



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 037

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 09 80
(21) PV 6582-80

(51) Int. Cl.³

C 08 L 63/00

// C 09 K 3/28

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 01 12 83

(75)

Autor vynálezu WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Tvrditelná kompozice

1

Předmětem vynálezu je tvrditelná kompozice na bázi epoxidových pryskyřic a akrylátů.

V posledních letech nebývá na důležitosti používání neheřlavých a samozhášivých hmot. Pro vynikající parametry se k výrobě takových hmot používají častěji i bromepoxidové pryskyřice. Bromepoxidové pryskyřice existují většinou v pevném skupenství, což umožňuje pouze zpracování za tepla nebo ve formě roztoků v těkavých rozpouštědlech. Řada zpracovatelských odvětví však požaduje hmoty zpracovatelné při teplotách 10 až 30 °C, které neobsahují těkavé látky. Tyto požadavky splňují zčásti některé modifikace bromepoxidových pryskyřic reaktivními ředidly na bázi alifatických epoxidových pryskyřic nebo glycidylesterů. Takové modifikace však mají některé závažné nedostatky. Nejzávažnější je toxicita alifatických glycidylevých derivátů, projevující se úpornými exzémy, přičemž je vážné podezření, že tyto modifikátory jsou i účinnými mutageny. Další obtíže vycházejí z poměrně malé reaktivity glycidylevých skupin v alifatických derivátech, což působí mnohé potíže v procesu dotvrzování, které je při používání běžných tvrdidel pomalé a neúplné. Závažná je i ta skutečnost, že vlastní ředící efekt méně reaktivních ředidel není nijak vynikající, takže výsledné kompozice mají vesměs velmi vysoké viskozity. V současné době nejsou známy žádné kompozice na bázi bromepoxidů, které by uvedené nedostatky postrádaly.

Nyní bylo nalezeno, že uvedené nedostatky odstraňují kompozice sestávající ze 30 až 90 hmotných dílů bromepoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 490 až 1860,

2 037

sahu 18 až 52 % hmotnostních bromu, střední funkčnosti 1,8 až 2,0, při obsahu epoxidových skupin 0,1 až 0,4 mol/100 g, 10 až 100 hm. dílů nízkemolekulárních epoxidových pryskyřic a střední molekulové hmotnosti 220 až 450, střední funkčnosti 1,98 až 2, obsahu epoxidových skupin 0,44 až 0,90 mol/100 g a z 10 až 60 hm. dílů esteru nebo esterů kyseliny akrylové střední molekulové hmotnosti 98 až 1000, střední funkčnosti 1 až 3,5. Kompozice podle vynálezu mají viskozity obvykle do 100 000 mPa.s/25 °C, jsou velmi málo toxické a neohrožují zdraví lidí. Vzhledem k tomu, že akryláty jsou vůči známým typům aminických tvrdidel srovnatelně reaktivní, jako samotné bromepoxidové pryskyřice nebo i reaktivnější, nevznikají žádné problémy spečivající v neukončeném vytvrzení. Kompozice podle vynálezu mají po vytvrzení všechny parametry odpovídající bromepoxidovým pryskyřicím vytvrzovaným za stejných podmínek. Volbou vhodných akrylátů lze výhodně ovlivnit i některé mechanické parametry vytvrzených směr, zejména tvrdost, pevnost v tahu, rázovou pevnost, tažnost a podobně. Použitím polyfunkčních akrylátů se dosáhne zřetelného zhuštění sítě, takže vytvrzené hmoty mají lepší tepelnou stabilitu.

Pro kompozici dle vynálezu se používají bromepoxidové pryskyřice připravené z epichlorhydrinu nebo metylepichlorhydrinu a di- nebo polyfenolů obsahujících brom, zejména dibromdianu, tribromdianu, tetrabromdianu nebo jejich směsí, dále oktabromdihydroxydifenyly, tetra-bromdihydroxydifenyly, bromových nevelaků a podobně. Rovněž se používají bromepoxidové pryskyřice připravené polyadici di- nebo polyepoxidů s bromovanými polyfenoly, jako například adukty získané reakcí dvou molů nízkemolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu s jedním molem tetrabromdianu. Kompozici dle vynálezu lze připravit i z bromepoxidových pryskyřic získaných polyadici difenolů nebo dikarbonylových kyselin s bromepoxidy. Používané nízkemolekulární epoxidové pryskyřice se připravují známými způsoby z epichlorhydrinu nebo metylepichlorhydrinu a běžných difenolů (hydrochinon, rezorcin, dihydroxydifenyl aj.) nebo bisfenolů (bisfenol A nebo bisfenol F). Z akrylátů se pro kompozici dle vynálezu používají zejména estery kyseliny akrylové s jednomocnými alkoholy majícími v molekule nejméně tři a nejvíce 15 atomů uhlíku. V některých případech lze použít i estery kyseliny akrylové s cyklickými alkoholy, benzylalkoholem a podobně. Dále se používají estery kyseliny akrylové s vícemocnými alkoholy (etylenglykol, polyetylenglykoly, propylenglykol, polypropylenglykoly, butandiol, pentandiol, dekaditol, dimethylbenzen, dimethylmethylbenzen, cyklohexandiol, dicyklohexandiol, dicyklohexymetandiol aj.), hydrogenovanými nevelakovými pryskyřicemi, hydroxylovými nízkemolekulárními polyesterami, trimethyletanem, trimethylpropanem, pentaerythritem, glycerinem, hexantriem atd., nebo směsí těchto esterů s monoakryláty. V některých případech je vhodné do kompozice přidávat též adukty získané reakcí mono- nebo polyepoxidů s kyselinou akrylovou, při molárním poměru epoxidových skupin ke karboxylovým 1 až 5 : 1.

Kompozice podle vynálezu se dle potřeby stabilizují přísadami polymeračních inhibitorů, zejména hydrochinonu, naftochinonu, fenylfenolu, dihydroxynaftalenu, chloranilu, metylenové modři, aromatických aminů, měďnatých solí, síry, polysulfidů, merkeptanů apod. Množství stabilizátoru obvykle nepřevyšuje 0,5 g/100 g kompozice. Vytvrzování kompozice dle vynálezu se provádí známými polyaminickými tvrdidly, jejichž disociační konstanta je vyšší jak 10^{-6} .

Příklad 1

Reakcí 544 g (1 mol) tetrabromdianu s 1311 g (2 moly) bisglycidyléteru tetrabromdianu se připraví adukt s střední molekulovou hmotností 1855, bodu měknutí 102,5 °C, obsahu bromu 51,2 % hmot. a obsahu epoxidových skupin 0,107 mol/100g. 400 g tohoto aduktu se roztaví a mísí se 400 g diakrylátu etylenglykolu a 400 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu, jejíž střední molekulová hmotnost je 364 a obsah epoxidových skupin 0,549 mol/100 g. Homogenní kompozice se stabilizuje přidávkou 0,25 % hmot. naftochinenu nebo hydrochinenu. Kapalná kompozice má viskozitu 65 350 mPa.s/25 °C, obsahuje 0,219 mol/100 g epoxidových skupin a 0,390 mol/100 g akrylových skupin. Obsah bromu činí 17,1 % hmot.

Příklad 2

900 g bis-(glycidyléteru) dibromdianu s střední molekulovou hmotností 498, obsahu 31,9 % hmot. bromu a 0,399 mol/100g epoxidových skupin, se mísí se 100 g n-amyakrylátu a 100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi rezorcinu s střední molekulovou hmotností 263 a obsahu 0,750 mol/100 g epoxidových skupin. Homogenní kompozice se stabilizuje přidávkou 0,05 % hmot. hydrochinenu. Kapalná kompozice má viskozitu 35 200 mPa.s/25 °C, obsahuje 26,1 % hmot. bromu, 0,399 mol/100 g epoxidových skupin a 0,081 mol/100 g akrylových skupin.

Příklad 3

Reakcí 656 g (1 mol) bis-(glycidyléteru) tetrabromdianu s 29,2 g (0,2 molu) kyseliny adipové se připraví adukt A s střední molekulovou hmotností 975, obsahu 0,205 mol/100 g epoxidových skupin a 46,6 % hmot. bromu.

Adukt B se připraví reakcí 380 g (1 mol) nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu s 36 g (0,5 molu) kyseliny akrylové. Adukt B obsahuje 0,221 mol/100 g epoxidových skupin a 0,222 mol/100 g akrylových skupin. 500 g aduktu A se mísí se 100 g aduktu B, 100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s střední molekulovou hmotností 450 a obsahu epoxidových skupin 0,441 mol/100 g. Ke směsi se přidá 300 g izobutylakrylátu a kompozice se stabilizuje 0,45 % hmot. naftochinenu. Kapalná kompozice má viskozitu 15 830 mPa.s/25 °C, obsahuje 23,3 % hmot. bromu, 0,147 mol/100 g epoxidových skupin a 0,256 mol/100 g akrylových skupin.

Příklad 4

250 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi tetrabromdianu s střední molekulovou hmotností 660, obsahu 0,303 mol/100 g epoxidových skupin a 25,6 % hmot. bromu se mísí s 250 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu s střední molekulovou hmotností 399 a obsahu 0,501 mol/100g epoxidových skupin. K homogenní směsi se přidá 500 g diakrylátu polyethylenglykolu s střední molekulovou hmotností 962. Homogenní kompozice má viskozitu 44 360 mPa.s/25 °C, obsahuje 12,0 % hmot. bromu, 0,201 mol/100 g epoxidových skupin a 0,104 mol/100 g akrylových skupin.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Tvrditelná kompozice na bázi bromepoxidové pryskyřice, vyznačená tím, že obsahuje 30 až 90 hmot. dílů bromepoxidové pryskyřice s střední molekulovou hmotností 490 až 1 860, obsahu 18 až 52 % hmotnostních bromu, střední funkčnosti 1,8 až 2,0 a obsahu 0,1 až 0,4 mol/100g epoxidových skupin, 10 až 100 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s střední molekulovou hmotností 220 až 450, střední funkčnosti 1,98 až 2,0 a obsahu epoxidových skupin 0,44 až 0,90 mol/100g a 10 až 60 hmot. dílů esteru nebo směsi esterů kyseliny akrylové a střední