



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204616

(11)

(B₁)

(22) Přihlášeno 31 03 79

(21) (PV 2182-79)

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/50

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

[54] Tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice

Vynález se týká tvrdidla pro epoxidové pryskyřice připravitelného neutralizací melaminu polymerními mastnými kyselinami nebo karboxylovými polymery.

Při vytvrzování epoxidových pryskyřic se používá mnoha typů vytvrzujících látek, majících v molekule nejméně dva aktivní vodíky. Jsou to zejména alifatické, cykloalifatické, aromatické a heterocyklické polyaminy, polykarboxylové kyseliny a jejich anhydridy, polymerkaptany, polyfenolické sloučeniny, některé amidy apod. Jsou známy i případy používání tvrdidel připravených neutralizací bazické složky (například imidazolů) mono- nebo polykarboxylovými kyselinami. Mezi tvrdidla se speciálním použitím a speciálními vlastnostmi náleží některé amidy, zejména dikyandiamid a jeho deriváty.

Přes teoreticky velmi výhodnou strukturu melaminu, slibující jak zvýšení tepelné stability, snížení hořlavosti, tak i dobré mechanické vlastnosti, nenalézá melamin použití v roli tvrdidla. Příčinou jsou vážné obtíže provázející jeho aplikace a spočívající ve velmi nízké rozpustnosti melaminu v epoxidové pryskyřici. Rozpustnost se podstatně nezlepší ani jemnou dispergací melaminu v epoxidu a zvýšení rozpustnosti lze dosáhnout až při teplotách nad 180 °C, kdy je však již proces vytvrzovacích reakcí nezvladatelný a zpravidla končí termickým rozkladem přítomných látek. Zatím nebyl

popsán způsob a provedení technicky využitelného vytvrzování melaminem a jeho deriváty.

Nyní bylo nalezeno, že epoxidové pryskyřice lze s dobrými výsledky vytvrzovat tvrdidlem podle vynálezu, připravitelným neutralizací melaminu polymerními mastnými kyselinami nebo karboxylovými polymery obsahujícími v molekule nejméně dvě karboxylové skupiny, přičemž molární poměr melamin: karboxyl je v mezích 0,10 až 1,00. Tvrdidlo podle vynálezu je v podstatě mýdlem (solí) vznikajícím neutralizací jednosytné báze melaminu jednou karboxylovou skupinou polymerní kyseliny nebo karboxylového polymeru. Tvrdidlo podle vynálezu je viskózní kapalinou nebo tuhou látkou voskovitého charakteru, dobře mísitelnou s běžnými typy epoxidových pryskyřic při teplotách 30 až 180 °C. Přípravuje se podobnými technologickými postupy jako známá mýdla, avšak nejvhodnější je postup dispergace melaminu přímo v polymerní mastné kyselině nebo karboxylových polymerech, obvykle při zvýšených teplotách. Souběžně s dispergací probíhá neutralizační reakce. Dispergace se nejvhodněji provádí na třecích stolicích, nožových nebo pilových dispergátorech a podobných zařízeních. Tvrdidlo podle vynálezu však lze připravovat i jinými postupy, například v přítomnosti vody nebo vysoce polárních rozpouštědel, která zprostředkují styk melaminu s kyselinami po-

lymery. Tyto postupy jsou však časově i energeticky náročnější.

Polymerní mastné kyseliny mají střední molekulovou hmotnost 500 až 900, střední obsah karboxylových skupin 1,95 až 3,05 a jodové číslo mezi 10 až 200 mg J₂/g. Karboxylové polymery mají střední molekulovou hmotnost 300 až 4000 a střední obsah karboxylových skupin 1,95 až 3,05. Připravují se zhmýtnými postupy, jako je polykondenzace polyolů s polykarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy, nebo anionoidní polymerací či kopolymerací dienových sloučenin, např. za katalýzy lithia, s následující karboxylací kysličníkem uhlíčitým. Žádoucí je, aby používané karboxylové polymery byly viskozními kapalinami, popř. aby při teplotách užívaných při přípravě tvrdidla nepřekročila jejich viskozita hranici 150 Pa.s, protože vyšší viskozity znesnadňují proces dispergace.

Příklad 1

Na třetí stolici se po dobu 2 hodin při 30 až 40 °C roztírá směs sestávající z 1 molu polymerní mastné kyseliny a 1 molu melaminu (126,1 g). Během roztírání dochází k neutralizaci melaminu a vzniká mýdlo (sůl), jehož charakteristika je uvedena v tabulce 1, kde je střední molekulová hmotnost použité polymerní mastné kyseliny (v závorce je uvedena ekvivalentní hmotnost), xT, xD a xM je její složení podle obsahu karboxylů v molekule (T = trimer, D = dimer, M = monomer), AN je číslo kyselosti příslušného tvrdidla, xN jeho obsah dusíku a H vodíkový ekvivalent. Tvrdidla mají charakter měkkého vosku s bodem měknutí kolem 35 °C.

Tabulka 1

M	kyselina			tvrdidlo		
	xT (% hm.)	xD (% hm.)	xM (% hm.)	AN (mg KOH/g)	xN (% hm.)	H
574 (565,5)	3	97	—	161,1	6,08	238,9
619 (565,2)	22	75	3	162,8	6,09	238,8
776 (566,4)	75	24	1	161,0	6,06	239,2
807 (566,4)	90	5	5	161,6	6,10	239,2

Příklad 2

V nozovém dispergátoru se při 60–65 °C provede reakce melaminu s polymerní mastnou kyselinou v různém molárním poměru. Polymerní mastná kyselina obsahuje 3% hm. trimeru a 97% hm. dimeru. Má střední molekulovou hmotnost 574 a ekvivalentní hmotnost 565,5. Do dispergátoru se předloží 565,5 g polymerní mastné kyseliny a různé množství melaminu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2, kde je w hmotnost melaminu a x molární poměr melamin: karboxyl, AN číslo kyselosti příslušného tvrdidla, xN jeho obsah dusíku, H vodíkový ekvivalent a η viskozita při 25 °C (první tvrdidlo v tabulce je konsistence měkkého vosku).

Tabulka 2

w (g)	x	tvrdidlo			
		AN (mg KOH/g)	xN (% hm.)	H	η (Pa.s)
189	0,75	147,8	8,36	222,5	—
126	0,50	161,1	6,08	238,9	250,00
63	0,25	177,2	3,34	258,7	95,76
31,5	0,125	186,8	1,76	270,1	35,82

Příklad 3

Na třetí stolici se po dobu 3 hodin při 50–55 °C roztírá 875 g karboxylového polyesteru o čísle kyselosti 128,2 mg KOH/g, připraveného kondenzací 2 molů kyseliny adipové a 1 molu polyetylglykolu o střední mol. hmotnosti 600, se 126 g melaminu. Produktem je polotuhé mýdlo mající číslo kyselosti 111,2 mg KOH/g, obsah dusíku 4,21 % hm. a H-ekvivalent 387,7.

Příklad 4

Na třetí stolici se při 45 °C roztírá po dobu 1,5 hodiny 12,6 g melaminu s 298,5 g nízkomolekulárního karboxylového polymeru, připraveného anionoidní polymerací butadienu. Použitý anionoidní polymer má číslo kyselosti 37,6 mg KOH/g a střední molekulovou hmotnost 3000. Produktem je viskózní kapalná mýdla o čísle kyselosti 36,1 mg KOH/g, obsahující 1,35 % hm. dusíku a mající H-ekvivalent 1433,8.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice připravitelné neutralizací melaminu polymerními mastnými kyselinami o střední molekulové hmotnosti 500 až 900 a středním obsahu karboxylových skupin 1,95 až 3,05 nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 300 až 4000 a středním obsahu karboxylových skupin 1,95 až 3,05 v molárním poměru melaminu ke karboxylu 0,10 až 1,00.

komolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 300 až 4000 a středním obsahu karboxylových skupin 1,95 až 3,05 v molárním poměru melaminu ke karboxylu 0,10 až 1,00.