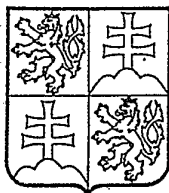


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 822

(11)

(13)

B1

(51)

Int. Cl.⁵

C 08 L 63/00

(21) PV 6447-88.K

(22) Přihlášeno 29 09 88

(40) Zveřejněno 13 06 90

(45) Vydáno 09 12 91

(75) Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
KRUDENC LADISLAV ing., LIBOUCHEC

(54)

Nízkoviskozní reaktivní epoxidová kompozice

(57) Řešení představuje formulaci nízkoviskozní reaktivní epoxidové kompozice obsahující netoxické reaktivní rozpouštědlo na bázi kondenzátů cykloalifatických ketonů a monoetanolaminu. Nízkoviskozní reaktivní epoxidová kompozice se připraví homogenizací 100 dílů hmot. epoxid. pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 360 až 600, která obsahuje až 25 % hmot. vnějšího nebo vnitřního plastifikátoru, 1 až 30 dílů hmot. kondenzátu cykloalifatického ketonu s monoetanolaminem o aminovém čísle 290 až 390 mg KOH/g a alifatického aminického tvrdidla v množství 60 až 120 % teorie vztažené na obsah reaktivních skupin v použité epoxidové pryskyřici.

Vynález se týká nízkoviskozní reaktivní epoxidové kompozice, obsahující netoxické reaktivní rozpouštědlo nového typu na bázi kondenzátů cykloalifatických ketonů a monoetanolaminu.

Viskozita nízkomolekulárních dianových epoxidových pryskyřic bývá 8 až 20 Pa.s/25 °C Pa.s/25 °C. To je pro řadu použití příliš vysoká hodnota a proto se často upravuje přidavkem vhodných reaktivních i nereaktivních nízkomolekulárních látek. Nízká viskozita přináší lepší zpracovatelnost a únik bublinek z kompozice, snadnější vyplnění formy a vyšší plnitelnost.

Při výběru vhodného reaktivního rozpouštědla se uplatňují dvě proti sobě stojící potřeby. Obvykle platí, že větší ředící účinek mají látky s nízkou molekulární hmotností. Ty ale mívají vyšší tenzi par, a to komplikuje opatření bezpečnosti práce. Reaktivní rozpouštědla mají oproti nereaktivním rozpouštědlům velkou výhodu - zabudování do sítě vytvrzené hmoty. Nedochází proto časem k jejich úniku z hmoty. Jejich reaktivita vhodná k účasti na tvorbě sítě je často nebezpečná z toxikologického hlediska. Optimální reaktivní rozpouštědlo by mělo mít silný ředící účinek garantovaný svou nízkou viskozitou do 25 mPa.s a nízkou molekulární hmotností při co možná nejvyšší teplotě varu. Vzhledem k zachování původních vlastností je nutný co nejnížší přídavek reaktivního rozpouštědla. Dále se žádá reaktivní skupina pro spoluúčast na tvrzení, ale s nízkou toxicitou. Reaktivní rozpouštědla často zvyšují hodnotu reakčního tepla svou vlastní reakcí. V případě akrylátů dvojná vazba reaguje asi 4x rychleji s aminy než epoxidové skupiny pryskyřice, a tím se potom omezuje velikost možného odlitku nebo komplikují technologické podmínky. Současně se zkracuje zpracovatelnost (pot life) kompozice a plnitelnost zejména nevodivými plnivý. Adice primárních aminů probíhá rychle už při běžné teplotě, sekundární aminy vyžadují delší čas i při zvýšené teplotě. Doreagování je značně prodlouženo. Předností reakce primárních aminů s dvojnou vazbou je příčinou neúplnosti zreagování dibutylmaleinátu nebo 2-etylhexylakrylátu, část zůstává extrahovatelná.

Nejučinnějším reaktivním rozpouštědlem je styren. Jeho používání se ale ze zdravotních důvodů opouští. Nevýhodu glycidyliderivátů, nejčastěji se používají glycidylétery, jsou nepříznivé účinky na kůži a sliznici. Při přímém kontaktu dochází k iritaci pokožky. Mohou vzniknout až vodnaté puchýře, zejména tam, kde je kůže nemozolnatá a občas zapálená (pod prstýnky, mezi prsty). Jejich pára dráždí oči za vzniku zánětu spojivek, i sliznice horních cest dýchacích. U citlivějších lidí mívají tyto účinky kumulativní charakter. Také vdechované páry akrylátů poškozují sliznice dýchacích cest. Akutní otrava může skončit až smrtí pro porušení nervové tkáně, vnitřní krvácení a patologické změny různých orgánů. Nebezpečnost akrylátů silně závisí na molekulové hmotnosti akrylátu. Kapalně akryláty působí kožní záněty, zejména při dlouhodobém působení, a záněty spojivek. Pokud se použijí glycidylétery s alkylem nad C₇, které jsou méně toxické, jejich ředící účinek je výrazně slabší. Podobná situace je i u esterů s dvojnou vazbou.

Klasické dianové epoxidové pryskyřice poskytují vytvrzením běžnými tvrdidly tuhé, neohebné, někdy až křehké hmoty, které po vytvrzení ve spojení s materiály s jinou objemovou teplotní roztažností mají značné vnitřní pnutí, které často vede k popraskání výrobků. Tyto nedostatky se projevují hlavně při jejich aplikaci u výrobků větších rozměrů v nedostatečné odolnosti proti nízkým teplotám, proti nárazu a podobně. Použití reaktivních rozpouštědel přináší obvykle vedle snížení viskozity i mírnou flexibilizaci.

Nyní jsme zjistili, že některé z těchto problémů lze vyřešit použitím reaktivní epoxidové kompozice sestávající hmotnostně ze 100 dílů epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 360 až 600, která může obsahovat až 25 % vnějšího nebo vnitřního plastifikátoru, 1 až 30 dílů kondenzátů cykloalifatických ketonů a monoetanolaminu o aminovém čísle

290 až 390 mg KOH/g a z aminického tvrdidla alifatického v množství 60 až 120 % teorie vztažené na obsah reaktivních skupin v epoxidové pryskyřici.

Kondenzáty se připravují reakcí cykloalifatického ketonu, například cyklohexanonu s monoetanolaminem. Vznikající voda se odstraňuje azeotropicky, například cyklohexanem. Po oddestilování rozpouštědla se získá kondenzát: Světle červenohnědá kapalina s mírným terpenickým zápachem a slabým zákalem, který po rozpouštění v epoxidové pryskyřici zcela mizí. Aminové číslo bývá v rozsahu 290 až 390 mg KOH/g a viskozita při 25 °C 14 až 24 mPa.s. Kondenzát je obvykle komplikovanou směsí řady látek s rozličným zastoupením. Kompletní analýza nebyla dosud vypracována. Vychází-li se například z metylcyklohexanonu je hlavní sloučeninou 7-metyl-1-oxa-4-azaspiro-/4,5/dekan.

Kondenzát cykloalifatických ketonů s monoetanolaminem se může do kompozice vnášet jako samostatná složka nebo jako jeho roztok v pryskyřici nebo tvrdidlo. Vzhledem k reaktivitě jeho sekundárního aminového vodíku s epoxidovou skupinou při jeho rozpouštění v pryskyřici je nutno počítat s nárůstem viskozity (viz příklad 1). Tento nárůst je pomalý a dovoluje použití s delší dobou zpracovatelnosti.

Výhodou řešení podle vynálezu je snížení kontaktu se zdravotně nebezpečnými modifikačními činidly při výrobě modifikátů a snížení kontaktu u aplikačních pracovníků. Pomalejší vytvrzování dovoluje zpracování většího objemu epoxidové pryskyřice, výrazně nižší exoterm vede k velmi malému smrštění a snížení průměrné funkcionalizy (geometrický průměr počtu reakceschopných míst molekul v reaktivní kompozici pro konkrétní reakci) umožňuje přípravu pružných hmot.

Pro uživatele reaktivních kompozic bývá většinou výhodnější hmotnostní mísicí poměr s tvrdidlem co nejbližší 1 : 1. Použití roztoku kondenzátů cykloalifatických ketonů a monoetanolaminu v aminických tvrdidlech toto výhodnější formulování hmot často umožňuje.

Vlastnosti získaných hmot se dají ovlivnit volbou výchozího epoxidu, polyaminu, druhu a kvality cykloalifatického ketonu, stupněm snížení funkcionality tvrdidla, množstvím tvrdidla vůči teorii i případnou přítomností dalších plastifikátorů v pryskyřici. Změnou druhů a podílů plniv lze ovlivnit mechanické i elektrické vlastnosti (pevnost, otěr, povrchový odpor aj.) a zpracovatelnost (viskozita, tixotropie).

Používané epoxidové pryskyřice se připravují známými způsoby, většinou kondenzací dianu s epichlorhydrinem v alkalickém prostředí. Mohou obsahovat vnější i vnitřní plastifikátor.

Reaktivní epoxidové kompozice podle vynálezu jsou obvykle žlutohnědé kapaliny o viskozitě 0,5 až 10 Pa.s. Názapáchají jako akryláty a lze je popřípadě navzájem kombinovat.

Tvrdidla pro reaktivní epoxidové kompozice podle vynálezu jsou všechny běžné alifatické polyaminy, adukty se sníženou funkcionalitou, aminoamidy i jiné jako jsou cyklohexylaminopropylamin, xylylendiamin, N-aminoethylpiperazin, aj. Používají se v množství 60 až 120 % teorie vztažené na obsah epoxidových skupin a dvojných vazeb v epoxidové pryskyřici.

Příklad 1

Kondenzát ze 2,5 M cyklohexanonu (99 %), 1,5 M metylcyklohexanonu (83 %) a 4 M monoetanolaminu má aminové číslo 381 a viskozitu 21 mPa.s/25 °C. Přídavek 2, 5 a 10 g k 98, 95 a 90 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 388 a viskozitě 15900 mPa.s snižuje viskozitu na 8 640, 5 360 a 3 470 mPa.s. Po 10 dnech viskozita vzrostla na 23 800, 66 000 a 120 000 mPa.s. Reaktivní epoxidové kompozice z čerstvých modifikátů a dipropylentriaminu v množství 110 % teorie vůči epoxidovým skupinám měly nárůsty teploty za 15 minut při 23 °C 10, 11 a 11,5 °C u hmotností 160 g kompozice.

Příklad 2

Kondenzát ze 451 g metylcyklohexanonu s obsahem ketonů 72 hmot. % se 177 g monoetanolaminu má aminové číslo 300 mg KOH/g a viskozitu 19,4 mPa.s. Epoxidová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 388 a viskozitě 15 900 mPa.s. byla modifikována kondenzátem a jako tvrdidlo byl používán diethylentriamin. V tabulce je uveden podíl kondenzátu v pryskyřici ve hmot. % (P), % teorie tvrdidla vůči epoxidovým skupinám (D), viskozita v mPa.s/25 °C (V), nárůst teploty 160 g reaktivní kompozice po 15 minutách při 23 °C (N) a mez pevnosti v tahu (MPa) a tažnosti (%) po 28 dnech od odlití a doba gelace v hodinách (G)

P	D	V	N	MPa	%	G
0	100	15 900	9	45	6	2
2	100	9 400	9	63	7,5	210
3	100	7 900	9,5	61	6	230
5	100	5 560	10	56	6	235
10	100	2 790	11	60	6	
15	100	1 700	11	58	7	
20	100	1 250	11	55	7	
25	100	1 030	10	54	7	
10	88,7		9	55	5,5	
15	82,1		8	53	5,5	
20	74,6		6,5	48	6	

Příklad 3

Reaktivní epoxidová kompozice ze 140 g 23 % roztoku dibutylftalátu v epoxidové pryskyřici o střední molekulové hmotnosti 506, 26 g aminoamidu o vodíkovém hmotnostním ekvivalentu 75 a 21 g kondenzátu z 1 M metylcyklohexanonu (83%) a 1 M monoetanolaminu o aminovém čísle 341 mg KOH/g a viskozitě 17 mPa.s má po 15 minutách při 23 °C přírůstek teploty 6 °C a získaná hmota má po 28 dnech mez pevnosti v tahu 4,8 MPa, tažnost 81 % a povrchovou tvrdost 75 °Shore A.

Příklad 4

Kondenzát ze 2,5 M cyklohexanonu (99 %), 1,5 M metylcyklohexanonu (83 %) a 4 M monoetanolaminu má aminové číslo 381 mg KOH/g a viskozitu 21 mPa.s. Epoxidová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 379 a viskozitě 12 100 mPa.s byla modifikována 1 a 2 % kondenzátu. Výsledky uvádí tabulka:

P	D	V	N	T
0	110	12 100	9	51
1	110	9 800	9	59
2	110	8 200	9	61

Příklad 5

Reaktivní epoxidová kompozice složená ze 100 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 407, 10 g diizooktylftalátu, 5 g kondenzátu z 1 M metylcyklohexanonu (83 %) a 1 M monoetanolaminu o aminovém čísle 341 mg KOH/g a viskozitě 17 mPa.s má po 15 minutách při 23 °C přírůstek teploty 8 °C a získaná hmota má po 28 dnech mez pevnosti

v tahu 69 MPa při použití 11,9 g dipropylentriaminu jako tvrdidla (95 % teorie vůči epoxidovým skupinám).

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Nízkoviskozní reaktivní epoxidová kompozice, obsahující netoxické reaktivní rozpouštědlo připravitelná hmogenizací 100 dílů hmot. epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 360 až 600, která může obsahovat až 25 hmot. % vnějšího nebo vnitřního plastifikátoru, 1 až 30 dílů hmot. kondenzátu cykloalifatického ketonu s monoetanolaminem o aminovém čísle 290 až 390 mg KOH/g a z alifatického aminického tvrdidla v množství 60 až 120 % teorie vztažené na obsah reaktivních skupin v použité epoxidové pryskyřici.