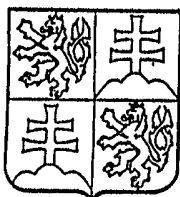


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 898

(21) PV 6431-88.V
(22) Přihlášeno 29 09 88

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 14 03 90
(45) Vydáno 16 09 91

(75) Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ING. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM
KRUDENC LADISLAV ING., LIBOUCHEC

(54)

Nízkoviskozní reaktivní epoxidová kompozice

(57) Řešení představuje reaktivní epoxidovou kompozici se sníženou viskozitou, která se připraví ze 100 dílů hmot. epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 360 až 600 s obsahem až 25 % vnějšího nebo vnitřního plastifikátoru a 1 až 30 dílů hmot. kondenzátu alifatického ketonu C_3 až C_9 a monoethanolaminu o aminovém čísle 250 až 500 mg KOH/g a z alifatického aminického tvrdidla v množství 60 až 120 % teorie vztažené na obsah reaktivních skupin v epoxidové pryskyřici.

Vynález se týká nízkoviskozní reaktivní epoxidové kompozice obsahující netoxické reaktivní rozpouštědlo nového typu na bázi kondenzátů alifatických C_3 až C_9 a monoethanolaminu.

Viskozita nízkomolekulárních dianových epoxidových pryskyřic bývá 8 až 20 Pa.s/25 °C. To je pro řadu použití příliš vysoká hodnota, 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, což 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 nejmenší 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 4krát rychleji s aminy než epoxidové skupiny pryskyřice a tím se omezuje velikost možného odlitku nebo komplikují technologické podmínky. Současně se zkracuje zpracovatelnost (pot life) kompozice a plnitelnost zejména nevodivými plnivy. 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 dibutylmaleátu nebo 2-ethylhexylakrylátu část zůstává extrahovatelná.

Nejúčinnějším reaktivním rozpouštědlem je styren. Jeho používání se ale ze zdravotních důvodů opouští. Nevýhodou glycidylderivátů, nejčastěji se používají glycidylétery, jsou nepříznivé účinky na kůži a sliznice. Při přímém kontaktu dochází k iritaci pokožky. Mohou vzniknout až vodnaté puchýře, zejména tam, kde je kůže nemozolnatá a občas zapášená (pod prstýnky, mezi prsty). Jejich páry 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 končit 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 zánět spojivek. Pokud se použijí glycidylétery s alkylem nad C_7 , 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, neohébné, někdy až křehké hmoty, které po vytvrzení ve spojení s materiály s jinou objemovou teplotní roztažností mají značné vnitřní pnutí, která často vedou k popraskání výrobků. Tyto nedostatky se projevují hlavně při jejich aplikaci u výrobků větších rozměrů v nedostatečné odolnosti proti nízkým teplotám, proti nárazu apod. 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 připravitelné ze 100 dílů hmot. epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 360 až 600, která může obsahovat až 25 % vnějšího nebo vnitřního plastifikátoru, 1 až 30 dílů hmot. kondenzátu alifatického C_3 až C_9 ketonu a monoethanolaminu o ami-

novém čísle 250 až 500 mg KOH/g a z alifatického aminického tvrdidla v množství 60 až 120 % teorie vztažené na obsah reaktivních skupin v epoxidové pryskyřici.

Kondenzáty se připravují obvykle reakcí ketonu s monoetanolaminem za azeotropických podmínek. Po oddestilování rozpouštědla se získá kondenzát - bezbarvá až žlutohnědá kapalina slabě terpenické vůně. Aminové číslo bývá v rozsahu 250 až 500 mg KOH/g a viskozita při 25 °C bývá 2 až 40 mPa.s. Vhodným rozpouštědlem pro přípravu je např. cyklohexan. Kondenzát je obvykle komplikovanou směsí řady látek s rozličným zastoupením. Kompletní analýza nebyla dosud vypracována.

Kondenzát se může do kompozice vnášet jako samostatná složka nebo jako jeho roztok v pryskyřici či tvrdidle. Vzhledem k reaktivitě jeho sekundárního aminového vodíku s epoxidovou skupinou při jeho rozpuštění v pryskyřici je nutno počítat s nárůstem viskozity.

Výhodou řešení podle vynálezu je snížení kontaktu se zdravotně nebezpečnými modifikačními činidly při výrobě modifikátů a snížení kontaktu u aplikačních pracovníků. Nízkoviskozní reaktivní epoxidová kompozice dovoluje vyšší stupeň plnění a příznivě ovlivňuje zpracovatelnost. Při porovnání s tvrzením dietylenetriaminem ukazuje reaktivní epoxidová kompozice s kondenzátem dle vynálezu asi o 20 až 30 % větší rychlost tvrzení.

Pro uživatele reaktivních kompozic bývá většinou výhodnější hmotnostní míscí poměr s tvrdidlem co nejbližší 1 : 1. Použití roztoku cykloalifatického oxazolidinu v aminických tvrdidlech toto výhodnější formulování hmot často umožňuje.

Vlastnosti získaných hmot se dají ovlivnit volbou výchozího epoxidu, polyaminu, druhu a kvality alifatického 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 diaminu s epichlorhydrinem v alkalickém prostředí. Mohou obsahovat vnější i vnitřní plastifikátory.

Reaktivní epoxidové kompozice podle vynálezu jsou obvykle žlutohnědé kapaliny o viskozitě 0,2 až 10 Pa.s. Nezapáchají jako akryláty a lze je případně 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-emoetoethylpiperazin aj. Používají se v množství 60 až 120 % teorie vztažené na obsah epoxidových skupin a dvojných vazeb v epoxidové pryskyřici.

P ř í k l a d 1

Kondenzát ze 3 M monoethanolaminu a 3,4 M acetonu má aminové číslo 475 mg KOH/g a viskozitu 3 mPa.s. Přídavkem 2,10 a 20 g kondenzátu k 98, 90 a 80 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti a viskozitě 15 900 mPa.s se sníží viskozita na 6 100, 2 200 a 430 MPa.s. Reaktivní epoxidové kompozice z čerstvých modifikátů a dipropylentriaminu v množství 110 % teorie vůči epoxidovým skupinám měly nárůsty teploty po 10 minutách při 23 °C 8, 13 a 15 °C u hmotnosti 160 g kompozice.

P ř í k l a d 2

Kondenzát ze 3 M monoethanolaminu a 3 M methylizobutylketonu má aminové číslo 363 mg KOH/g a viskozitu 20 mPa.s. Epoxidová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 388 a viskozitě 15 900 mPa.s byla modifikována kondenzátem a jako tvrdidlo byl používán diethylen-triamin. V tabulce je uveden podíl kondenzátu v pryskyřici ve hmot. % (P), % teorie tvrdidla vůči epoxidovým skupinám (D), viskozita (V) v mPa.s/25 °C, nárůst teploty 160 g reaktivní kompozice po 15 minutách při 23 ° (N), mez pevnosti v tahu (T, MPa), tažnost (t, %) po 28 dnech od odlití a po 4 dnech působení suchého tepla 125 °C (T_4 , t_4), úbytek hmotnosti po tepelném namáhání (ú, % hmot.) a viskozita po 5 dnech (V_5).

P	D	V	N	T	t	T_4	t_4	ú	V_5
0	100	15 900	9	45	6	29	4	0,12	-
2	100	8 900	12	48	6	36	7	0,06	15 500
5	100	5 300	14	59	8	40	7	0,11	16 640
10	100	2 240	18	46	6	35	5	0,18	17 200
10	88		15	45	9	29	5	0,13	-

P ř í k l a d 3

Reaktivní epoxidová kompozice ze 140 g 23%ního roztoku dibutylftalátu v epoxidové pryskyřici o střední molekulové hmotnosti 506, 26 g aminoamidu o vodíkovém hmotnostním ekvivalentu 75 a 26 g kondenzátu ze 2 M monoethanolaminu a 2 M diizobutalketonu o aminovém čísle 280 mg KOH/g o viskozitě 37 mPa.s má po 15 minutách při 23 °C přírůstek teploty 9 °C a získaná hmota má po 28 dnech od odlití mez pevnosti v tahu 4 MPa, tažnost 72 % a povrchovou tvrdost 80 °Shore A.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Nízkoviskozní reaktivní epoxidová kompozice se sníženou viskozitou obsahující netoxické reaktivní rozpouštědlo, připravitelná homogenizací směsi 100 dílů hmotnostních epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 360 až 600, která může obsahovat až 25 % vnějšího nebo vnitřního plastifikátoru, 1 až 30 dílů hmotnostních kondenzátu alifatického C_3 až C_9 ketonu a monoethanolaminu o aminovém čísle 250 až 500 mg KOH/g a z alifatického aminického tvrdidla v množství 60 až 120 % teorie vztažené na obsah reaktivních skupin v epoxidové pryskyřici.