

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 536

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 63/00

(21) PV 7748-87.W

(22) Přihlášeno 29 10 87

(40) Zveřejněno 11 04 89

(45) Vydáno 13 07 90

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., Ústí nad Labem

(54)

Aminoamidové tvrdidlo epoxidů

(57) Řešením je nový typ aminoamidového tvrdidla epoxidů se zvýšenou reakční rychlostí tvrzení složeného z 1 až 30 hmot. % urychlujícího plastifikátoru sestávajícího hmotnostně z 1 až 35 dílů 1-naftolu, 30 až 95 dílů 1-naftylallyléteru, 2 až 30 dílů 4-allyl-1-naftolu a 1 až 20 dílů 2-allyl-1-naftolu v 70 až 99 hmot. % polyaminoamidu o aminovém čísle 100 až 500 mg KOH/g. Aminoamidové tvrdidlo podle řešení je vhodné zejména pro epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 300 až 600.

CS 266 536 B1

Vynález se týká aminoamidového tvrdidla epoxidů a to modifikace polyaminoamidů vedoucí ke zlepšení zpracovatelnosti s epoxidovými pryskyřicemi, ke zvýšení rychlosti vytvrzování a tepelné odolnosti.

Polyaminoamidy se obvykle připravují z dimerovaných nenasycených mastných kyselin a polyalkylenpolyaminů. Podle použitých reakčních podmínek obsahují rozdílný podíl primárních a sekundárních aminových skupin. Také obsahují proměnlivé množství amidových skupin, které jsou z hlediska tvrzení za laboratorních teplot nereaktivní. Přítomno bývá i malé množství imidazolinových skupin. Podle zvoleného molárního poměru lze získat buď nereaktivní termoplastické polyaminoamidy o střední molekulové hmotnosti 2 000 až 15 000 nebo reaktivní polyaminoamidy s aminovým číslem vyšším než 80 mg KOH/g.

Vlivem svého pryskyřičného charakteru mají polyaminoamidy při pokojové teplotě relativně vysoké viskozity až 500 Pa.s/25 °C. To znesnadňuje jejich zpracování a omezuje rozsah použití. Naproti tomu díky své nižší tenzi par, obtížné těkavosti a nižší toxicitě oproti běžným polyaminům při styku s pokožkou se staly poměrně oblíbenými tvrdidly. Z hlediska zpracovatelnosti je předností delší doba zpracovatelnosti po smíchání s epoxidem, jen mírné zahřátí při exotermu nižší vnitřní pnutí i smrštění. V mnoha případech jako je teplota prostředí pod 20 °C nebo technologická potřeba rychlého dosažení gelace vyvstává problém citlivého ovlivňování tvrdicí reakce přidávkou látky, která z tvrdidla nevytěkává a mechanické vlastnosti i tepelnou odolnost nesnižuje. I když se běžně pracuje při laboratorní teplotě, někdy je při potřebě nižší viskozity formulace nebo větší rychlosti tvrzení nutné pracovat při teplotách 50 až 70 °C, což zvyšuje energetickou náročnost.

Snížení viskozity je také možné delším zahříváním na 300 °C za vzniku dalších imidazolinových skupin. Teplota je ale příliš vysoká, uplatňují se další vedlejší reakce. I aminolýza přináší snížení viskozity, ale zhoršuje se flexibilizační účinek. Použití vyššího přebytku polyaminů k dimerním mastným kyselinám vede ke snížení flexibilizačního účinku. Také je možné snížit viskozitu aminoamidů přidáním plastifikátorů jako je dibutylftalát. Tyto systémy ale mají omezenou skladovatelnost, neboť dochází k přeamidaci esterových skupin.

Nedávno bylo zjištěno, že snížení viskozity aminoamidů bez zvýšení hustoty sesítlění při vytvrzování epoxidů a se zvýšenou skladovatelností lze dosáhnout přidávkou allyléterovaných bisfenolů.

Reakční rychlost vytvrzování závisí kromě jiného i na koncentraci reaktivních skupin v kompozici. Přídavek plastifikátorů jako jsou diallyléter bisfenolu A nebo diizoktylftalát snižuje objemovou koncentraci skupin a tím i rychlost tvrzení.

Nyní jsme zjistili, že rozpuštěním 1 až 30 hmot. % urychlujícího plastifikátoru sestávajícího hmotnostně z 1 až 35 dílů 1-naftolu, 30 až 95 dílů 1-naftylallyléteru, 2 až 30 dílů 4-allyl-1-naftolu a 1 až 20 dílů 2-allyl-1-naftolu v 70 až 99 hmot. % polyaminoamidu o aminovém čísle 100 až 500 mg KOH/g se získá aminoamidové tvrdidlo epoxidů se zvýšenou reakční schopností tvrzení, tepelnou odolností a zpracovatelností.

Urychlující plastifikátory se připravují smícháním jednotlivých složek (někdy je nutno použít zvýšené teploty, např. 70 °C) nebo jako produkty vhodně vedené reakce allylchloridu s naftolem. Někdy je vhodné pro lepší zpracovatelnost přidat k urychlovači inertní plastifikátor nebo ředidlo. Nové urychlující plastifikátory jsou obvykle tmavočervené čiré kapaliny bez výraznějšího zápachu o viskozitě 15 až 50 mPa.s/25 °C. Vzhledem k vyšší průměrné molekulové hmotnosti se mohou používat ve větším množství než dosud užívané urychlovače. Mají výrazně nižší toxikologické nebezpečí pro pracovníky, nevyplavují se vodou a snižují viskozitu použitého aminoamidu. Jejich účinnost je srovnatelná s m-kresolem. Navíc zvyšují odolnost suchému teplu. S použitým množstvím roste urychlení i plastifikace. Lze je použít i pro modifikované epoxidové pryskyřice. Při modifikování estery nenasycených organických kyselin, jejíž dvojnásobné vazby reagují adičně s alifatickými polyaminy, je nutné o odpovídající dávku zvýšit množství alifatických polyaminů i aminoamidů.

Předností úpravy aminoamidů je zvýšení reakční rychlosti vytvrzování a odolnosti suchému teplu. Zlepšuje se zpracovatelnost a zvyšuje plnitelnost. Urychlení vytvrzování dovoluje pracovat i při teplotách 0 až 15 °C.

Používané aminoamidy mají obvykle aminové číslo 100 až 500 mg KOH/g. Při tvrzení epoxidů se obvykle používá 70 až 450 g na jeden epoxidový hmotnostní ekvivalent dle výchozích surovin a záměrů použití. Maximální mez pevnosti v tahu bývá při použití 80 až 180 hmotnostních dílů, tažnost roste s použitím vyššího podílu aminoamidu.

P ř í k l a d 1

Aminoamid z dimerní mastné kyseliny (číslo kyselosti 186 mg KOH/g a dipropylentriaminu připravený známou přímou kondenzací při výchozím molárním poměru 1 ku 3,67 měl viskozitu 2 370 mPa.s/25 °C a aminové číslo 402 mg KOH/g. K modifikaci byl použit urychlující plastifikátor sestávající hmotnostně z 10 dílů 1-naftolu, 60 dílů 1-naftylallyléteru, 20 dílů 4-allyl-1-naftolu, a 10 dílů 2-allyl-1-naftolu, který měl viskozitu 25 mPa.s/25 °C. Homogenizací 84 g aminoamidu s 16 g urychlujícího plastifikátoru se získá hnědá kapalina o viskozitě 2 900 mPa.s/25 °C. Kompozice A vzniklá homogenizací 90 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 388 a 69 g modifikovaného aminoamidu byla porovnána s kompozicí B, která místo nového urychlujícího plastifikátoru obsahovala stejné množství dibutylftalátu. Obě složky byly naváženy do PVC kelímku. Hned po navážení byla směs homogenizována mícháním na 5 cm vysoké dřevěné podložce. Teplota byla odečítána teploměrem s dělením po 1 °C. Přírůstek teploty po 10 minutách je uveden v tabulce spolu s mezí pevnosti v tahu a tažností po 28 dnech od odlití a po 4 dnech působení suchého tepla 125 °C.

T a b u l k a

Vlastnost	Kompozice	A	B
vzrůst teploty, °C za 10 minut		11	5
doba gelace ve formách, minut		108	138
mez pevnosti v tahu, MPa		45	40
tažnost, %		7	5
povrchová tvrdost, °Shore A		89	95
tah po tepelném namáhání, MPa		46	39
tažnost po tepelném namáhání, %		5	3
úbytek hmoty po tepelném namáhání, hmot. %		1,7	2,15

P ř í k l a d 2

Aminoamid připravený jako v příkladu 1, ale za molárního poměru 1:2,13 má aminové číslo 156 mg KOH/h a viskozitu 315 Pa.s/25 °C. Homogenizací 72 g aminoamidu s 28 g urychlujícího plastifikátoru o složení hmotnostně 1 díl 1-naftolu, 89 dílů 1-naftylallyléteru, 6 dílů 4-allyl-1-naftolu a 4 díly 2-allyl-1-naftolu se získá hnědá kapalina o viskozitě 84 Pa.s/25 °C. Dibutylftalát v tomto případě nelze použít, protože se vytvoří dvě kapalně fáze. Kompozice C sestávající ze 60 g epoxidové pryskyřice z příkladu 1 a 46 g modifikovaného aminoamidu a kompozice D sestávající ze 60 g stejné epoxidové pryskyřice a 60 g modifikovaného aminoamidu byly vyhodnoceny jako kompozice v příkladu 1.

Vlastnost	Kompozice	C	D
vzrůst teploty, °C za 10 minut		5	5
mez pevnosti v tahu, MPa		7	9
tažnost, %		38	6
mez pevnosti v tahu po tepelném namáhání MPa		6	6

tažnost po tepelném namáhání, %	23	2
úbytek hmoty po tepelném namáhání, hmot. %	1,05	1,78

P ř í k l a d 3

Urychlující vliv byl sledován u 100 g reakce epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 406 s 90, 94,5 a 99 g modifikovaného aminoamidu urychlujícím plastifikátorem o hmotnostním složení 30 dílů 1-naftolu, 40 dílů 1-naftylallyléteru, 20 dílů 4-allyl-1-naftolu a 10 dílů 2-allyl-1-naftolu v množství 0,5 a 10 %. Postup uveden v příkladu 1. Nárůsty teploty za 15 minut byly 7,9 a 10 °C.

P ř í k l a d 4

Kompozice E sestávající ze 104 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 588, 26 g dibutylftalátu a 29 g aminoamidu z příkladu 1 a kompozice F ze stejné 104 g epoxidové pryskyřice, 26 g dibutylftalátu a 29 g stejného aminoamidu a 3 g urychlujícího plastifikátoru z příkladu 2 při provedení podle příkladu 1 měly nárůsty teplot za 15 minut 7 a 10 °C. Po uplynutí 28 dnů byly zjištěny meze pevnosti v tahu a tažnosti u kompozice E 28 MPa 6 %, u kompozice F 23 MPa 9 %.

P ř í k l a d 5

Všechny výchozí látky byly temperovány 16 hodin na teplotu 10 °C. Kompozice H vznikla homogenizací 25 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 398, 11,25 g aminoamidu z příkladu 1 a 1,25 g urychlujícího plastifikátoru z příkladu 2. Kompozice C pak z 25 g stejné epoxidové pryskyřice, 1,25 g dibutylftalátu a 11,25 g stejného aminoamidu. Po 10 minutách míchání byly kompozice vloženy do prostoru s teplotou 3 °C. Po 25 hodinách byla kompozice H tvrdá a málo lepivá, kompozice C nedosáhla stejného stavu ani po 5 dnech při stálé teplotě 3 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Aminoamidové tvrdidlo epoxidů se zvýšenou reakční schopností tvrzení, tepelnou odolností a zpracovatelností vyznačené tím, že je roztokem 1 až 30 hmot. % urychlujícího plastifikátoru sestávajícího hmotnostně z 1 až 35 dílů 1-naftolu, 30 až 95 dílů 1-naftylallyléteru, 2 až 30 dílů 4-allyl-1-naftolu a 1 až 20 dílů 2-allyl-1-naftolu v 70 až 99 hmot. % polyaminoamidu o aminovém čísle 100 až 500 mg KOH/g.