



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU 265 857

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 7741-87.I  
(22) Přihlášeno 29 10 87

(40) Zveřejněno 14 03 89  
(45) Vydáno 21 5.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 L 63/00

(75)  
Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,  
KRUDENEC LADISLAV ing., LIBOUCHEC

(54)

Urychlující plastifikátor reakce alifatických  
aminů s epoxidy

(57) Podle řešení se řada potíží s urychlením tvrzení epoxidových pryskyřic nebo kapalných epoxidových elastomerů alifatickými polyaminy odstraní užitím urychlujícího plastifikátoru o hmotnostním složení : 3 až 50 dílů bisfenolů A, 25 až 85 dílů diallyléteru bisfenolů a, 5 až 25 dílů monoallyléteru bisfenolů A 2 až 10 dílů allylovaného monoallyléteru bisfenolů A a 3 až 18 dílů allylbisfenolů A. Řešením je modifikátor, poskytující nejen upravené mechanické vlastnosti obvyklé pro plastifikaci a vyšší odolnost suchému teplu, ale i rychlejší vytvrzování bez přidání urychlovačů běžného typu.

Vynález se týká urychlujícího plastifikátoru reakce alifatických aminů s epoxidy nebo kapalnými epoxidovými elastomery roztokem bisfenolu A ve směsi allylderivátů bisfenolu A za současného plastifikujícího účinku.

Pro úspěšné vytvrzení epoxidových pryskyřic alifatickými polyaminy se doporučuje pracovat při minimální teplotě 18 °C. Při nižších teplotách je nutno použít urychlovače tvrzení, přestože reakcí epoxidové skupiny s vodíkem primární i sekundární aminové skupiny se vytvoří sekundární hydroxylová skupina, která též urychluje. Každé urychlení tvrzení je současně spojeno se zkrácením doby zpracovatelnosti. Použije-li se pomaleji reagující tvrdidlo, jako jsou adukty aminů či aminoamidy, může nastat potřeba urychlení vytvrzování i při laboratorní teplotě. Způsobuje to vyšší molekulární hmotnost a nižší koncentrace primárních aminových skupin. Přílišné urychlení může vést až k nehomogenitě vytvrzené hmoty a většímu vnitřnímu napětí v ní.

Urychlující vliv mají většinou donory vodíkového atomu, jako jsou alkoholy, fenoly, kyseliny či voda. Obvykle mají ale příliš nízké body varu a nelze je tudíž použít ve větším množství nebo mají vyšší molekulární hmotnost, ale pak bývají pevné

a pro dávkování je musíme rozpustit, např. bisfenol A.

Prakticky použitelný urychlovač musí mít vedle účinnosti také dobrou zpracovatelnost, dávkovatelnost, být s pryskyřicemi snášenlivý a bez nežádoucích vlivů na vlastnosti vytvrzených hmot. Např. kyselina salicylová vyžaduje nepřítomnost železa. Pro tvrzení alifatickými polyaminy při laboratorní teplotě jsou obvyklými urychlovači trietanolamin, kyselina benzoová a salicylová a kresol. Fenoly jsou účinné i při +5 °C, alkoholy již ne. Účinný je také bisfenol A, který je jednou ze dvou hlavních surovin výroby epoxidových pryskyřic. Při laboratorní teplotě je ale pevnou látkou. Popsáno je také urychlení vlivem mono-2,3-dihydroxypropyléteru-monoglycidyléteru bisfenolu A, který lze získat hydrolýzou bisglycidyléteru bisfenolu A v alkalickém prostředí. Ze všech fenolů se největší pozorností dostalo m-kresolu, který má ale nepříjemný zápach a vyplavuje se vodou. V tom jsou lepší alkylfenoly, ale mají nižší účinnost a je jich třeba užít větší množství. Větší množství lze použít tehdy, když má urychlovač plastifikující účinek, protože nedojde k prudkému zhoršení zejména mechanických vlastností. Účinnost roste s kyselostí fenolické OH skupiny. Silné kyseliny ale neurychlují, raději tvoří aminové soli. Někdy se užívají pyrrolidinové komplexy s kovy, amidy, imidy, kyselina mléčná, hydroxyalkylované polyaminy, sulfamidy, sulfokyseliny, soli kyseliny thiokyanaté, aminopropylderiváty polyaxialkylenpolyaminů, kondenzáty anilinu s formaldehydem, sulfony, deriváty tetrahydrothiadiazinu nebo tetrahydrothiadiazin-2-thionu, aryldimethylmočoviny, thiomčovina, piperazin, thiofosforečnany, fenolformaldehydové kondenzáty, tris-/dimetylaminometyl/-fenol, trifenyfosfit a j.

Nyní jsme zjistili, že řada výše uvedených potíží s urychlením tvrzení epoxidových pryskyřic nebo kapalných epoxidových elastomerů alifatickými polyaminy se vyřeší užitím plastifikujícího urychlovače sestávajícího hmotnostně z

3 až 50 dílů bisfenolů A,  
25 až 85 dílů diallyléteru bisfenolu A,  
5 až 25 dílů monoallyléterů bisfenolů A,  
2 až 10 dílů allylovaného monoallyléteru bisfenolů A a  
3 až 18 dílů allylbisfenolů A,  
v množství 0,5 až 35 dílů na 100 dílů epoxidu.

Urychlující plastifikátory podle vynálezu se připravují smícháním jednotlivých složek (někdy je nutno použít zvýšené teploty, např. 70 °) nebo jako produkty vhodně vedené reakce allylchloridu s bisfenolem A. Použít lze i jiné bisfenoly, např. bisfenol F, vedle p,p - izomerů i o,p- a o,o - izomery. Někdy je výhodné pro lepší zpracovatelnost přidat k urychlovači inertní plastifikátor či ředidlo.

Nové urychlující plastifikátory jsou obvykle žluté až hnědé kapaliny o viskozitě 0,3 až 10 Pa.s při 25 °C, nezapáchají, vzhledem k vyšší průměrné molární hmotnosti se mohou používat ve větším množství než dosud užívané urychlovače, bisfenoly z nich nevypadávají, mají výrazně nižší toxikologické nebezpečí pro pracovníky, nevyplavují se vodou a snižují viskozitu použité epoxidové pryskyřice nebo kapalného elastomeru. Jejich účinnost je srovnatelná s m-kresolem. Navíc zvyšují odolnost termooxidačnímu stárnutí. S použitým množstvím roste urychlení i plastifikace. Lze je použít i pro modifikované epoxidové pryskyřice. Při modifikování estery nenasycených organických kyselin, jejichž dvojně vazby reagují adičně s alifatickými polyaminy, je nutné odpovídající dávku zvýšit množstvím alifatických polyaminů. Jsou to např. dietylentriamin, dipropylenetriamin, tetraetylenpentamin, trimetylhexametylendiamin, pentametylendiamin, jejich adukty, modifikace i směsi. Urychlení i plastifikace byly zjištěny i u jiných polyaminů, např. u izoforon-diaminu. Obvykle se používají v množství 90 až 160 % teorie vztažené na obsah epoxidových skupin.

Používané epoxidové pryskyřice jsou obvykle dianového typu o střední molekulové hmotnosti 300 až 600 a mohou obsahovat i plniva, pigmenty i přísady regulující mechanické a

technologické vlastnosti. Kapaln  epoxidové elastomery mají molekulovou hmotnost 500 až 1000. Jedná se o produkty na bázi epoxidových pryskyřic nebo sloučenin o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 a polymerních mastných kyselin nebo karboxylových oligomerů o střední molekulové hmotnosti 500 až 1500.

#### Příklad 1

Pou iv ny byly 4 typy urychlujících plastifikátorů. Jejich pravd podobn  slo en  v hmot. % je toto:

| typ                                  | A  | B  | C  | D  |
|--------------------------------------|----|----|----|----|
| bisfenol A                           | 7  | 15 | 25 | 40 |
| diallyl ter bisfenolu A              | 70 | 45 | 40 | 35 |
| monoallyl ter bisfenolu A            | 10 | 20 | 18 | 15 |
| allylov n  monoallyl ter bisfenolu A | 8  | 5  | 4  | 3  |
| allylbisfenol A                      | 5  | 15 | 13 | 7  |

Urychlující vliv byl sledován u reakce epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 385 s dipropylen-triaminem při 23  C. Do PVC kelímku bylo postupn  nav  eno 140 g pryskyřice, 2,8 g testování látky a 19 g (100 % teorie) dipropylen-triaminu. Ihned po nav  en  byla směs homogenizována mícháním na 5 cm vysok  dřev n  podložce. Teplota byla odečítána teplo-m rem s d len m po 1  C. P r r stek teploty za 15 minut, obsah OH skupin testování látky v mol/100 g i mez pevnosti v tahu T (MPa) a tažnost t (%) zjiřt n  28 dn  po odlit  uvádí tabulka:

| testování l tk          | +  C | OH    | T  | t | — |
|-------------------------|------|-------|----|---|---|
| —                       | 9    | —     | 37 | 3 |   |
| diallyl ter bisfenolu A | 9    | 0,010 | 38 | 3 |   |
| typ A                   | 11   | 0,161 | 50 | 4 |   |
| typ B                   | 13   | 0,335 | 50 | 4 |   |
| typ C                   | 13,5 | 0,397 | 42 | 3 |   |
| typ D                   | 14   | 0,468 | 30 | 3 |   |

### Příklad 2

Postupem uvedeným v příkladě 1 byly připraveny a odlity kompozice K/22,5 g urychlovače typu B + 127,5 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 385 + 13,5 g dietyltriaminu/ a L /150 g stejné pryskyřice + 16,4 g dietyltriaminu/. Kompozice K měla nárůst teploty 13 °C za 5 minut, kompozice L jen 3 °C. Po 28 dnech zjištěná mez pevnosti v tahu a tažnost byla u K 58 MPa a 8 %, u L 36 MPa a 4 %.

### Příklad 3

Kompozice K a L z příkladu 2 byly připraveny ze surovin vytemperovaných na 12 °C a po 5 minutách míchání při teplotě 23 °C byly vloženy do prostorů s teplotou 23, 10 a 3 °C. Zjištěné doby gelace v minutách jsou

| °C          | 23 | 10  | 3                |
|-------------|----|-----|------------------|
| kompozice K | 11 | 130 | 240              |
| kompozice L | 24 | 240 | více než 8 hodin |

### Příklad 4

Kompozice M (140 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 392 + 2,8 g urychlovače + 19 g dipropylentriaminu) byla sledována při 25 °C. Po 10 minutách byly zjištěny nárůsty teploty a po 28 dnech mechanické vlastnosti:

| urychlovač    | + °C | T  | t   | tah.součin<br>(MPa.%) |
|---------------|------|----|-----|-----------------------|
| typ B         | 11,5 | 83 | 8   | 664                   |
| trietanolamin | 11   | 63 | 6   | 378                   |
| trikresol     | 12   | 77 | 2,5 | 193                   |

### Příklad 5

Vliv množství urychlovače typu C byl zjišťován u kompozic N (32 g dibutylftalátu + 113 g epoxidové pryskyřice o střední

molekulové hmotnosti 588 + 0 nebo 5,8 nebo 29 nebo 40 g typu C + 8,4 g dietylentiaininu). V posledním řádku uvedeno použití 160 % teorie tvrdidla:

| typ C. | g | + °C/5 minut | T, MPa | t, % |
|--------|---|--------------|--------|------|
| 0      |   | 4            | 37     | 5    |
| 5,8    |   | 9            | 31     | 6    |
| 29     |   | 15           | 6      | 8    |
| 40     |   | 19           | 4      | 17   |
| 5,8    |   | 8            | 32     | 15   |

#### Příklad 6

Vliv urychlovače na průběh vzniku epoxidového kaučuku ukazuje kompozice P (140 g kapalného epoxidového elastomeru o střední molekulové hmotnosti 800 + 14 g trimetylhexametylendiamin + 0 nebo 2,8 g typu C. Zjištěné hodnoty jsou:

| g urychlovače | + °C/10 minut | T (MPa) | t (%) |
|---------------|---------------|---------|-------|
| 0             | 7             | 3       | 60    |
| 2,8           | 9             | 3,5     | 65    |

#### Příklad 7

Vliv termooxidačního stárnutí (4 dny, 125 °C) byl ověřován u kompozice R (120 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 588 + 30 g plastifikátoru + 8,8 g dietylentiaininu), úbytek je uveden v % hmot.:

| plastifikátor           | + °C/10 minut | T <sub>0</sub> | t <sub>0</sub> | T <sub>4</sub> | t <sub>4</sub> | ú    |
|-------------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|
| dibutylftalát           | 6             | 37             | 6              | 9              | 2              | 3,3  |
| benzylalkohol           | 19            | 43             | 5              | 3              | 2              | 10,4 |
| diallyléter bisfenolu A | 6             | 64             | 5              | 44             | 4              | 1,3  |
| typ B                   | 14,5/5 minut  | 35             | 5              | 26             | 3              | 0,8  |

#### Příklad 8

Při tvrzení 140 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 385,19 g dipropylentiaininu bylo přidáno 31 g roztoku

hmotnostního složení 9 dílů bisfenolu A + 26 dílů dibutylftalátu + 65 dílů diallyléteru bisfenolu A. Nárůst teploty za 10 minut byl 11 °C. Vytvrzená hmota měla po 28 dnech mez pevnosti v tahu 64 MPa a tažnost 6 %, po 4 dnech při teplotě 125 °C jen 53 MPa a 4 %. Hmotnostní úbytek byl 0,6 % hmot. Použije-li se místo dibutylftalátu monoallyléter bisfenolu A je nárůst teploty 14 °C již za 5 minut a vytvrzená hmota má po 28 dnech mez pevnosti v tahu 77 MPa a tažnost 5 %.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Urychlující plastifikátor reakce alifatických aminů s epoxidy o střední molekulové hmotnosti 300 až 600 a s kapalnými epoxidovými elastomery o střední molekulové hmotnosti 500 až 1000, vyznačený tím, že obsahuje hmotnostně

- 3 až 50 dílů bisfenolu A,
- 25 až 85 dílů diallyléteru bisfenolů A,
- 5 až 25 dílů monoallyléteru bisfenolů A,
- 2 až 10 dílů allylovaného monoallyléteru bisfenolů A a
- 3 až 18 dílů allylbisfenolů A.