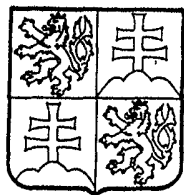


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 618

(21) PV 5967-88.F
(22) Přihlášeno 06 09 88

(40) Zveřejněno 12 02 90
(45) Vydáno 09 09 91

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 G 18/58

(75) Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ **ing.** CSc., ÚSTÍ NAD LABEM
KRUDENC LADISLAV **ing.**, LIBOUCHEC
ŠNIRCH JOSEF **ing.**,
RAJDL JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Urychlovač reakce epoxidových skupin rozpustě-
ný v tvrdidlech epoxidů

(57) Řešení se týká oboru epoxidových pryskyřic a jejich surovin. Řeší technický problém využití obtížného odpadu, který vzniká při nestandardních podmínkách kontinuální kondenzace acetonu s molárním přebytkem fenolu nebo tvoří při rafinaci diánu rafinační zbytek, jako urychlovače reakce epoxidových skupin vnášený do reakčního systému ve formě roztoku v alifatickém polyaminovém tvrdidle.

Vynález se týká použití směsi mono-, di- a trifenolů, která vzniká při nestandardních podmínkách kontinuální kondenzace acetonu s molárním přebytkem fenolu nebo tvoří při rafinaci dianu rafinační zbytek jako urychlovače reakce epoxid. skupin rozpuštěný v tvrdidlech epoxidů.

Pro úspěšné vytvrzení epoxidů alifatickými polyaminy se doporučuje minimální teplota 18 °C. Při nižších teplotách je nutno použít urychlovače tvrzení, přestože reakcí epoxidové skupiny s aminy vznikají sekundární hydroxylové skupiny, které také urychlují. Každé urychlení tvrzení je současně spojeno se zkrácením doby zpracovatelnosti. To je u některých aplikací přímo vyžadováno. Také při tvrzení adukty aminů či aminoamidy může nastat potřeba urychlit vytvrzování i při laboratorní teplotě. Obvykle to způsobuje vyšší molekulární hmotnost a nižší koncentrace primárních aminových skupin. Přílišné urychlení může ale vést až k nehomogenitě vytvrzené hmoty a většímu vnitřnímu napětí v ní.

Při kontinuální kondenzaci acetonu s fenolem za molárního poměru 1 : 6 až 10 a za katalytického účinku katexu má na průběh výroby vliv reakční teplota, molární poměr obou surovin, průtok reakční směsi reaktorem a stáří katalyzátoru. Kapalný produkt je termolabilní a citlivý na přítomnost kyslíku. Při zahajování výroby po technologických i netechnologických přerušeniích bývají první podíly tmavší a chemicky nejednotné s nižším podílem p,p'- izomeru dianu. Uvažuje se o přítomnosti asi 30 vedlejších látek, produktů vedlejších reakcí. Jedná se o izomery dianu, tříjaderný fenolický derivát BPX, izopropenylfenol a jeho dimer, monofunkční kodimer, izopropylfenol, kondenzační produkty krezolu s acetone, pryskyřičné fenolické polykondenzáty aj. Pokud se dián používá při výrobě epoxidových pryskyřic a elastomerů nebo polykarbonátů, je třeba tyto látky odstranit, protože zhoršují kvalitu vyrobených epoxidů i polykarbonátů. Dosud nejsou vypracovány analytické postupy ke zjištění plného složení kondenzátů a není ani znám mechanismus všech proběhlých reakcí. Úvodní kondenzát nemá vždy stejné složení. Obvykle se stává odpadem a ekologickým problémem.

Rafinace dianu je obvykle krystalizací dianu z různých rozpouštědlových systémů nebo krystalizací aduktu dian-fenol či vysokovakuovou destilací. V rafinačních zbytcích se koncentrují látky nežádoucí v dianu pro přípravu epoxidových pryskyřic, podle stávajícího stavu techniky nalézájí rafinační zbytky jen malé uplatnění jako surovina pro výrobu izopropenylfenolu. V převážné míře se likvidují spalováním, protože jiné efektivnější využití není známo. Kondenzace s epichlorhydrinem na epoxidové pryskyřice vede k obtížně reprodukovatelným a vysokoviskózním pryskyřičným tmavému zbarvení.

Nyní jsme zjistili, že diskutovaná směs fenolů o obsahu fenolických hydroxylových skupin 0,70 až 0,93, s výhodou 0,85 až 0,87 mol/100 g, odpadajících při nestandardních podmínkách kontinuální kondenzace acetonu s přebytkem fenolu nebo tvořících při rafinaci dianu rafinační zbytek se dobře rozpouští v alifatických polyaminech, jejich modifikacích a aduktech. To umožňuje použití směsi mono-, di- a trifenolů jako urychlovače reakce epoxidových skupin nejlépe vnášený do reakčního systému ve formě roztoku v alifatickém polyaminovém tvrdidle.

Přínosem použití podle vynálezu je efektivní využití obtížného technologického odpadu pro uživatelsky výhodné modifikace běžných epoxidových pryskyřic i kapalných epoxidových elastomerů. Směsi stejného či blízkého složení vznikají také při rafinaci dianu. Urychlení tvrdicí reakce dovoluje použít reaktivní epoxidové kompozice s rychlými tvrdidly i při teplotách nižších, než je 10 °C.

Diskutované směsi fenolů tvoří polotuhou až tuhou hmotu páchnoucí po fenolu, jejíž bod měknutí bývá 30 až 60 °C (metodou prsten-koule). Obsah fenolických látek bývá 90 až 99 % hmot. Obsahují asi 30 látek fenolického charakteru. Převažuje p,p'-izomer dianu

(asi 50 až 90 %), o,p'-a o,o'-izomery diánu (asi 1 až 15 %) a dále řada vedlejších produktů, např. kodimer, BPX, fenol, kresol, izopropylfenol, izopropenylfenol a jeho dimer. S výhodou se zpracovává jako tavenina rozpuštěná za míchání.

Ve 100 hmotnostních dílech alifatického polyamidu lze rozpustit až 150 dílů směsi. Vzhledem k menšímu množství tvrdidla oproti epoxidu je rozpuštění v polyamidu výhodnější. Uživatelé dávají přednost dvousložkovým systémům před třísložkovými pro menší pravděpodobnost chyb. Vnesením urychlovače do reaktivní epoxidové kompozice pomocí tvrdidla se zvýší vodíkový ekvivalent tvrdidla a tím se poměr hmotnosti tvrdidla a epoxidu posune k nejvýhodnějšímu poměru 1 : 1. Rozpuštění směsi fenolů je v alifatických polyaminech rychlejší než v epoxidech. Nejvhodnější rozsah je 25 až 100 dílů směsi fenolů na 100 dílů alifatického polyaminu. Rozpuštění je rychlejší při použití teploty 80 až 100 °C a za míchání.

Nová rychlá tvrdidla jsou obvykle žluté až hnědé kapaliny o viskozitě 20 až 2 000 mPa . s/25 °C. Mají menší toxikologické nebezpečí pro pracovníky ve výrobě i při použití než samotné polyaminy. Nevyplavují se vodou.

Jako vhodné alifatické polyamidy lze jmenovat dietylentiain, trietylentetramin, tetraetylenpentamin, dipropylenetriamin, trimetylhexametylendiamin, jejich adukty, např. s allylglycidyleterem a modifikáty, např. s diallyléterem bisfenolu A. Používají se v množství odpovídajícím 90 až 150 % teorie vůči obsahu epoxidových skupin. V případě použití esterů alfa, beta- nenasycených karboxylových kyselin, např. dibutylmaleát, je nutné množství aminu zvýšit o podíl odpovídající obsahu dvojných vazeb.

Používané epoxidové pryskyřice jsou obvykle dianového typu o střední molekulové hmotnosti 300 až 600 a mohou obsahovat i plniva, pigmenty a přísady regulující mechanické a technologické vlastnosti. Kapalně epoxidové elastomery mají střední molekulovou hmotnost 500 až 1 000. 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 1 500.

Reaktivními a nereaktivními rozpouštědly bývají alifatické epoxidové pryskyřice a glycidylestery, glycidylaminy, maleáty, akryláty, ftaláty, polyglykoly, xylen, styren, benzylalkohol a další.

V následujících příkladech jsou použity tři směsi fenolů tohoto pravděpodobného složení ve % hmot.:

směs	A	B	C
fenol	1	0,1	4
p,p'-dian	87	76	78
o,p'-dian	3	10	5
BPX	2	5	3
dimery izopropenylfenolu	6	6	7
součet izopropyl- a izopropenylfenolů	1	3	3
obsah fenolických skupin, mol/100 g	0,869	0,864	0,869

P ř í k l a d 1

Urychlující vliv byl sledován u reakce epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 397 s dipropylentriaminem při 23 °C. Do PVC kelímku bylo postupně naváženo 140 g pryskyřice, 12,9 % hmot. urychlující látky v 19 g (100 % teorie) dipropylen triaminu a hned po navážení byl obsah kelímku homogenizován mícháním na 5 cm vysoké dřevěné podložce. Teplota byla odečítána teploměrem s dělením po 1 °C. Přírůstek teploty za 10 minut, meze pevnosti v tahu (MPa) a tažnosti (%) po 28 dnech po odlití (T,t) uvádí tabulka:

látky	+ °C	T	t
-	5	45	4
trietanolamin	7	62	6
trikresol	10	67	5
bisfenol A čistý	13	70	6
směs fenolů A	14	71	7
kompozice B	8	50	4
kompozice F	7	55	4

Pravděpodobné složení kompozic ve hmot. % bylo: B = bisfenol A + 45 diallyléter bisfenolu A + 20 monoallyléteru bisfenolu A + 5 allylovaný monoallyléter bisfenolu A + 15 allylbisfenol A; F = 10 1-naftol + 60 1-naftylallyléter + 20 4-allyl-1-naftol + 10 2-allyl-1-naftol.

P ř í k l a d 2

V technickém diethylentriaminu byla rozpuštěna směs fenolů A a zjištěna jejich viskozita:

roztok	g DETA	g směsi A	mPa.s/25 °C
R1	100	30	34
R2	100	50	770
R3	100	100	1 690

Reaktivní kompozice ze 150 g kapalné epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 385 a roztok R v množství odpovídajícím 100 % teorie vůči obsahu epoxidových skupin měly následující zvýšení teploty za 5 minut při 23 °C a mez pevnosti v tahu T a tažnost t po 28 dnech po dolití:

roztok	g roztoku	+ °C	T	t
R1	21,3	4	65	8
R2	24,5	6	60	6
R3	32,7	9	42	5

P ř í k l a d 3

Modifikovaná epoxidová pryskyřice, složená ze 70 % hmot. epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 500, 15 % hmot. dibutylmaleátu a 15 % hmot. diizooktylfthalátu, byla tvrzena roztokem směsi fenolů B v diethylentriaminu při 23 °C. Následující tabulka uvádí složení při různých kompozic, nárůst teploty, mez pevnosti v tahu (MPa) a tažnost (%) po 28 dnech (T, t) a po namáhání suchým teplem 96 hodin při 125 °C (T₄, t₄):

komp	g prysk.	g DETA	g směsi	+ °C/min	T	t	T ₄	t ₄
A1	160	17,6	-	16/5	41	11	28	6
A2	152	16,7	8	17/3	43	10	22	4
A3	144	15,8	16	15/2	41	8	18	3

P ř í k l a d 4

Při reakci 120 g epoxidové pryskyřice obsahující 23 % hmot. dibutylftalátu a mající obsah epoxidových skupin 0,31 mol/100 g za teploty 23 °C se 44 g aduktu dietylenetriaminu s allylglycidyléterem o funkcionalitě 3,3 je vzrůst teploty 8 °C za 15 minut, mez pevnosti v tahu po 28 dnech je 7 MPa a tažnost 75 %. Když připravíme roztok 11 g směsi fenolů C ve 100 g aduktu a použijeme 48,8 g takto upraveného tvrdidla, zjistíme následující hodnoty: + 10 °C za 15 minut, 4 MPa a 88 %.

P ř í k l a d 5

Při reakci 150 g kapalného epoxidového elastomeru o obsahu epoxidových skupin 0,25 mol/100 g s 15 g trimethylhexametylendiaminu při 23 °C je nárůst teploty 7 °C za 15 minut. Pokud rozpustíme nejdříve 3,8 g směsi fenolů B v 15 g trimethylhexametylendiaminu a takto upravené tvrdidlo použijeme k reakci, bude nárůst teploty 9 °C za 15 minut.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Použití směsi mono-, di- a trifenolů o obsahu fenolických hydroxylových skupin 0,70 až 0,93, s výhodou 0,85 až 0,87 mol/100 g, vznikající při nestandardních podmínkách kontinuální kondenzace acetonu s molárním přebytkem fenolu nebo tvořící při rafinaci dianu rafinační zbytek, jako urychlovače reakce epoxidových skupin vnášený do reakčního systému ve formě roztoku v alifatickém polyaminovém tvrdidle.