



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223 136

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 03 82
(21) PV 2123-82

(51) Int. Cl.³ C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 31 12 82
(45) Vydáno 01 04 84

(75)

Autor vynálezu NOVÁK JIŘÍ ing.CSc., ÚSTÍ NAD LABEM
WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Vulkanizovatelná kompozice na bázi epoxidů

Účelem vynálezu je definovat hmotu mající výhodné vlastnosti epoxidových kaučuků a přitom zlepšenou zpracovatelnost. Uvedeného účinku se dosahuje přidavkem alkylesterů kyseliny akrylové a nízko-molekulární epoxidové pryskyřice do formulace vulkanizovatelné kompozice.

Vynález se týká vulkanizovatelné kompozice na bázi epoxidů.

Vulkanizovatelné elastomerní kompozice pro přípravu epoxidových kaučuků známé struktury se připravují smísením aduktů nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s polymerními mastnými kyselinami nebo karboxylovými polymery a diglycidylétery diolů nebo nízkomolekulárních alifatických epoxidů. Některé typy kompozic mohou ještě obsahovat ve známém složení řadu dalších pomocných látek, např. změkčovačů, urychlovačů nebo zpomalovačů vulkanizace, plniva, látky regulující velikost povrchového napětí a podobně. Známé kompozice sestávající z výše uváděných aduktů a epoxidových derivátů polyalkoholů mají některé nevýhody, které působí při zpracování kompozic obtíže. Předně je to částečná rozpustnost epoxidderivátů polyolů ve vodě, dále určitá hygroskopičnost kompozic, navlhavost vulkanizovaných epoxidových kaučuků a nepříjemná toxicita alifatických epoxidových pryskyřic i glycidylesterů, která se projevuje zejména tvorbou puchýřů při přímém kontaktu a podrážděním sliznic dýchacích cest a očí párami. Snahy o náhradu jinými glycidylovými deriváty, které by neměly výše uvedené nedostatky, se nesetkaly s výraznějším úspěchem. Byly zkoušeny glycidylestery nižších dikarboxylových kyselin, diglycidylaminy, diglycidylétery monojaderných difenolů a diglycidylsulfidy. Bylo sice dosaženo jistého zlepšení mechanických vlastností konečných epoxidových kaučuků a snížení jejich navlhavosti, ale zlepšení není dostačující a kompozice mají stále značnou toxicitu.

Nedávno bylo zjištěno, že výše uvedené nedostatky lze odstranit nahrazením epoxidových derivátů polyolů v elastomerních kompozicích estery kyseliny akrylové s polyoly. V těchto kompozicích je 55 až 95 hmot. % adičního produktu reakce epoxidových sloučenin o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 a o obsahu epoxidových skupin 1,18 až 0,40 mol/100 g s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti

500 až 4 000 a o středním obsahu karboxylových skupin v molekule 1,8 až 2,05, v molárním poměru 1,9 až 5 : 1 a 5 až 45 hmot. % esterů kyseliny akrylové s polyoly o střední molekulové hmotnosti 60 až 1 000. Kompozice podle tohoto postupu poskytují viskozitní až vysoceviskozitní hmoty, což často způsobuje, že práce s nimi je příliš náročná na čas, technologie jsou pracné a navíc odolnost vzniklého kaučuku vůči tepelnému namáhání nedostačující.

Nyní bylo zjištěno, že výše uvedené nedostatky odstraňuje vulkanizovatelná kompozice na bázi epoxidů podle tohoto vynálezu.

Podstata této kompozice spočívá v tom, že sestává ze

100 hmot. dílů adičního produktu reakcí epoxidových sloučenin o

střední molekulové hmotnosti 170 až 500 s polymerními

mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárním karboxylovými

polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000,

3 až 60 hmot. dílů alkylesterů kyseliny akrylové o střední molekulové

hmotnosti 80 až 250 nebo směsi alkylesterů kyseliny akry-

lové a esterů kyseliny akrylové s polyoly o střední mo-

lekulové hmotnosti 100 až 1 000 a

1 až 60 hmot. dílů nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic o střed-

ní molekulové hmotnosti 220 až 500.

Vzhledem ke svým příznivě nízkým hodnotám viskozit alkylesterů kyseliny akrylové i nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic dosahuje se dobré zpracovatelnosti, dále velmi nízké navlhavosti a praktické netoxičnosti i nerozpustnosti ve vodě.

Adiční produkty se připravují reakcí glycidyléterů difenolů nebo polyfenolických sloučenin nebo nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolů (např. A či F), hydrochinonu, rezorcinu a podobně, s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 při středním obsahu karboxylových skupin 1,8 až 2,1, které se získávají polymerací kyselin lněného, sojového nebo talového oleje nebo s karboxylovými polymery butadienu, izoprenu a podobně, či jejich kopolymery s nenasycenými sloučeninami (např. akrylonitril), připravitelnými anionoidní polymerací výchozích složek za katalýzy litia a jeho sloučenin.

Při adici se obvykle používá molární poměr epoxidové sloučeniny ku polymerní mastné kyselině nebo nízkomolekulárnímu karboxylovému polymeru 1,9 až 5 : 1, Obvykle při teplotách 120 až 160 °C, přičemž tvorba aduktu se považuje za ukončenou jakmile je číslo kyselosti produktu menší než 1 mg KOH/g. Reakce polymerních kyselin s epoxidy se katalyzuje 0,05 až 0,5 % terciárních aminů nebo siřičitanu sodného.

Při přípravě kapalných elastomerů pro postup dle vynálezu se vychází z esterů kyseliny akrylové s alkoholy o střední molekulové hmotnosti 80 až 250, zejména jde o metyl-, etyl-, propyl-, butyl- a hexylestery a z esterů kyseliny akrylové s polyoly o střední molekulové hmotnosti 100 až 1 000, zejména s etylenglykolem, propylenglykolem, butandioly, pentandiolem, hexandiolem, oktandiolem, dekandiolem, trimetyloletanem, trimetylolpropanem, glycerinem, neopentylglykolem a nízkomolekulárním polyetylenoxidem či polypropylenoxidem.

Vulkanizace se provádí polyaminy, které mají ve své molekule nejméně dvě aminové skupiny o střední molekulové hmotnosti 60 až 500, s výhodou pak mající v molekule nejméně tři aminové skupiny a tři aktivní vodíky. Nejčastěji se používají etylendiamin, dietylentriamin, trietylentetramin, tetraetylenpentamin, propylendiamin, dipropylentriamin, tripropylentetramin, tetrapropylenpentamin, 1,4-diaminobutan, 1,5-diaminopentan, 1,6-diaminohexan, 1,8-diaminooktan, 1,10-diaminodekan, 1,4-diaminocyklohexan, 1,3-diaminocyklohexan, diaminocyklohexylmetan, diaminodicyklohexylpropan, trimetylhexametylendiamin, xylylendiamin, izoforondiamin a podobně. Také se používají polyaminoaminové kondenzáty připravené z výše uváděných polyaminů. Vulkanizace se provádí při teplotách 5 až 80 °C, ale při teplotách pod 15 °C je nutno používat urychlovače vulkanizace v množství 0,05 až 5 %, zejména fenolické sloučeniny, polyalkoholy, organické kyseliny, chelát kyseliny borité s kyselinou salicylovou, 1,2-difenoly, 1,2-dioly a podobně. Pro zpomalování vulkanizace se používají cyklické étery, ketony nebo ketonické alkoholy. Množství použitého vulkanizátoru odpovídá hodnotě součinu $0,8 \text{ až } 2,0 \times S \times H$, kde "S" je obsah epoxidových a akrylových skupin v mol/100 g a "H" je vodíkový ekvivalent vulkanizátoru v g/mol.

Není-li žádána transparentnost lze samotný kapalný elastomer nebo jeho směs s vulkanizátorem plnit aktivními nebo neaktivními plnivy, pigmenty, ostřivy, grafitem, kovovými prachy, vláknitými materiály, kovovými dráty, pramenci, stříhaným textilem nebo lze směs elastomeru s vulkanizátorem nanášet na skelný, grafitový, uhlíkatý, kovový nebo jiný materiál, případně i ve formě roztoku nebo emulzí. Změnou druhů a podílů plniv lze ovlivnit mechanické i elektrické vlastnosti a zpracovatelnost. Množstvím vulkanizátoru lze ovlivnit plnitelnost i mechanické a elektrické vlastnosti získaného kaučuku. Optimální podíl je třeba u každého plniva i vulkanizátoru zjistit individuálně. Plněním se mírně sníží rychlost růstu izolované trhliny, rychlost tvarového zotavení může být snížena i zvýšena.

Příklad 1

Připraví se adukt reakcí 1 molu dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 574 se 2 moly epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A o střední molekulové hmotnosti 384. Reakce se provádí 2 hodiny při 150 °C v inertní atmosféře, za katalýzy 0,15 % navažky siřičitanu sodného. 100 g tohoto aduktu se smísí s 25 g n-butyl-akrylátu a s 37 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 380. Po homogenizaci se získá kompozice s obsahem 0,197 mol/100 g epoxidových a 0,116 mol/100 g akrylátových skupin. Viskozita kompozice je 6,8 Pa.s/25 °C.

Příklad 2

Připraví se adukt reakcí 1 molu karboxylového polybutadienu o střední molekulové hmotnosti 1 500 se 4,5 moly nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F o střední molekulové hmotnosti 381. Reakce se uskutečňuje při 156 °C za katalýzy 0,11 % siřičitanu sodného. Potom se zhomogenizuje 100 g aduktu, 6,5 g oktylakrylátu, 45 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi diánu a 1 g železitého okrového pigmentu. Získaná kompozice má viskozitu 14,8 Pa.s/25 °C, obsah epoxidových skupin 0,32 mol/100 g a akrylových skupin 0,023 mol/100 g.

Příklad 3

Připraví se adukt reakcí 1 molu karboxylového kopolymeru butadienu s 10 % akrylonitrilu o střední molekulové hmotnosti 3 500 s 1,9 molu bisglycidyléteru hydrochinonu při 135 °C během 4,5 hodiny za přítomnosti 0,08 % siřičitanu sodného. Pak se

zhomogenizuje 100 g aduktu, 40 g etylakrylátu, 30 g bisglycidyléteru bisfenolu F, 0,5 g trikresolu a 17 g mikromletého grafitu. Získaná kompozice poskytuje kaučuk se sníženým povrchovým odporem.

Příklad 4

Připraví se adukt reakcí 1 molu dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 615 se 3 moly nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 382. Reakce se provádí 3 hodiny při 155 °C za katalýzy 0,07 % benzyldiethylaminu. 100 g tohoto aduktu se smísí se 40 g esteru kyseliny akrylové s polyetylen glykolem o střední molekulové hmotnosti 600, 18 g etylakrylátu a 10 g bisglycidyléteru bisfenolu A. Po homogenizaci se získá kompozice o viskozitě 27 Pa.s/25 °C, mající obsah epoxidových skupin 0,156 mol/100 g a akrylových skupin 0,174 mol/100 g.

P R E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Vulkanizovatelná kompozice na bázi epoxidů, vyznačená tím, že sestává ze

- 100 hmot.dílů adičního produktu reakcí epoxidových sloučenin o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000,
- 3 až 60 hmot.dílů alkylesterů kyseliny akrylové o střední molekulové hmotnosti 80 až 250 nebo směsi alkylesterů kyseliny akrylové a esterů kyseliny akrylové s polyoly o střední molekulové hmotnosti 100 až 1 000 a z
- 1 až 60 hmot.dílů nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 220 až 500.