



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 10 11 82
(21) [PV 7994-82]

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 15 08 86

230225
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/05
C 08 K 5/06
C 08 K 5/07
C 08 L 63/00

(75)
Autor vynálezu

MLEZIVA JOSEF prof. dr. ing. DrSc., ČERNÝ JAN ing., PARDUBICE,
KADLEČEK FRANTIŠEK, ÚSTÍ nad Labem

(54) Nereaktivní ředidla epoxidových pryskyřic

1

Podstatou vynálezu je použití nízkomolekulárních kondenzačních produktů cykloalifatických ketonů a/nebo alkoholů, obsahujících dva až tři cykly v molekule, pro ředění epoxidových pryskyřic. Pro ředění se použije 1 až 100 % hmot. těchto produktů vztaheno na epoxidovou pryskyřici. Zvláště výhodné je použití destilačních zbytků z katalytické oxidace cyklohexanu, oxidace cyklohexanolu nebo methylcyklohexanolů nebo katalytické hydrogenace fenolů.

Vynálezu může být použito při výrobě lepidel, konstrukčních a elektroizolačních materiálů, tmelů, nátěrových a lících hmot.

2

Předmětem vynálezu je použití nízkomolekulárních kondenzačních produktů cykloalifatických ketonů a/nebo alkoholů, obsahujících dva až tři cykly v molekule, jako nereaktivních ředidel epoxidových pryskyřic.

V současné době se pro ředění epoxidových pryskyřic používají reaktivní i nereaktivní ředidla (Lee H., Neville K.: Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Co., New York 1967; May C. A., Tanaka Y.: Epoxy Resins, M. Dekker Inc., New York 1973). Mezi reaktivními ředidly bývá ještě rozlišována skupina epoxidových reaktivních ředidel, která se vyznačuje tím, že se ředidla podílejí na vytvrzovacím procesu reakcí svých epoxidových skupin. Ostatní reaktivní neepoxidová ředidla představuje značně nestejnorodou skupinu sloučenin a vyznačují se tím, že během vytvrzování přecházejí v makromolekulární stav. Nereaktivní ředidla naproti tomu nemění svou chemickou strukturu během vytvrzování epoxidových pryskyřic a zůstávají v polymerní síti nezměněna se změkčujícím účinkem, nebo v případě, že mají za běžné teploty značnou těkavost, alespoň zčásti z vytvrzené pryskyřice vytěkají.

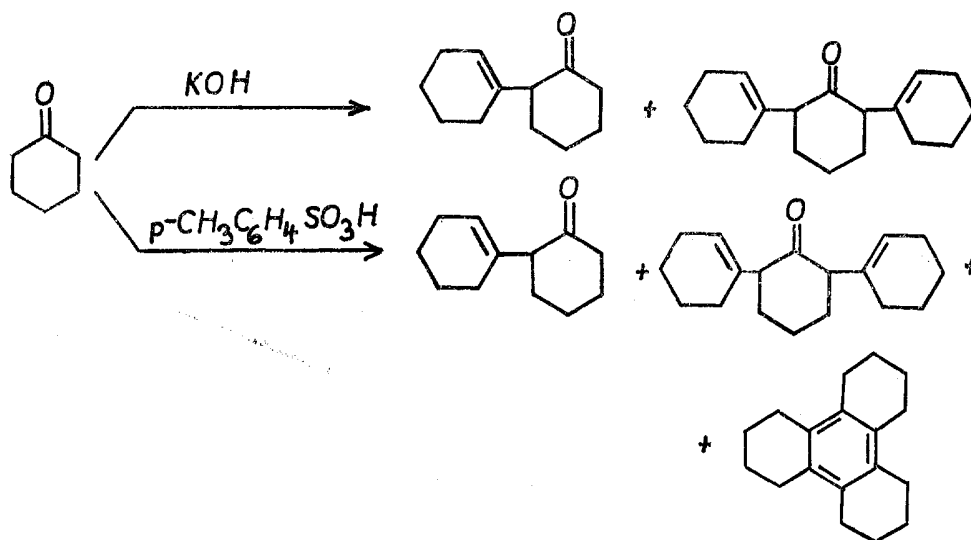
Jako nereaktivní ředidla slouží především běžná organická rozpouštědla jako xylén, toluén, kombinace xylenu s butanolem a styren, pokud není vhodně iniciována jeho polymerace. Používána jsou ředidla typu změkčovadel, i když s výjimkou dibutylftalátu, dibutylmaleinátu a bis(2-ethylhexyl)ftalátu nenašla širší použití v technologii epoxidů, poněvadž jsou často nesnášenlivá s vytvrzenou pryskyřicí. Větší význam má

použití kamenouhelných dehtů, trifenylofosfitu, oligomerů styrenu a fenolů s větším substituentem. Popsáno bylo použití různých esterů obsahujících fosfor, esterů polyalkylenglykolu, furfurylalkoholu, 4,4-dimethyl-5-hydroxymethylmetadioxanu, α -methyl-nafthalenu, chlorovaných difenylů, polymethoxyacetalů a dřevného dehtu.

Zjistili jsme, že jako nereaktivní ředidla epoxidových pryskyřic pro snížení viskozity, zlepšení odolnosti kyselinám a zásadám, zlevnění produktu a změkčení vytvrzených materiálů lze s výhodou použít nízkomolekulárních kondenzačních produktů cykloalifatických ketonů a/nebo alkoholů, obsahujících dva až tři cykly v molekule.

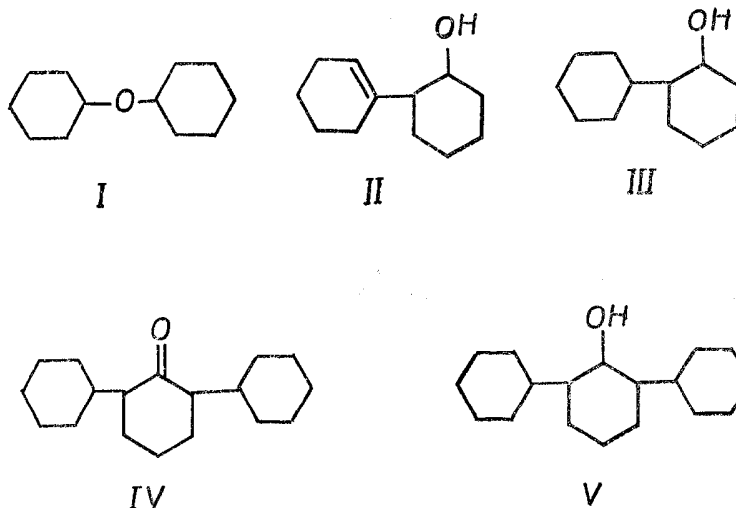
Výhoda tohoto postupu proti známému stavu spočívá v tom, že uvedené nízkomolekulární kondenzační produkty cykloalifatických ketonů a/nebo alkoholů jsou dobře mísitelné s epoxidovými pryskyřicemi v nevytvrzeném i vytvrzeném stavu, jsou za normální teploty prakticky netěkavé, hygienicky nezávadné, kyselými i alkalickými činidly nehydrolyzovatelné a působí jako účinná, málo migrující změkčovadla.

Jako uvedené nízkomolekulární kondenzační produkty cykloalifatických ketonů a alkoholů lze použít například produkty získané kysele nebo alkalicky katalyzovanou kondenzací cyklohexanonu a jeho methylderivátů. Cyklohexanon a substituované cyklohexanony podléhají hladce aldolové kondenzaci v alkalickém i kyselém prostředí (Preparativní reakce v organické chemii. Svazek V., Nakladatelství ČSAV, Praha 1960, s. 233):



Při katalytické hydrogenaci fenolů a katalytické dehydrogenaci cyklohexanolu a jeho methylderivátů vznikají vedlejší dvoujaderné produkty typu dicyklohexyletheru (I), o-cyklohexenylcyklohexanolu (II), o-cy-

klohexylcyklohexanolu (III) a trojjaderné sloučeniny typu o,o'-dicyklohexylhexanonu (IV) a o,o'-dicyklohexylcyklohexanolu (V):



Obdobné produkty vznikají také při katalytické oxidaci cyklohexanu a při oxidaci cyklohexanolu.

Tyto dvou- a trojjaderné sloučeniny lze použít izolované nebo ve směsích, tak, jak vznikají při uvedených reakcích. S výhodou lze použít destilační zbytky odpadající při průmyslové katalytické oxidaci cyklohexanu, oxidaci cyklohexanolu a methylcyklohexenolů, katalytické dehydrogenaci cyklohexanolu nebo methylcyklohexanolů nebo při katalytické hydrogenaci fenolů. Pro řadu použití nevádí ani znečištění fenolickými sloučeninami a uhlovodíky. Použít lze také obdobné produkty vznikající při kondenzaci cyklopentanonu, cykloheptanonu a cyklooktanonu.

Jako epoxidové pryskyřice pro tento vynález lze použít sloučeniny obsahující více než jednu glycidyletherovou, glycidylaminovou nebo glycidylesterovou skupinu v molekule i produkty epoxidace nenasyčených sloučenin obsahující více než jednu oxyranovou skupinu v molekule. Ředění uvedenými bi- a tricyklickými kondenzačními produkty cykloalifatických ketonů a alkoholů lze s úspěchem použít i pro pryskyřice ředěné nenasyčenými reaktivními monomery jako jsou styren, jeho alkyl- nebo halogenderiváty, estery kyseliny akrylové, methakrylové, maleinové, fumarové, vinylacetát, diallylftalát aj. Lze je použít také pro směsi epoxidových pryskyřic obsahujících více než jednu oxyranovou skupinu s monoepoxidovými sloučeninami jako jsou butyl-, fenyl-, kresyl-, lauryl-, allylglycidylether a podobně.

Ředidla podle vynálezu je možné také kombinovat se známými, v předu popisu uvedenými ředidly a změkčovadly.

Ředění epoxidových pryskyřic podle vynálezu lze uskutečnit také tak, že ředidlo se k pryskyřici přidá ve směsi se známým tvrdidlem.

Jako tvrdidla pro epoxidové pryskyřice ředěné podle vynálezu lze použít všechny

běžné typy polyaminových tvrdidel alifatických, cykloalifatických i aromatických, dále modifikované polyaminy jako alkoxylované a kyanethylované polyaminy, polyaminoamidy, Mannichovy báze připravené z fenolů, aldehydu a dialkylaminu nebo polyaminu i jejich směsi. Lze použít také katalyzátory kationtové i aniontové polymerace, tvrdidla polythiolová, anhydridy polykarboxylových kyselin, polykarboxylové kyseliny, pryskyřice fenol-, močovino-, melamino- a dikyandi-amidformaldehydové, pryskyřice furfurylalkoholové a pryskyřice polyesterové s volnými karboxylovými skupinami.

Epoxidové pryskyřice ředěné podle vynálezu lze dále běžně plnit a barvit. S výhodou je lze použít jako lepidel, licích pryskyřic, nátěrových hmot, tmelů, plastobetonů, elektroizolačních materiálů, vyztužených konstrukčních materiálů a podobně.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nikterak neomezuje.

Příklad 1

77 hmot. dílů epoxidové pryskyřice připravené alkalickou kondenzací dianu a epichlorhydrinu o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 299 g. mol^{-1} se za tepla smísí s 23 hmot. díly cyklohexenylcyklohexanonu. Vznikne čirý, nažloutlý roztok o viskozitě $470 \text{ Pa. s/20}^\circ\text{C}$. Obdobný roztok s použitím dioktylftalátu má viskozitu $250 \text{ Pa. s/20}^\circ\text{C}$, s uhlovodíkovým extendrem Epoxanol 3 firmy Neville Cindu Chemie BV. má viskozitu $308 \text{ Pa. s/30}^\circ\text{C}$. Vytvrzení se provede přidáním 7 hmot. dílů diethylentriaminu. Vytvrzený produkt je čirý, kdežto vzorek s dioktylftalátem je po vytvrzení zakalený. Vlastnosti produktu ředěného cyklohexenylcyklohexanonem:

mez pevnosti v ohybu	60,0 MPa
mez pevnosti v tahu	40,9 MPa
tvarová stálost podle Martense	45 °C

Vytvrzený vzorek odolává beze změny uložení v 10% kyselině sírové po dobu 6 měsíců.

Příklad 2

K epoxidové pryskyřici připravené alkalickou kondenzací dianu s epichlorhydrinem o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 190 g.mol⁻¹ se přidá cyklohexenylcyklohexanon. Při obsahu 15 % hmot. cyklohexenylcyklohexanonu se získá čirý produkt o viskozitě 8,86 Pa.s/20 °C, při obsahu 30 % hmot. pak 3,18 Pa.s/20 °C. Ve srovnání s tím použitím 15 % hmot. dioktylfthalátu poskytne viskozitu 6,81 Pa.s/20 °C. Po vytvrzení teoretickým množstvím diethylentriaminu jsou vzorky s cyklohexenylcyklohexanonem čiré, kdežto s dioktylfthalátem bíle zakalené.

Vzorek s cyklohexenylcyklohexanonem odolává beze změny 24 hodin varu v 10% kyselině sírové.

Příklad 3

Epoxidová pryskyřice podle příkladu 2 byla zředěna 15 % hmot. dicyklohexyletheru na slabě žlutý, transparentní roztok o viskozitě 7,2 Pa.s/20 °C. Po vytvrzení teoretickým množstvím ftalanhydridu byl získán čirý, tvrdý produkt s mezí pevnosti v ohybu 82 MPa.

Příklad 4

Epoxidová pryskyřice podle příkladu 2 byla zředěna 15 % hmot. destilačního zbytku z výroby cyklohexanonu dehydrogenací cyklohexanolu, obsahujícího dicyklohexylether, cyklohexenylcyklohexanon, cyklohexenylcyklohexanol, hydrokumen a tricyklické látky o viskozitě 15 Pa.s/20 °C. Byl získán čirý roztok o viskozitě 16,5 Pa.s. Po vytvrzení teoretickým množstvím triethylentetraminu byl získán čirý, tvrdý produkt.

Příklad 5

67 hmot. dílů epoxidové pryskyřice podle příkladu 1 se smísí s 20 hmot. díly styrenu a 10 hmot. díly zbytku získaného při rekti-

fikaci produktů oxidace cyklohexanu a dehydrogenace cyklohexanolu. Tento zbytek je viskózní kapalina hnědé barvy a má tyto charakteristiky: číslo kyselosti 0,6 mg KOH/g, číslo hydroxylové 106 mg KOH/g, číslo jodové 182 mg I₂/g, číslo zmýdelnění 20,1 mg KOH/g. Získá se čirý roztok o viskozitě 0,8 Pa.s/20 °C. Vzorek se vytvrdí přidávkou 1 hmot. dílu terc.butylhydroperoxidu, 0,2 hmot. dílu acetylacetonátu měďnatého a 5,5 hmot. dílů diethylentriaminu. Vytvrzený produkt má

mez pevnosti v ohybu	55 MPa
mez pevnosti v tahu	42 MPa
rázovou houževnatost	1 J.cm ⁻²
tvarovou stálost podle Martense	53 °C

Příklad 6

50 g epoxidové pryskyřice s epoxidovým hmotnostním ekvivalentem 480 g.mol⁻¹, 10 gramů cyklohexenylcyklohexanonu, 20 g xylenu a 20 g butanolu se rozpustí na homogenní roztok. Pro vytvrzení se použije roztok 20 g aminoamidové pryskyřice připravené z dimerních mastných kyselin a nadbytku diethylentriaminu o aminovém čísle 230 mg KOH/g ve 20 g xylenu. Lak připravený smísením obou roztoků se nanese na skleněnou podložku. Zasychání do stadia A 0,5 hodiny, B 1 5 hodin, B 5 18 hodin. Vzhled nátěru je slitý, lesklý. Tvrdost kyvadlovým přístrojem 45 %, přilnavost mřížkou A₁. Nátěr odolává působení 10 % NaOH i 8 % CH₃COOH po dobu 24 h/20 °C.

Příklad 7

700 g epoxidové pryskyřice podle příkladu 2, 100 g destilačního zbytku z výroby cyklohexanonu podle příkladu 4 a 200 g di-butylmaleinátu se smísí na homogenní čirý roztok o viskozitě 3,1 Pa.s/20 °C. K vytvrzení se použije 90 g diethylentriaminu. Získá se čirý produkt, který má tyto hodnoty:

mez pevnosti v ohybu	52 MPa
mez pevnosti v tahu	48 MPa
rázovou houževnatost	3 J.cm ⁻²
tvarovou stálost dle Martense	48 °C

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Použití nízkomolekulárních kondenzačních produktů cykloalifatických ketonů a/nebo alkoholů, obsahujících dva až tři cykly v

molekule, jako nereaktivních ředidel epoxidových pryskyřic.