxidové pryskyřice.

Obvykle je žádoucí přidat tvrdidlo ke směsi bezprostředně před použitím, a to zejména proto, že vyvolává tvrdnutí při pokojové nebo přibližně pokojové teplotě, jakož i při nižších teplotách.

Směsi podle vynálezu obsahují 20 až 50, s výhodou 33 hmot. % příslušné epoxidové pryskyřice a alespoň jedno plnidlo, které je inertní vůči zbývajícím složkám směsi a má velikost částic přibližně 50 μ m.

Obecně lze říci, že velikost částic plnidla se pohybuje v rozmezí 25 až 50 μ m.

Jako příklad vhodných inertních plnidel lze uvést písek, drcené skořápky, minerály, práškový hliník, práškovou měď, práškový křemen, kysličník titaničitý, osinek, kysličník křemičitý, uhličitán vápenatý, grafit, železitou čern, infuzoriovou hlinku, hlinitokřemičitany, karbid křemíku, karbid boru, vermikulit, mastek, slídu apod. Nejlepších vý-

sledků — pokud jde o ochranu proti korozi — se dosahuje s použitím vloček z nekorodující oceli, práškové oceli, kysličníku železato-titanitého, jakož i směsí těchto materiálů.

Směsi podle vynálezu obsahují též s výhodou činidla podporující rovnoměrnou distribuci částic plnidla v pryskyřici. Nejlepších výsledků se dosahuje, použije-li se účinné množství kysličníku křemičitého ve formě páry. Všeobecně se tohoto činidla používá v množství 5 až 20, s výhodou 10 %, vztaženo na hmotnost tekuté epoxidové pryskyřice. Přesublimovaný kysličník křemičitý nejen zabraňuje usazování plnidla ve směsi, nýbrž navíc zvyšuje celkovou korozivzdornost povlákací směsi.

Jako další přísadu lze v praxi podle vynálezu případně přidat kyselinu křemičitou v množství asi od 1 do 7 % hmot., s výhodou 3 % hmot., vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice. Kyselina křemičitá podporuje adhezi povlákací směsi k vlhkým, mastným nebo olejem potřísněným povrchům. Další možnou přísadou je silikonový olej, jehož se používá v množství 28 až 57 g na 54 kg celkové hmotnosti směsi. Silikonový olej usnadňuje distribuci pigmentů, pokud se používá pigmentů v kombinaci se směsí podle vynálezu. Silikonový olej snižuje také povrchové napětí směsi a usnadňuje roztírání směsi po příslušném povrchu.

Směsi podle vynálezu mohou rovněž obsahovat jisté množství kysličníku hlinitého jako přísadu pro zpomalování hoření směsi. Jako náhrady za kysličník hlinitý lze použít i jiných sloučenin, ačkoliv kysličníku hlinitému se dává pro tento účel přednost.

Obecně se kysličníku hlinitého používá v množství do 5 % hmot. směsi.

Vcelku lze říci, že jednotlivé složky směsi lze mísit v jakémkoliv pořadí a podle potřeby lze připravit předem směs jedné nebo několika složek a zbývající složky k ní přidat dodatečně. Jak již bylo nahoře řečeno,

je však obvykle žádoucí přidat tvrdidlo bezprostředně před použitím, neboť způsobuje okamžité tvrdnutí směsi při pokojové teplotě nebo přibližně pokojové teplotě, takže není zapotřebí použít pro vytvrzení žádného vnějšího zdroje tepla.

Po nanesení popsaných směsí na substrát se ukázalo, že mají vysoce uspokojivou odolnost proti chemickému působení tryskového paliva, benzinu, topných olejů, rozpouštědel apod., jakož i vysokou pevnost v tlaku, nízkou smršťivost, dobrou odolnost za tepla, uspokojivý součinitel tepelné roztažnosti a dobré adhezivní vlastnosti.

Směsi podle vynálezu lze používat pro povlékání a/nebo opravy jakýchkoliv povrchů. Jde o povrchy různých materiálů, jako například dřeva, betonu, kovu, skla apod. Směsi jsou zejména vhodné pro úpravu povrchů kovů, jako mědi, hliníku, mosazi, oceli a železa. Tyto povrchy mohou být jakéhokoliv tvaru, jako například povrchy trubek, reaktorů, reakčních nádob, konstrukčních částí naftovrtných souprav, nádob na tryskové palivo, topné oleje a rozpouštědla, vypláštování vrtů, trubek tepelných výměníků, forem apod.

Pokud se směsi podle vynálezu nanášejí na příslušný povrch za účelem odolnosti proti chemickým vlivům, nanášejí se v množství, které k tomuto účelu postačí. Konkrétně se nátěry provádějí v množství, které stačí k vytvoření filmu či povlaku tlustého alespoň 0,3 mm.

Povlaky směsí se aplikují na substrát s použitím vhodných, v oboru známých technik, jako natírání, stříkání nebo máčení, načež se směs ponechá tvrdnout při pokojové nebo nižší teplotě, čímž se vytvoří tvrdý trvanlivý povlak vykazující uspokojivou odolnost proti chemickým vlivům a přitažlivý vzhled.

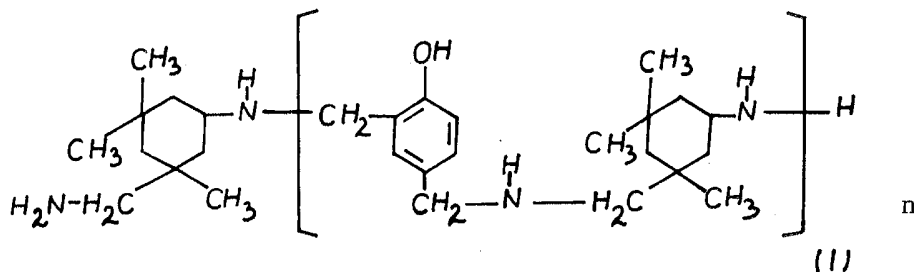
V následujícím přehledu jsou uvedeny příklady konkrétních provedení tvrditelných směsí podle vynálezu.

Složky % hmot.	Příklad					
	1	2	3	4	5	6
Tvrdidlo, n	2	3,7	4,2	1,8	2	5
%	35	40	40	40	37	40
Dispergátor plniva, %	12	8	9,5	6,5	5	20
Kyselina křemičitá, %	4	3	3,5	2,5	1	7
Silikonový olej, %	0,05	0,08	0,11	0,05	0,05	0,11
Plnidlo, %	42	45	42	28	50	20
	TiO ₂	prášk. Fe	Fe ₃ O ₄	CaCO ₃	TiO ₂	TiO ₂

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Tvrditelná směs, použitelná například jako povlaková nebo správková hmota, vyznačená tím, že sestává ze sloučeniny ob-

sahující více než jednu 1,2-epoxyskupinu v molekule s epoxyequivalentem 185 až 210, 35 až 40 % hmotnostních tvrdidla vzorce I



v němž n má hodnotu 1,8 až 5, vztaženo na hmotnost epoxysloučeniny, a popřípadě 20 až 50 % hmotnostních plnidla, vztaženo na hmotnost epoxysloučeniny, a 5 až 20 % hmotnostních dispergátoru plnidla, vztaženo na hmotnost epoxysloučeniny, například přesublimovaného kysličníku křemičitého.

2. Směs podle bodu 1 vyznačená tím, že jako plnidlo obsahuje vločky nekorodující oceli, práškovou ocel, kysličník titaničitý, kysličník železnato-železitý nebo směsi těchto materiálů.

3. Směs podle bodů 1 a 2 vyznačená tím, že obsahuje plnidlo o velikosti částic do 50 μm .

4. Směs podle bodů 1 až 3 vyznačená tím, že obsahuje kyselinu křemičitou v množství 1 až 7 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice.

5. Směs podle bodů 1 až 4 vyznačená tím, že obsahuje 0,05 až 0,11 % hmotnostních silikonového oleje, vztaženo na hmotnost směsi.

6. Směs podle bodů 1 až 5 vyznačená tím, že obsahuje epoxidovou pryskyřici o molekulové hmotnosti 380 a viskozitě nižší než 90 cPa.s při 25 °C, práškovou ocel jako plnivo v množství 33 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice, přesublimovaný kysličník křemičitý jako dispergovadlo v množství 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice a tvrdidlo vzorce I, v němž n je 2, v množství 35 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost epoxidové pryskyřice.