

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 088

(21) PV 7750-87.J
(22) Přihlášeno 29 10 87

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 31 08 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 63/00

(75)
Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ing.CSc., OSTŘÍ NAD LABEM
KRUDENC LADISLAV ing., LIBOUCHEC

(54) Reaktivní epoxidová kompozice

(57) Reaktivní epoxidová kompozice podle řešení, poskytující vytvrzením alifatickými polyaminy hmotu se zvýšenou odolností, vhodná i pro použití při teplotách pod 100 °C sestávající ze 100 dílů epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 300 až 600 a/ nebo kapalného epoxidového elastomeru o střední molekulové hmotnosti 500 až 1000 a 2 až 40 dílů, s výhodou 15 až 35 dílů urychlujícího plastifikátoru sestávajícího z 1 až 35 dílů 2-naftolu, 30 až 95 dílů 2-naftylallyléteru a 2 až 50 dílů allylovaného 2 naftolu. Výhodou epoxidové reaktivní kompozice podle řešení je zvýšení reakční rychlosti pomalých tvrdidel s možností pracovat i při teplotách pod 100 °C a současně plastifikace křehkých nízkomolekulárních pryskyřic.

Vynález se týká reaktivní epoxidové kompozice s plastifikátorem, který současně urychluje tvrzení, a tím umožňuje práci a užití při teplotách pod 10 °C.

Klasické epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A poskytují po vytvrzení běžnými tvrdidly tuhé až křehké hmoty, které po vytvrzení ve spojení s materiály o jiné teplotní roztlačnosti mají značná vnitřní pnutí vedoucí často k popraskání výrobků. Zlepšení přináší plastifikace. Tou rozumíme všechny prostředky, kterými lze dosáhnout u vytvrzené epoxidové pryskyřice vyšší pružnost, ohebnost, houževnatost, menší smrštění apod. Nejužívanější plastifikátor je dibutylftalát. Při vytvrzení aminy může ale u něho dojít k přeamidaci. Totéž nastává i u diizooktylftalátu. Zkoušeny byly i epoxidové estery, glyceridy mastných kyselin, polymerní mastné alkoholy, estery etylenglykolmonoalkyléteru s organickými kyselinami, adukty tetrahydrofurfurylalkoholu s etylenoxidem. Polyglykoly zhoršují tepelnou odolnost a zvyšují navlhavost. Jsou vhodnější pro tvrzení anhydridy. Lze použít i trifenylofosfát, chlorparafin, benzylbutylftalát, dipropylenglykoldibenzoát, difenoxyetylformal aj. Použití diallyléterů bisfenolů přineslo zvýšení tepelné odolnosti.

Pro lící směsi z kapalně epoxidové pryskyřice a alifatického polyaminu se obvykle doporučuje pracovat při teplotě okolí 15 až 25 °C. Nižší teploty prodlužují dobu gelace. Může dojít i k nedokončení tvrzení. Adukty a aminoamidy mají ještě nižší rychlost tvrzení. Např. 120 g směs epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 388 s dietylen-triaminem má při laboratorní teplotě dobu zpracovatelnosti 20 minut, s aminoamidem typu D-500 už 30 minut. Tyto skutečnosti mohou být na závadu např. ve stavebnictví, ale i v jiných oblastech, kde např. použití aduktů alifatických polyaminů přináší nejen zlepšení povrchových vlastností, ale i delší dobu tvrzení. Také modifikované epoxidové pryskyřice mívají delší dobu tvrzení vlivem snížení koncentrace epoxidových skupin.

Jako urychlovače se v praxi užívají fenol, kresoly, trietanolamin a kyseliny salicylové a benzoové, tj. sloučeniny s molekulovou hmotností 90 až 150 v množství do 5 hmot. dílů na 100 dílů epoxidové pryskyřice. Fenol i kresoly jsou příliš těžké, kyseliny benzoové i salicylové stejně jako dihydroxydifenylopropan jsou pevné látky a to je zpracovatelsky nevýhodné oproti kapalným urychlovačům. Trifenylofosfit je vlastně reaktivní ředidlo, vyžaduje dávkování 20 až 25 dílů a současně snížení množství aminu.

Plastifikátory mívají molekulovou hmotnost kolem 300, např. dibutylftalát, diizooktylftalát a diallyléter bisfenolu A, což je příznivé z hlediska vypocování, ale nemívají výrazný urychlující účinek.

Nyní jsme zjistili, že reaktivní epoxidová kompozice poskytující vytvrzením alifatickými polyaminy hmotu se zvýšenou tepelnou odolností a vhodná i pro použití při teplotách pod 10 °C je připravitelná homogenizační směsí, sestávající hmotnostně ze 100 dílů epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 300 až 600 a/nebo kapalně epoxidového elastomeru o střední molekulové hmotnosti 500 až 1 000 a 2 až 40 dílů, s výhodou 15 až 35 dílů urychlujícího plastifikátoru, složeného z 1 až 35 dílů 2-naftolu, 30 až 95 dílů 2-naftylallyléteru a 2 až 50 dílů allylovaného 2-naftolu.

Výhodou epoxidové reaktivní kompozice podle vynálezu je zvýšení reakční rychlosti pomalých tvrdidel, možnost pracovat i při teplotách pod 10 °C a současná plastifikace křehkých nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic.

Reaktivní epoxidové kompozice jsou obvykle žlutohnědé kapaliny o viskozitě 2 až 120 Pa.s/25 °C. Nezapáchají a díky vyšší průměrné molekulární hmotnosti urychlujících plastifikátorů lze je použít ve větším množství než dosud užívané urychlovače. Podle potřeby lze kombinovat s allylderiváty získanými např. reakcí allylchloridu s fenoly či bisfenoly.

Používané epoxidové pryskyřice jsou obvykle dianového typu o střední molekulové hmotnosti 300 až 600 a mohou obsahovat i plniva, pigmenty i přísady regulující mechanické a technologické vlastnosti. Kapalně epoxidové elastomery mají střední molekulovou hmotnost 500 až 1 000. Jedná se o produkty na bázi epoxidových pryskyřic nebo sloučenin o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 a polymerních mastných kyselin nebo karboxylových oligo-

merů o střední molekulové hmotnosti 500 až 1 500.

Tvrdidly pro reaktivní epoxidové kompozice podle vynálezu jsou všechny běžné alifatické polyaminy, adukty se sníženou funkcionalitou, aminoamidy i jiné jako jsou cyklohexylaminopropylamin, xylylendiamin, N-aminoethylpiperazin aj. Používají se v množství odpovídajícím 90 až 200 % teorie vztažené na obsah epoxidových skupin v reaktivní epoxidové kompozici. U epoxidových modifikací estery nenasycených kyselin, jejichž dvojnásobné vazby jsou schopné reagovat adičně s alifatickými polyaminy, je nutné o odpovídající dávku zvýšit množství aminického tvrdidla.

Vlastnosti získaných hmot se dají ovlivnit volbou výchozího epoxidu, polyaminu, reaktivního modifikátoru, stupněm snížení funkcionality tvrdidla, množstvím tvrdidla vůči teorii i případnou přítomností dalších plastifikátorů v kompozici.

Příklad 1

Nejdříve byly připraveny kompozice M1 (140 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 388 + 2,8 g urychlujícího plastifikátoru sestávajícího hmotnostně ze 30 dílů 2-naftolu, 40 dílů 2-naftylallyléteru a 30 dílů allylovaného 2-naftolu), M2 (35 dílů stejné pryskyřice + 15 dílů urychlovače z M1, viskozita 5,5 Pa.s/25 °C)

M3 (122,4 dílů stejné pryskyřice + 27,6 dílů urychlovače z M1, viskozita 4 Pa.s)

N1 (140 dílů stejné pryskyřice + 2,8 dílů urychlujícího plastifikátoru o složení 10 dílů 2-naftolu, 60 dílů 2-naftylallyléteru a 30 % allylovaného 2-naftolu),

N2 (124 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 588 + 31 g urychlovače z N1),

C (80 g stejné epoxidové pryskyřice + 20 g dibutylftalátu),

C1 (80 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 526 + 20 g dibutylftalátu) a

D (80 g stejné pryskyřice + 20 g diallyléteru bisfenolu A).

Kompozice M1 a N1 byly tvrzeny 19 g dipropylentriaminu, kompozice M2, M3 a N2 dietylentriaminem v množství 14,8 a 13,4 a 9,1 g, kompozice C1 a D pomocí 6,5 g a kompozice C 5,7 g. U kompozic M2 a M3 bylo též použito dietylentriaminu v množství 150 % teorie vůči obsahu epoxidových skupin.

V tabulce jsou uvedeny přírůstky teplot kompozic za 5 a 15 minut od začátku homogenizace, meze pevnosti v tahu T (MPa), tažnosti t (%) po 28 dnech od odlití nebo působení suchého tepla 125 °C po 4 dny, kdy byla též zjišťována změna hmotnosti Δ (%) hmot.).

komp.	% teorie	+°C/5 min.	+°C/15 min.	T	t	T ₄	t ₄	Δ ₄
M1	100	5	14	76	6	32	2	0,07
M2	100	7	-	62	5	30	2	0,13
	150	8	-	60	5	29	3	0,33
M3	100	10	-	60	5	25	3	0,36
	150	11	-	47	6	31	3	0,73
N1	100	5	11	62	5	25	3	0,04
N2	100	12	-	32	4	27	2	0,48
C	100	3	8	37	6	9	2	3,30
C1	150	-	12	50	6	9	1	3,30
D	150	-	9	64	5	44	3	1,30

Příklad 2

Reaktivní epoxidová kompozice složená ze 100 g kapalného epoxidového elastomeru o střední molekulové hmotnosti 832 a 3 g urychlujícího plastifikátoru z kompozice M1 poskytl po vytvrzení 10 g trimetylendiaminem hmotu s mezí pevnosti v tahu 4 MPa a tažností 60 %. Nárůst teploty byl 10 °C za 10 minut. Stejná hmota bez urychlujícího plastifikátoru má hodnoty 3,1 MPa, 58 % a 7 °C.

Příklad 3

Byly připraveny kompozice R1 (20 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmot-

nosti 580 + 5 g plastifikujícího urychlovače z kompozice N1) a R2 (20 g stejné pryskyřice + 5 g dibutylftalátu). Obě byly tvrzeny 1,5 g dietylenetriaminu. Po rychlém navážení tvrdidla a 5minutovém míchání byly nality do plechového víčka s vnitřním průměrem 54 mm na výšku 5 mm a vloženy do prostoru teplém + 2 °C. Po 21 hodinách byla kompozice R1 nelepivá s povrchovou tvrdostí 85 °Shore A. Kompozice R2 lepila a její povrchová tvrdost byla nižší než 30 °Shore A.

Příklad 4

Kompozice C složená ze 140 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 389 a 20 g urychlujícího plastifikátoru z kompozice M1 na bázi 2-naftolu byla vytvrzena 15 g dietylenetriaminu, byla porovnána s kompozicí R3 připravenou stejně, jen urychlující plastifikátor byl na bázi 1-naftolu. Nárůst teploty byl 12 a 14 °C za 10 minut. Získané hmoty měly mez pevnosti v tahu 59 a 61 MPa, tažnost 6 a 6 %.

Příklad 5

Kompozice R4 (81,6 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 387 + 14,4 g diizooktylftalátu + 3 g urychlovače z kompozice N1) poskytne po vytvrzení 64 g aduktu dietylenetriaminu s allylglycidyléterem o konečné funkcionalitě 3,3 hmotu o mezi pevnosti v tahu 3,2 MPa a tažnosti 118 %. Nárůst teploty byl 9 °C za 15 minut. Stejná kompozice bez urychlovače má nárůst teploty 6 °C a mez pevnosti v tahu 2,4 MPa a tažnost 118 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Reaktivní epoxidová kompozice poskytující vytvrzením alifatickými polyaminy hmotu se zvýšenou tepelnou odolností a vhodná i pro použití při teplotách pod 10 °C, vyznačující se tím, že se skládá hmotnostně ze 100 dílů epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 300 až 600 a/nebo kapalného epoxidového elastomeru o střední molekulové hmotnosti 500 až 1 000 a 2 až 40 dílů, s výhodou 15 až 35 dílů urychlujícího plastifikátoru, složeného z 1 až 35 dílů 2-naftolu, 30 až 95 dílů 2-naftylallyléteru a 2 až 50 dílů allylovaného 2-naftolu.