



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

[22] Přihlášeno 29.09.80

[21] {PV 6583-80}

[40] Zveřejněno 31 07 81

[45] Vydáno

212038

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³

C 08 L 63/00,

C 09 K 3/28

[75]

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

[54] Tvrditelná kompozice

Předmětem vynálezu je tvrditelná kompozice na bázi bromepoxidových pryskyřic a akrylátů.

V posledních letech nabývá důležitosti používání nehořlavých hmot a hmot samozhášivých. Pro vynikající parametry se k výrobě takových hmot používají často i bromepoxidové pryskyřice. Bromepoxidové pryskyřice jsou většinou v pevném skupenství, což umožňuje pouze zpracování za tepla, nebo ve formě roztoků v těkavých rozpouštědlech. Řada zpracovatelských odvětví však požaduje hmoty zpracovatelné při teplotách 10 až 30 °C, které neobsahují těkavé látky. Tyto požadavky zčásti splňují některé modifikace bromepoxidových pryskyřic reaktivními ředidly na bázi alifatických epoxidových pryskyřic nebo glycidylesterů. Takové modifikace však mají některé závažné nedostatky. Nejzávažnější je značná toxicita alifatických epoxidových pryskyřic a glycidylesterů, projevující se zejména úpornými ekzémy, přičemž je vážné podezření, že uvedená reaktivní ředidla jsou též účinnými mutageny. Další obtíže vycházejí z poměrně malé reaktivity epoxidových skupin vázaných v alifatickém řetězci, což působí při používání známých tvrdidel mnohé obtíže v procesu dotvrzování, které je pomalé a neúplné. Konečný samotný ředicí efekt

zmíněných reaktivních ředidel není nijak velký, takže výsledné kompozice mají značně vysoké viskozity. V současné době nejsou známy žádné kompozice na bázi bromepoxidů, které by uvedené nedostatky postrádaly.

Nyní bylo nalezeno, že kompozice sestávají ze 40 až 90 hm. dílů bromepoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 490 až 1860, obsahu 18 až 52 % hmot. bromu, střední funkčnosti 1,8 až 2,0, obsahu epoxidových skupin 0,1 až 0,4 mol/100 g a 10 až 60 hmotnostních dílů esterů kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 98 až 1000 a střední funkčnosti 1 až 3, většinou výše uvedených nedostatků známého stavu techniky postrádá. Kompozice podle vynálezu mají viskozity obvykle do 100 000 mPa.s/25 °C, jsou jen velmi málo toxické a neohrožují zdraví lidí. Vzhledem k tomu, že akryláty jsou vůči známým typům aminových tvrdidel srovnatelně reaktivní nebo i reaktivnější než samotné bromepoxidové pryskyřice, nevznikají žádné problémy spočívající v neukončeném vytvrzení. Kompozice podle vynálezu mají po vytvrzení polyaminy parametry odpovídající samotným bromepoxidovým pryskyřicím, tvrzeným za stejných podmínek. Vhodnou volbou používaných akrylátů lze však výhodně ovlivnit

i některé mechanické parametry vytvrzených hmot, zejména tvrdost, pevnost v tahu, rázovou pevnost, tažnost atd. Použitím polyfunkčních akrylátů se dosáhne zřetelného zahuštění sítě, takže vytvrzené hmoty mají lepší tepelnou stabilitu.

Pro kompozici podle vynálezu se používají bromepoxidové pryskyřice připravené z epichlorhydrinu nebo metylepichlorhydrinu a di- nebo polyfenolů obsahujících brom, zejména dibromdianu, tribromdianu, tetrabromdianu nebo jejich směsí, dále oktabromdihydroxydifenyl, tetrabromdihydroxydifenyl, bromované novolakové pryskyřice a podobně. Rovněž se používají bromepoxidové pryskyřice, připravené polyadici di- nebo polyepoxidů s bromovanými polyfenoly, jako například adukty získané reakcí dvou molů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu s jedním molem tetrabromdianu. Dále lze kompozice podle vynálezu připravit s bromepoxidových pryskyřic získaných polyadici bromepoxidů s dikarboxylovými kyselinami nebo di-fenoly. Z akrylátů se pro kompozici podle vynálezu používají zejména estery kyseliny akrylové s jednomocnými alkoholy v řetězci nejméně tři atomy uhlíku a nejvíce deset atomů uhlíku. V některých případech lze použít i estery kyseliny akrylové s cyklickými alkoholy, benzylalkoholem a podobně. Místo esterů kyseliny akrylové s jednomocnými alkoholy, nebo i v jejich kombinaci se používají akryláty polyalkoholů a to zejména etylenglykolu a polyethylenglykolů, propylenglykolu a propylenglykolů butandiolu, pentandiolu, hexandiolu, dekandiolu, nízkomolekulárních hydroxylových polyesterů o střední molekulové hmotě nejvýše 800, glycerinu, hexantriolu, trimetyloletanu, trimetylolpropanu, pentaerytritolu, dimetylolbenzenu, dimetyloletoluenu a podobně. V některých případech je vhodné do kompozice přidávat i adukty získané reakcí mono-nebo polyepoxidů (případně obsahujících brom) s kyselinou akrylovou, při molárním poměru epoxidových skupin ke karboxylovým 1 až 5 : 1. Podle potřeby se kompozice podle vynálezu stabilizují proti průběhu nežádoucích polymeračních reakcí známými stabilizátory jako je hydrochinon, naftochinon, fenylfenol, dihydroxynaftalen, metylenová modř, chloranil, měďnaté soli a podobně. Množství stabilizátorů obvykle nepřevyšuje 0,5 g na 100 g kompozice. Vytvrzování kompozice podle vynálezu se provádí známými polyaminickými tvrdidly jejichž disociační konstanta je vyšší než 10^{-6} .

Příklad 1

Reakcí 544 g (1 mol) tetrabromdianu s 1311 g (2 moly) bis-(glycidyléteru) tetrabromdianu se připraví adukt o střední molekulové hmotnosti 1855, bodu měknutí 102,5 °C, obsahu bromu 51,2 % hmot. a obsahu epoxidových skupin 0,107 mol/100 g.

400 g tohoto aduktu se roztaví a mísí se 100 g n-amyakrylátu a 500 g diakrylátu etylenglykolu. Homogenní kompozice se ochladí a stabilizuje přídavkem 0,3 % hmot. naftochinonu nebo hydrochinonu. Kapalná kompozice má viskozitu 35 450 mPa.s/25 °C, obsahuje 0,042 mol/100 g epoxidových skupin, 20,5 % hmot. bromu a 1,006 mol/100 g akrylových skupin.

Příklad 2

900 g bis-(glycidyléteru) dibromdianu o střední molekulové hmotnosti 498, obsahu bromu 31,9 % hmot. a 0,399 mol/100 g epoxidových skupin, se mísí se 100 g izobutylakrylátu. Homogenní kompozice má viskozitu 69 720 mPa.s/25 °C, obsahuje 0,359 mol/100 g epoxidových skupin, 28,7 % hmot. bromu a 0,089 mol/100 g akrylových skupin.

Příklad 3

Reakcí 656 g (1 mol) bis-(glycidyléteru) tetrabromdianu s 29,2 g kyseliny adipové (0,2 mol) se připraví adukt A o střední molekulové hmotnosti 975, obsahu epoxidových skupin 0,205 mol/100 g a 46,6 % hmot. bromu.

Adukt B se připraví reakcí 380 g (1 mol) nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s 36 g (0,5 mol) kyseliny akrylové. Adukt B obsahuje 0,221 mol/100 g epoxidových skupin a 0,222 mol/100 g akrylových skupin.

500 g aduktu A se v tavenině mísí s 300 g aduktu B a 200 g n-oktylakrylátu a kompozice se stabilizuje 0,45 % naftochinonu. Kompozice má viskozitu 36 420 mPas./25 °C, obsahuje 23,1 % hmot. bromu, 0,169 mol/100 g epoxidových skupin a 0,118 mol/100 g akrylových skupin.

Příklad 4

500 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi tetrabromdianu, obsahující 48,1 % hmot. bromu a 0,303 mol/100 g epoxidových skupin, se mísí s 500 g diakrylátu polyethylenglykolu o střední molekulové hmotnosti 962. Homogenní kompozice má viskozitu 52 456 mPa.s/25 °C, obsah bromu 24,1 % hmot., 0,152 mol/100 g epoxidových skupin a 0,104 mol/100 g akrylových skupin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Tvrditelná kompozice na bázi bromepoxidové pryskyřice, vyznačená tím, že obsahuje 40 až 90 hmotnostních dílů bromepoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 490 až 1860, obsahu 18 až 52 % hmot. bromu, střední funkčnosti 1,8 až 2,0 a obsa-

hu epoxidových skupin 0,1 až 0,4 mol/100 g a 10 až 60 hmotnostních dílů esteru nebo směsi esterů kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 98 až 1000 a střední funkčnosti 1 až 3.