



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223034
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 63/00
C 08 G 59/16

(22) Přihlášeno 10 09 81
(21) (PV 6668-81)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

KROUPA JIŘÍ dipl. tech., WIESNER IVO ing., VOGEL TOMÁŠ ing.,
JEŘÁBEK OLDŘICH ing., ÚSTÍ nad Labem, KIRSCHDORF EMIL ing.,
DĚČÍN

(54) Tvrditelná kompozice

1

2

Předmětem vynálezu je tvrditelná kompozice obsahující estery kyseliny ftalové a nízkomolekulární epoxidovou pryskyřici o upravené distribuci molekulových hmotností, která je speciálním způsobem zušlechťována působením aktivních sorbentů. Kompozice podle vynálezu nalézá uplatnění při výrobě implantabilních stimulátorů některých fyziologických funkcí, jako jsou zejména kardiostimulátory a stimulátory mozkových struktur.

Vynález se týká tvrditelné kompozice, zejména pro zalévání elektronických přístrojů, implantabilních do živých organismů.

V humánní medicíně se často používá implantabilních elektronických přístrojů k regulaci a stimulaci některých fyziologických funkcí, jako například srdeční a mozkové činnosti. Používané kardiostimulátory a stimulátory mozkových struktur sestávají z velmi složitě a citlivě elektronické soustavy, kterou je nutno chránit před vlivem okolí, zejména před působením tkáňových kapalin. Pro tyto cíle se podle známého stavu techniky používá běžných typů epoxidových pryskyřic, často speciálně upravených. Hmoty získané vytvrzením těchto epoxidových pryskyřic musí být zcela netečné vůči živé tkáni, zejména vůči dlouhodobému působení různých tělních enzymů, ale současně nesmí způsobovat dráždění živé tkáně či její intoxikaci. Běžné epoxidové pryskyřice obsahují celou řadu organických a neorganických vedlejších látek, vstupujících do jejich soustavy jednak z použitých surovin, jednak vznikajících v procesu syntézy epoxidů. Dosud není v plné míře provedeno exaktní vyhodnocení toxičnosti jednotlivých nečistot, ale jako nejzávadnější se jeví především produkty zmydlnění epichlorhydrinu, obsahující epoxidové či chlorhydrinové skupiny, produkty tepelné či alkalické izomerace epichlorhydrinu a některé nečistoty obsahující chinonmethidové uskupení, vznikající nežádoucí oxidací vstupních surovin. Jednu z cest zušlechťování výchozí epoxidové pryskyřice pro pouzdření elektronických stimulatorů ukazuje například autorské osvědčení č. 173 319 a autorské osvědčení č. 173 300. S rostoucími požadavky na činnost elektronických implantabilních přístrojů roste i náročnost a citlivost používaných elektronických prvků, což se projevuje následně i na vzrůstající náročnosti na epoxidové pryskyřice, používané k jejich ochraně pouzdřením, zaléváním, utěsňováním a podobně. Požadovaná epoxidová pryskyřice musí splňovat řadu požadavků, z nichž nejzávadnější je nízká hodnota viskozity, dostatečná doba zpracovatelnosti a co nejnižší úroveň zbarvení. Vytvrzená pryskyřice musí obsahovat minimum organických látek extrahovatelných vodou (fyziol. roztokem), ale současně musí mít velmi dobré mechanické parametry a minimální vnitřní pnutí. Stávající stav techniky zatím nezná epoxidovou pryskyřici, která by kladené požadavky beze zbytku splňovala.

Nyní bylo nalezeno, že výše uvedené požadavky plně uspokojuje tvrditelná kompozice podle vynálezu, jejíž podstata spočívá v tom, že sestává z 5 až 15 hmotnostních dílů esterů kyseliny ftalové o molekulové hmotnosti 278 až 358 a z 85 až 95 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností, o střední molekulové hmotnosti 350 až 370, obsahu epoxidových

skupin 0,570 až 0,575 mol/100 g, hodnotě frekvenčního faktoru P'_{n_0} 0,259 až 0,280 mol/100 g a hodnotě distribuční konstanty K_1 2,310 až 2,550, zbavené nežádoucích fyziologicky účinných nečistot působením aktivních sorbentů, zejména silikagelu, kysličníku hlinitého nebo syntetických či přirozených alumosilikátů.

Epoxidová pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností se připravuje extraktivní frakcionací nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, působením parafinických nebo cyklických uhlovodíků. Extraktivní frakcionací se odstraní především měřhomology o molekulové hmotnosti 909 a vyšší, které nejvíce ovlivňují viskozitu a viskozitní index v průběhu zpracování směsi s tvrdidlem. Dále se odstraní část nežádoucích organických nečistot a veškeré anorganické soli. Zbývající část fyziologicky účinných nečistot se odstraňuje působením aktivních sorbentů, buďto kontaktní filtrací upravené pryskyřice, nebo jejího roztoku v toluenu nebo dispergací sorbentu v roztoku upravené pryskyřice a následující filtrací. Alternativně lze postupovat i tak, že toluenový roztok výchozí nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribucí molekulových hmotností, se podrobí působení aktivních sorbentů a teprve po té se provede její extraktivní frakcionace. Dosažený technický účinek je srovnatelný. Z aktivních sorbentů se používá silikagel, neutrální nebo slabě alkalický kysličník hlinitý, syntetické alumosilikáty, bentonity, fulerské hlínky, floridské hlínky, braňanské hlínky a další typy aktivních sorbentů v H-cyklu, obsahující v podstatném množství minerály typu montmorillonitu.

Tvrditelná kompozice podle vynálezu má viskozitu obvykle nižší než 8000 MPa.s/25 °C, obsah anorganických solí nepřevyšuje $0,5 \times 10^{-4}$ hmot. % a oxidovatelné látky ve standardním výluhu odpovídají méně než 3 ml 0,01 N $KMnO_4$.

Příklad 1

Do aparatury sestávající z tříhrdlé sulfurační baňky objemu 2000 ml, skleněného kotvového míchadla s 350 ot/min, zpětného chladiče a teploměru, se předložilo 1000 g 40% toluenového roztoku nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribuční křivkou, obsahující 0,505 mol/100 g epoxidových skupin, o střední molekulové hmotnosti 396. Za míchání se vsypalo 33 g silikagelu CH aktivity I–II (zrnění 40 až 100 mikrometrů), směs se vytemperovala na 30 °C a 1 hodinu se intenzívně míchala. Po odfiltrování sorbentu se za vakua oddestiloval toluen. Do téže aparatury (po vyčištění) se předložilo 1000 g cyklohexanu a 154 g upravené nízkomolekulární pryskyřice. Směs se za intenzívního míchání vyhřála na 60 °C a na této teplotě se udržovala 15 minut, na-

čež se zastavilo míchání a směs se 15 minut ponechala v klidu. Horní fáze se odtáhla do dělicí nálevky, kde se za míchání ochladila na 22 °C. Vyloučená pryskyřičná vrstva se oddělila a vakuovou destilací zbavila strženého cyklohexanu.

100 g takto upravené pryskyřice se mísí s 11 g dibutylftalátu (dest.) a získaná kompozice se podle potřeby filtruje přes plachetku nebo papírový filtr. Kompozice obsahuje 0,495 mol/100 g epoxidových skupin a její viskozita činí 3862 mPa.s/25 °C. Obsah anorganických látek, stanovených po spálení jako popel činí $0,15 \cdot 10^{-4}$ hmot. %. Obsah vodou extrahovatelných látek podle standardní metody stanovení oxidovatelných látek ve výluhu odpovídá 2,00 ml 0,01N KMnO_4 /maximálně přípustná hodnota je 3,00 ml 0,01N KMnO_4 ./

Příklad 2

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 1000 g parafinického benzínu s intervalem bodu varu 80 až 120 °C a 350 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribuční křivkou molekulových hmotností, jejíž střední molekulová hmotnost je 370 a obsah epoxidových skupin 0,541 mol/100 g. Směs se vyhřeje na teplotu 75 °C a na této teplotě se udržuje 30 minut za intenzivního míchání. Zastaví se míchání a po provedené separaci se oddělí horní horká vrstva a v dělicí nálevce se ponechá za míchání zchladnout na 15 až 18 °C. Vyloučená pryskyřičná vrstva se vakuovou destilací zbaví strženého benzínu. 1000 g 40% toluenového roztoku takto upravené

pryskyřice se při 20 °C mísí s 10 g neutrálního kysličníku hlinitého aktivity I. Směs se intenzivně míchá 30 minut, načež se odfiltruje sorbent a vakuovou destilací se oddělí toluen. Pryskyřice se mísí s dibenzylftalátem v poměru 85:15, podle potřeby se kompozice filtruje. Připravená kompozice má viskozitu 2860 mPa.s/25 °C a obsahuje 0,487 mol/100 g epoxidových skupin. Obsah popela činí $0,45 \cdot 10^{-4}$ hmot. % a oxidovatelné látky ve standardním výluhu odpovídají 2,2 mol 0,01 N KMnO_4 .

Příklad 3

Do aparatury popsané v příkladě 1 se předloží 1000 g 40% toluenového roztoku nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribucí molekulových hmotností, obsahující 0,518 mol/100 g epoxidových skupin, jejíž střední molekulová hmotnost činí 386. Za míchání, při pokojové teplotě, se k roztoku vsype 10 g slabě kyselé aktivní bělicí hlínky NZ-1 a směs se intenzivně míchá 30 minut. Po odfiltrování hlínky a oddestilování toluenu se získá upravená epoxidová pryskyřice. 154 g této pryskyřice se podrobí extraktivní frakcionaci působením 1000 g cyklohexanu při 60 °C, postupem popsaným v příkladu 1.

Získaná upravená pryskyřice se mísí s dihexylftalátem v hmotnostním poměru 95:5. Připravená kompozice má viskozitu 5,850 mPa.s/25 °C a obsahuje 0,520 mol/100 g epoxidových skupin. Obsah popela činí $0,3 \cdot 10^{-4}$ hmot. %, oxidovatelné látky ve standardním výluhu odpovídají 2,5 ml 0,01N KMnO_4 .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Tvrditelná kompozice, vyznačená tím, že sestává z 5 až 15 hmotnostních dílů esterů kyseliny ftalové o molekulové hmotnosti 278 až 358 a z 85 až 95 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s upravenou křivkou distribuce molekulových hmotností, jejíž střední molekulová hmot-

nost je 350 až 370, obsah epoxidových skupin 0,540 až 0,575 mol/100 g, hodnota frekvenčního faktoru P'_{no} 0,259 až 0,280 mol/100 g a hodnota distribuční konstanty K_1 2,310 až 2,550, zbavená nežádoucích fyziologicky účinných nečistot působením aktivních nebo přirozených aktivních alumosilikátů.