



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245665

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 05 12 84
(21) PV 9363-84

(40) Zveřejněno 16 01 86

(45) Vydáno 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 59/40
C 08 F 244/00

(75)
Autor vynálezu

LIDÁŘÍK MILOSLAV ing. CSc.; DOBÁŠ IVAN ing. CSc., PARDUBICE;
AMBROZ VLADIMÍR, LIBEREC; HUML JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE; ČEJGL JIŘÍ,
CHRUDIM; EKNEROVÁ KARLA ing., DEČÍN

(54) Modifikovaná polyadiční nebo iontová tvrdidla vhodná pro vytvrzování
epoxidových pryskyřic

Polyadiční nebo iontová tvrdidla běžného
typu jako modifikátor obsahují kumaronindeno-
vé pryskyřice s teplotou měknutí až 150 °C.

Vynález se týká modifikovaných polyadičních nebo iontových tvrdidel vhodných pro vytvrzování epoxidových pryskyřic aplikovaných jako lící a polévací hmoty, tmely, lepidla, nátěrové hmoty, lamináty apod.

V současné době je všeobecně známo, že se epoxidové pryskyřice vytvrzují běžnými typy tvrdidel, zejména alifatickými, cykloalifatickými, aromatickými aminy, dikyandiamidem, terciálními aminy apod., která se k pryskyřicím přidávají v relativně nízkém poměru. Tak např. ze skupiny polyalkylenpolyaminů se diethylenetriamin přidává ke středněmolekulárním epoxidovým pryskyřicím dianového typu v poměru 4 až 5 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů pryskyřice. V případě nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic dianového typu se přidává na 100 jejich hmotnostních dílů 12 hmotnostních dílů diethylenetriaminu. Vzhledem k takto nízkému poměru vzájemného mísení jednotlivých složek v běžné praxi není zajištěno odpovídající množství vhodného tvrdidla potřebného pro vytvrzení pryskyřice s maximálním výtěžkem konečného produktu. Tak např. odchylka při dávkování ve výši 1 hmot. dílu tvrdidla pro středněmolekulární epoxidové pryskyřice činí již 25% odchylku od správného poměru potřebného pro vytvrzování, což představuje nakonec pouze 75% konverzi. Obdobně je tomu i v případech použití dalších typů tvrdidel. Takto vytvrzené epoxidové pryskyřice se vyznačují nižší odolností vůči vodě, což v podstatné míře ovlivňuje jejich použitelnost v prostředích se značnou vlhkostí, která se ještě více snižuje při aplikacích v kombinaci vlhka a vyšších teplot.

Rovněž jednou z nevýhod je příliš vysoká viskozita epoxidových systémů, která způsobuje potíže při jejich aplikacích. Tak např. je tomu u injektážních pryskyřic, kdy je nutno používat pomocných reaktivních rozpouštědel, která mají jednak velmi nepříznivé fyziologické účinky a jednak v podstatné míře ovlivňují tvarovou stálost konečných výrobků za tepla.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou modifikovaná polyadiční nebo iontová tvrdidla vhodná pro vytvrzování epoxidových pryskyřic. Podstata uvedeného vynálezu spočívá v tom, že na 100 hmot. dílů tvrdidla běžného typu obsahují jako modifikátor 2 až 100 hmot. dílů kumaronindenové pryskyřice s teplotou měknutí až 150 °C.

Předností tohoto vynálezu jsou především zlepšené mechanické a fyzikální vlastnosti vytvrzených produktů, jako např. vyšší rázová houževnatost odlitků, zlepšená pevnost v odlupování, dobrá odolnost vůči vodě a povětrnostním vlivům. Tak např. přidavek 5 až 10 % hmot. kumaronindenové pryskyřice k nízkomolekulární pryskyřici dianového typu, vytvrzené diethylenetriaminem, zvýší rázovou houževnatost odlitku o 15 %. Rovněž tak podstatný vliv na povrchové napětí kompozic má přidavek kumaronindenových pryskyřic, což se odrazí ve zvýšené pevnosti v odlupování. Tak např. u lepidla formulovaného ze středněmolekulární epoxidové pryskyřice s dibutylmaleinátem nebo dibutylftalátem, tvrděného aduktem diethylenetriaminu a nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, se přidavkem 1 až 5 % hmotových kapalně kumaronindenové pryskyřice zvýší pevnost v odlupování o 15 až 30 %. Vzhledem k tomu, že nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, tedy pryskyřice s nejnižší viskozitou, má viskozitu desetkrát vyšší než samotná kumaronindenová pryskyřice, dojde přidavkem kumaronindenové pryskyřice ke snížení viskozity celé kompozice. V případě odolnosti vůči vodě lze u epoxidových vytvrzených kompozic obsahujících kumaronindenovou pryskyřici snížit nasákavost ve vodě studené i teplé o 15 až 20 % vzhledem ke kompozicím bez kumaronindenové pryskyřice. Odolnost vůči povětrnostním vlivům se snižuje především přidavkem pevné kumaronindenové pryskyřice. Vzhledem k tomu, že kumaronindenová pryskyřice je mísitelná a snášenlivá s běžnými tvrdidly epoxidových pryskyřic, je možné ji dodávat s tvrdidlem, čímž se zvýší množství tvrdící složky přidávané k pryskyřici.

Jako tvrdidla, která jsou modifikována kumaronindenovými pryskyřicemi, se používají běžně známé typy vhodné pro vytvrzování epoxidových pryskyřic. Jsou to tvrdidla adiční, např. aminy, anhydridy polykarboxylových kyselin apod., a iontové, jako např. komplexy fluoridu boritého, terciální aminy apod. Z alifatických aminů se používají např. diethylenetriamin, triethylenetetramin, dipropylentriamin apod., dále pak xylylendiaminy. Z cykloalifatických aminů je to např. cyklohexylaminopropylamin, dále se používá dikyandiamid a jeho deri-

váty, biguanidy. Z aromatických aminů nacházejí uplatnění např. 4,4'-diaminodifenylsulfon, 4,4'-diaminodifenylmethan apod. Z dalších typů se používají produkty připravené z různých aminů, jako např. adukty s epoxidovými sloučeninami, alkylenoxidem, akrylonitrilem, dimerizovanými mastnými kyselinami a kondenzáty s fenoly a aldehydy. Z anhydridů polykarboxylových kyselin se uplatňuje především ftalanhydrid, tetrahydroftalanhydrid, hexahydroftalanhydrid, methylhexahydroftalanhydrid, dále pak dianhydridy odvozené od kyseliny pyromellitové a benzofenontetrakarboxylové.

Jako kumaronindenové pryskyřice se používají směsi polymerů indenu a kumaronu nebo jejich homologů, získané polymerací výševroucích benzenových frakcí a oddestilováním nezpolymerovaných podílů. Jsou to v podstatě kapalné až pevné látky s teplotou měknutí až 150 °C. Jejich hustota se pohybuje v rozmezí 1 050 až 1 200 kg.m⁻³, přičemž obsah vody je do 1,3 % hmotových, obsah popela až 0,8 % hmotových a číslo kyselosti je do 2 mg KOH/g. Pro řadu aplikací, jako např. lepidla, tmely, lící hmoty, pojiva pro sklem ztužené plasty apod., jsou z důvodů příznivějších reologických vlastností používány kapalné kumaronindenové pryskyřice. Pokud se používají kumaronindenové pryskyřice v pevném stavu, osvědčuje se zejména zvýšená odolnost vůči vodě a povětrnosti. Využívají se pro formulaci práškových nátěrových hmot, lišovacích hmot, lepidel tvrditelných ve formě prášku, kusů nebo fólií. Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

P ř í k l a d 1

100 hmot. dílů aduktu diethylentriaminu a epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 400 připraveného ve hmot. poměru 1 : 1 a aminovém čísle 760 se smísí se 100 hmot. díly kapalné kumaronindenové pryskyřice s destilačním podílem při 230 až 260 °C do 20 %. Takto připravené tvrdidlo se přidává k nízkomolekulární epoxidové pryskyřici dianového typu o molekulové hmotnosti 400 ve hmot. poměru 50 : 100. Doba zpracovatelnosti je při 20 °C 110 minut, k vytvrzení dojde za 24 h. Vytvrzená pryskyřice má dobré mechanické vlastnosti, zejména rázovou houževnatost 25 kJ.m⁻². Adukt diethylentriaminu a epoxidové pryskyřice použitý jako tvrdidlo má viskozitu 12 000 mPa.s při 20 °C. Přídavkem kapalné kumaronindenové pryskyřice se sníží viskozita na 4 000 mPa.s při 20 °C.

P ř í k l a d 2

100 hmot. dílů kondenzačního produktu triethylentetraminu, formaldehydu a fenolu připravených v molárním poměru složek 1 : 1 : 1 se smísí s 30 hmot. díly kapalné kumaronindenové pryskyřice o viskozitě 3,2 Pa.s a s číslem kyselosti 0,1 mg KOH/g a obsahující 18 % hmot. podílu těkavího do 260 °C. Takto připravené tvrdidlo má aminové číslo 600. Použije se k vytvrzení epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 500 s obsahem 20 % dibutylmaleinátu. Na 100 hmot. dílů této epoxidové kompozice se přidá 35 hmot. dílů tvrdidla. Kompozice je vhodná i pro aplikaci na vlhkých podkladech. Vytvrzená pryskyřice má dobré mechanické vlastnosti, výbornou odolnost vůči vodě. Rázová houževnatost je 18 kJ.m⁻² oproti 14 kJ.m⁻² epoxidové pryskyřice bez přídavku kumaronindenové pryskyřice.

P ř í k l a d 3

Ke 100 hmot. dílům novolakové pryskyřice kresolového typu (tříjaderný novolak s obsahem do 1 % hmotového kresolu) se přidají 2 hmot. díly kumaronindenové pryskyřice o teplotě měknutí 105 °C a 3 hmot. díly komplexu fluoridu boritého s monoethylaminem, směs se zahřeje na 100 °C a dobře promíchá. Po vychladnutí se použije takto připravené tvrdidlo k vytvrzení epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 900. Obě složky se pomelou a smísí v práškové formě ve hmot. poměru složek 50 : 100. Doba želatinace při 150 °C je 15 až 20 minut a k vytvrzení dojde za 5 až 7 hodin při téže teplotě. Tato kompozice je vhodná k lepení a tmelení. Spoj provedený na slitině AlCu4Mg1 plátovaná má pevnost ve smyku

podle ČSN 668510 35 MPa a pevnost v odlupování 2 N.mm^{-1} .

Příklad 4

Ke 100 hmot. dílům tetrahydroftalanhydridu se přidá 10 hmot. dílů kumaronindenové pryskyřice o bodu měknutí 80°C . Takto připravené tvrdidlo se použije k vytvrzení epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 900. Kompozice se používá k odlévání při zvýšených teplotách nad 100°C . Při 100°C je doba vytvrzení 24 až 40 hodin. Aplikuje se především v elektrotechnice. Vytvrzená epoxidová pryskyřice má zlepšenou odolnost vůči teplé i studené vodě. Hmotnostní přírůstky jsou o 15 až 20 % hmot. nižší než u kompozic bez přídatku kumaronindenové pryskyřice.

Příklad 5

100 hmot. dílů dikyandiamidu se smísí při 100°C se 30 hmot. díly kapalné kumaronindenové pryskyřice (s destilačním podílem při 230 až 260°C do 20 %). Tavenina se použije k vytvrzení epoxidové pryskyřice dianového typu o molekulové hmotnosti 900 v množství 5 hmot. dílů tvrdidla na 100 hmot. dílů pryskyřice. K vytvrzení dojde za 40 minut při teplotě 150°C . Používá se jako lepidlo. Pevnost ve smyku podle normy ČSN 668510 je 3,4 MPa a pevnost v odlupování je $3,5 \text{ N.mm}^{-1}$. Má zároveň výbornou pevnost v ohybu rázem, která je velmi dobrá i při nízkých teplotách (-75°C až -85°C) a je 20 kJ.m^{-2} .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Modifikovaná polyadiční nebo iontová tvrdidla vhodná pro vytvrzování epoxidových pryskyřic, vyznačující se tím, že na 100 hmotových dílů tvrdidla běžného typu obsahují jako modifikátor 2 až 100 hmotových dílů kumaronindenové pryskyřice s teplotou měknutí až 150°C .