

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 955

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4

C 08 L 63/00

(21) PV 7757-87.X

(22) Přihlášeno 29 10 87

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 04 09 90

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JIRÍ ing. CSc., OSTÍ NAD LABEM,
KRUDENC LADISLAV ing., LIBOUCHEC

(54)

Urychlující plastifikátor reakce alifatických
aminů s epoxidy

(57) Řešením je urychlující plastifikátor reakce alifatických aminů i jejich aduktů a modifikátů s epoxidy při současném výrazném snížení viskozity a plastifikaci vytvrzených hmot urychlujícím plastifikátorem připraveným reakcí 1 molu bisfenolu A, 0,5 až 4 moly fenol.sloučeniny, 2 až 6 molů allylchloridu a 2,5 až 7 molů NaOH nebo KOH.

Vynález se týká urychlujícího plastifikátoru reakce alifatických aminů s epoxidy nebo kapalnými epoxidovými elastomery roztokem bisfenolu A a fenolických sloučenin v allylderivátech bisfenolu A a fenolických sloučenin za současného plastifikujícího a ředícího 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 reakci 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 nebo voda. Obvykle ale mají příliš nízké teploty varu a nelze je tudíž použít ve větším množství nebo mají vyšší molekulovou 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 snášitelný 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 hydrolyzou bisglycidyléteru bisfenolu A v alkalickém prostředí. Ze všech fenolů se největší pozornosti dostalo m-kresolu, který má ale nepříjemný zápach a vyplavuje se vodou. V tom jsou lepší alkylfenoly, mají ale 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 pyrolidinové komplexy s kovy, amidy, imidy, nitrily, kyselina mléčná, hydroxyalkylované polyaminy, sulfamidy, sulfokyseliny, soli kyseliny thiokyanaté, aminopropylderiváty polyoxialkylenpolyaminů, kondenzáty anilinu s formaldehydem, sultony, deriváty tetrahydrothiadiazinu nebo tetrahydrothiadiazin-2-thionu, aryl dimethylmočoviny, thiomochovina, piperazin, thiofosforečnany, fenolformaldehydové kondenzáty, tris-/dimethylaminometyl/-fenol, trifenyfosfit aj.

Nyní bylo zjištěno, že řada výše uvedených potíží s urychlením tvrzení epoxidových pryskyřic nebo kapalných epoxidových elastomerů alifatickými polyaminy při současném výrazném snížení viskozity a mírné plastifikaci se vyřeší užitím nízkoviskozních aromatických modifikátorů připravitelných reakcí

1 molu bisfenolu A,

0,5 až 4 molů fenolické sloučeniny,

2 až 6 molů allylchloridu a

2,5 až 7 molů NaOH či KOH

ve 100 dílech výše uvedených modifikátorů v množství 0,5 až 35 dílů na 100 dílů epoxidu.

Hlavním přínosem je současný efekt ředící, plastifikující a urychlující. Nízká viskozita je zejména potřebná pro práci při nižších teplotách a pro případné plnění systému.

Jako bisfenoly se hlavně užívá bisfenol A, ale může se použít i bisfenol F apod.

Nové urychlující plastifikátory jsou obvykle žluté až hnědé kapaliny o viskozitě 15 až 60 mPa.s/25 °C, nezapáchají, bisfenoly z nich nevypadávají, mají výrazně nižší toxikologické nebezpečí pro pracovníky a snižují velmi účinně viskozitu použité epoxidové pryskyřice nebo kapalného epoxidového elastomeru. Mírně zvyšují odolnost termo-oxidacímu stárnutí. Lze je použít i pro modifikované epoxidové pryskyřice.

Alifatické polyaminy jsou diethylentriamin, dipropylentriamin, triethylentetramin, tetraethylpentamin, trimethylhexametylendiamin, pentametylendiamin, jejich adukty i směsi modifikace. Urychlení i plastifikace byly zjištěny i u jiných polyaminů např. u izofofordiaminu.

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 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.

Může se vycházet i ze směsi 2 či více bisfenolů nebo fenolických sloučenin.

Pro rozpouštění bisfenolu A v allyl-derivátech je výhodné použít teplý destilační zbytek při jejich výrobě. Polyaminy se obvykle používají v množství 90 až 160 % teorie vztažené na obsah epoxidových skupin.

Příklad 1

Používalo bylo 6 typů urychlujících plastifikátorů, které byly získány reakcí molů

						viskozita mPa.s/25 °C
1 bisfenol A + 2 fenol	+ 5 allylchlorid	+ 4,5 KOH typ A				37
1 " 3 "	6 "	5,0 B				21
1 " 2 butylfenol	5 "	4,0 C				39
1 " 2 kresol	5 "	4,5 D				29
1 " 1 resorcin	5 "	4,5 E				1827
1 " 2 chlorfenol	5 "	4,5 F				27

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, 2,8 g testované látky a 19 g (100 % teorie) dipropylentriaminu. Ihned po navážení byla směs homogenizována mícháním na 5 cm vysoké dřevěné podložce. Teplota byla odečítána teploměrem s dělením po 1 °C. Přírůstek teploty za 15 minut, meze pevnosti v tahu (MPa) a tažnosti (%) po 28 dnech po odlití (T, t) a po 96 hodinách při 125 °C (T_4 , t_4) a úbytek hmotnosti ú (hmot. %) po namáhání suchým teplem uvádí tabulka:

typ	+ °C	T	t	T_4	t_4	ú
A	10	71	6,5	33	2	0,14
B	11	49	4,1	29	3	0,06
C	9,5	57	5,5	35	2,5	0,17
D	15	77	7	16	2,5	0,26
E	21	61	5	20	3	0,25
F	13	40	4	18	2,5	0,19
bez	8	35	3	28	2,7	0,31

Příklad 2

Vliv množství urychlovače typu A byl zjišťován u modifikací epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 392. Tvrdivlem byl dietylenetriamin v množství odpovídajícím 100 % teorie vůči obsahu epoxidových skupin v provedení jako v příkladu 1. V posledním řádku je uvedeno použití 160 % teorie tvrdidla:

typ A,	% hmot.	+ °C/15 min	T	t	T ₄	t ₄	úbytek	viskozita komp. mPa.s/25 °C
0		8	35	3	28	2,7	0,31	13400
2		10	71	6,5	33	2	0,14	10500
5		11	43	4	42	3,5	0,35	5560
20		17	65	7	61	5	1,27	1140
5		11	41	8	40	4	0,41	

Příklad 3

Homogenizací 160 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 588 a 40 g urychlovače typu A se získá kompozice o viskozitě 37 Pa.s/25 °C. Při vytvrzování 165 g kompozice pomocí 9,8 g dietylenetriaminu bylo zjištěno zvýšení teploty 18 °C za 15 minut, mez pevnosti v tahu 57 MPa a tažnost 6,1 %. Po namáhání suchým teplem (4 dny, 125 °C) byla pevnost 41 MPa, tažnost 3,5 % a hmotnostní úbytek 1,83 %.

Příklad 4

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

g urychlovače	+ °C/10'	T (MPa)	t (%)
0	7	3,0	60
2,8	10	3,2	64

Příklad 5

Kompozice Z (150 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 385 + 16,4 g dietylenetriaminu), Z1 (22,5 g urychlovače typu A + 127,5 g stejné pryskyřice, + 13,5 g dietylenetriaminu), Z2 (22,5 g urychlovače typu E + 127,5 g stejné pryskyřice + 13,5 g dietylenetriaminu) a Z3 (10 g urychlovače typu B + 12,5 g urychlovače typu F + 127,5 g stejné pryskyřice + 13,5 g dietylenetriaminu) byly připraveny ze surovin vytemperovaných na 12 °C a po 5 minutách míchání při teplotě 23 °C byly vloženy do prostorů s teplotou 3, 10 a 23 °C.

Zjištěné doby gelace v minutách uvádí tabulka:

	°C	23	10	3
Z		24	240	více než 8 hodin
Z 1		19	195	360
Z 2		9	85	190
Z 3		15	170	230

Příklad 6

Postupem popsaným v příkladu 1 byl porovnán urychlující účinek typu A s jeho obohacením o 2 % hmot. bisfenolu A. Zatímco samotný typ A má zvýšení teploty za 15 minut 10 °C, obohacený má 13 °C. Mechanické vlastnosti jsou stejné.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Urychlující plastifikátor reakce alifatických polyaminů s epoxidovými pryskyřicemi o střední molekulové hmotnosti 300 až 600 a s kapalnými epoxidovými elastomery o střední molekulové hmotnosti 500 až 1000, který současně snižuje výrazně viskozitu a mírně plastifikuje vytvrzenou hmotu připravený reakcí

1 molu bisfenolu A,

0,5 až 4 molů fenolické sloučeniny,

2 až 6 molů allylchloridu a

2,5 až 7 molů NaOH nebo KOH.