

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 087

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 63/00

(21) PV 7749-87.Y

(22) Přihlášeno 29 10 87

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 31 08 90

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ing.CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Tvrdidlo epoxidů

(57) Řešením je nový typ tvrdidla epoxidů modifikovaného 1 až 30 % hmot. urychlujícího plastifikátoru s výrazným ředícím účinkem, připravitelného homogenizací 1 až 30 % urychlujícího plastifikátoru, který je produktem reakce 1 molu bisfenolu A, 0,5 až 5 molů fenolické sloučeniny, 2 až 10 molů allylchloridu a 2 až 8 molů KOH nebo NaOH a 70 až 99 % polyaminoamidu o aminovém čísle 100 až 500 mg KOH/g.

Vynález se týká aminiamidového tvrdidla epoxidů, a to modifikace polyaminoamidů, vedoucí ke zlepšení zpracovatelnosti s epoxidovými pryskyřicemi, ke zvýšení rychlosti vytvrzování a tepelné odolnosti.

Polyaminoamidy se obvykle připravují z dimerovaných nenasycených mastných kyselin a polyalkylenpolyaminů. Podle použitých reakčních podmínek obsahují rozdílný podíl primárních a sekundárních aminových skupin. Také obsahují proměnlivé množství amidových skupin, které jsou z hlediska tvrzení za laboratorních teplot nereaktivní. Přítomno bývá i malé množství imidazolinových skupin. Podle zvoleného molárního poměru lze získat buď nereaktivní termoplastické polyaminoamidy o střední molekulové hmotnosti 2 000 až 15 000, nebo reaktivní polyaminoamidy s aminovým číslem vyšším než 80 mg KOH/g.

Vlivem svého, pryskyřičného charakteru mají polyaminoamidy při pokojové teplotě relativně vysoké viskozity až 500 Pa.s/25 °C. To znesnadňuje jejich zpracování a omezuje rozsah použití. Naproti tomu díky své nižší tenzi par, obtížné těkavosti a nižší toxicitě oproti běžným polyaminům při styku s pokožkou se staly poměrně oblíbenými tvrdidly. Z hlediska zpracovatelnosti je předností delší doba zpracovatelnosti po smíchání s epoxidem, jen mírně zahřátí při exotermu a nižší vnitřní pnutí i smrštění. V mnoha případech jako je teplota prostředí pod 20 °C nebo technologická spotřeba rychlého dosažení gelace vyvstává problém citlivého ovlivňování tvrdicí reakce přidávkou látky, která z tvrdidla nevytékává a mechanické vlastnosti i tepelnou odolnost nesnižuje. I když se běžně pracuje při laboratorní teplotě, někdy je při potřebě nižší viskozity formulace nebo vyšší rychlosti tvrzení nutné pracovat při teplotách 50 až 70 °C, což zvyšuje energetickou náročnost.

Snížení viskozity je také možné delším zahříváním na 300 °C za vzniku dalších imidazolinových skupin. Teplota je ale příliš vysoká, uplatňují se další vedlejší reakce. I aminolýza přináší snížení viskozity, ale zhoršuje se flexibilizační účinek. Použití vyššího přebytku polyaminů k dimerním mastným kyselinám vede ke snížení flexibilizačního účinku. Také je možné snížit viskozitu aminoamidů přidáním plastifikátorů jako je dibutylftalát. Tyto systémy ale mají omezenou skladovatelnost, protože dochází k přeamidaci esterových skupin.

Nedávno bylo zjištěno, že snížení viskozity aminoamidů bez zvýšení hustoty sesítlění při vytvrzování epoxidů a se zvýšenou skladovatelností lze dosáhnout přidávkou allyléterovaných bisfenolů.

Reakční rychlost vytvrzování závisí kromě jiného i na koncentraci reaktivních skupin v kompozici. Přídavek plastifikátorů jako jsou diallyléter bisfenolů A nebo diizoktylfталát snižuje objemovou koncentraci skupin, a tím i rychlost tvrzení.

Nyní bylo zjištěno, že reakční rychlost tvrzení epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 300 až 600 aminoamidů lze zvýšit užitím tvrdidla epoxidů, přípravitelného homogenizací 1 až 30 % urychlujícího plastifikátoru, který je produktem reakce

1 molu bisfenolu A,
0,5 až 5 molů fenolické sloučeniny,
2 až 10 molů allylchloridu a
2 až 8 molu NaOH nebo KOH a
70 až 99 % polyaminoamidu
o aminovém čísle 100 až 500 mg KOH/g.

Hlavním přínosem je současný účinek ředicí a urychlující. Urychlení vytvrzování dovo-luje pracovat při teplotách 0 až 15 °C. Reakční produkty mají komplikované složení. V podstatě jde o roztok bisfenolu A a fenolických sloučenin v allylderivátech bisfenolu A a fenolických sloučenin. Je možné vyjít i z početnější kombinace bisfenolů a fenolických sloučenin. Při rozpouštění bisfenolu A je vhodné vyjít z teplého destilačního zbytku (při jejich výrobě).

Někdy je vhodné pro lepší zpracovatelnost přidat k urychlovači inertní plastifikátor nebo ředidlo. Nové urychlující plastifikátory jsou obvykle žluté až hnědé čiré kapaliny

bez výraznějšího zápachu o viskozitě 15 až 50 mPa.s/25 °C.

Vzhledem k vyšší průměrné molekulové hmotnosti se mohou používat ve větším množství než dosud užívané urychlovače. Mají výrazně nižší toxikologické nebezpečí pro pracovníky, nevypalují se vodou a snižují viskozitu použitého aminoamidu. Zvyšují odolnost suchému teplotu. S použitým množstvím roste urychlení i plastifikace. Lze je použít i pro modifikované epoxidové pryskyřice. Při modifikování estery nenasycených organických kyselin, jejichž dvojnásobky reagují adičně s alifatickými polyaminy, je nutné o odpovídající dávku zvýšit množství alifatických polyaminů i aminoamidů. Zlepšuje se zpracovatelnost a zvyšuje plnitelnost.

Používané aminoamidy mají obvykle aminové číslo 100 až 500 mg KOH/g. Při tvrzení epoxidů se obvykle používá 70 až 450 g na jeden epoxidový hmotnostní ekvivalent podle výchozích surovin a záměru použití. Maximální mez pevnosti v tahu bývá při použití 80 až 180 hmotnostních dílů, tažnost roste s použitím vyššího podílu aminoamidu.

Příklad 1

Aminoamid z dimerní mastné kyseliny (číslo kyselosti 186 mg KOH/g) a dietylentiáminu připravený známou přímou kondenzací při výchozím molárním poměru 1 ku 3,67 měl viskozitu 3950 mPa.s/25 °C a aminové číslo 457 mg KOH/g. K modifikaci byl použit urychlující plastifikátor, připravený reakcí 1 molu bisfenolu A, 2 molů fenolu, 5 molů allylchloridu a 4,5 molů KOH, který měl viskozitu 35 mPa.s/25 °C.

Homogenizací 108 g aminoamidu s 12 g urychlujícího plastifikátoru se získá žlutohnědá kapalina o viskozitě 3 300 mPa.s/25 °C. Kompozice A vzniklá homogenizací 115 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 397 a 57,5 g modifikovaného aminoamidu byla porovnávána s kompozicí B, která místo nového urychlujícího plastifikátoru obsahovala stejné množství dibutylftalátu a s kompozicí Z, která se lišila od kompozice A tím, že ve 100 g urychlujícího plastifikátoru byly před použitím rozpuštěny 2 g bisfenolu A. Viskozita urychlujícího plastifikátoru potom byla 37 mPa.s/25 °C a upraveného stejného aminoamidu 3 400 mPa.s/25 °C. Obě složky byly naváženy do PVC kelímku. Hned po navážení byla směs homogenizována mícháním na 5 cm vysoké dřevěné podložce. Teplota byla odečítána teploměrem s dělením po 1 °C. Přírůstek teploty po 10 minutách je uveden v tabulce spolu s mezí pevnosti v tahu a tažností po 28 dnech od odlití a po 4 dnech působení suchého tepla 125 °C.

vlastnost	kompozice	A	B	Z
vzrůst teploty, °C za 10 minut		7,5	5	8,5
doba gelace ve formách, minut		115	135	107
mez pevnosti v tahu, MPa		38	44	39
tažnost, %		6	4	6
povrchová tvrdost, °Shore A		90	95	91
tah po tepelném namáhání, MPa		40	41	40
tažnost po tepelném namáhání, %		5	3	5
úbytek hmoty po tepelném namáhání, hmot. %		0,38	1,96	0,38

Příklad 2

Aminoamid připravený z dimerní mastné kyseliny a dietylentiáminu jako v příkladu 1, ale za molárního poměru 1 : 2,13 má aminové číslo 214 mg KOH/g a viskozitu 330 Pa.s/25 °C. Homogenizací 72 g aminoamidu s 28 g urychlujícího plastifikátoru připraveného reakcí 1 molu bisfenolu A, 1 molu fenolu, 4 molů allylchloridu a 3,5 molů KOH, který měl viskozitu 50 mPa.s/25 °C, se získá žlutohnědá kapalina o viskozitě 102 Pa.s/25 °C. Dibutylftalát v tomto případě nelze použít, protože se vytvoří dvě kapalně fáze. Kompozice C sestávající ze 60 g epoxidové pryskyřice z příkladu 1 a 46 g modifikovaného aminoamidu a kompozice D sestávající ze 60 g stejné epoxidové pryskyřice a 60 g modifikovaného aminoamidu byly vyhodnoceny jako kompozice v příkladě 1 :

vlastnost	kompozice	C	D
vzrůst teploty, °C za 10 minut		6	6
mez pevnosti v tahu, MPa		6	8
tažnost, %		29	5
mez pevnosti v tahu po tepelném namáhání, MPa		5	6
tažnost po tepelném namáhání, %		21	2
úbytek hmoty po tepelném namáhání, hmot. %		1,17	1,76

Příklad 3

Urychlující vliv byl sledován u reakce 100 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 397 s 90, 94,5 a 99 g modifikovaného aminoamidu urychlujícím plastifikátorem připraveným reakcí 1 molu bisfenolu A, 2 molů oktylfenolu, 5 molů allylchloridu a 4 molů NaOH, který měl viskozitu 39 mPa.s/25 °C, v množství 0,5 a 10 %. Postup uveden v příkladu 1. Nárůsty teplot za 15 minut byly 6, 7 a 9 °C.

Příklad 4

Kompozice E sestávající ze 104 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 580, 26 g dibutylftalátu a 29 g aminoamidu z příkladu 1 a kompozice F ze 104 g epoxidové pryskyřice, 26 g dibutylftalátu a 29 g stejného aminoamidu a 3 g urychlujícího plastifikátoru z příkladu 2 při provedení podle příkladu 1 měly nárůsty teplot za 15 minut 8 a 11 °C. Po uplynutí 28 dní byly zjištěny meze pevnosti v tahu a tažnosti u kompozice E 26 MPa a 5 %, u kompozice F 25 MPa a 8 %.

Příklad 5

Všechny výchozí látky byly temperovány 16 hodin na teplotu 10 °C. Kompozice H vznikla homogenizací 25 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 397, 11, 25 g aminoamidu z příkladu 1 a 1,25 urychlujícího plastifikátoru z příkladu 1. Kompozice G potom z 25 g stejné epoxidové pryskyřice, 11,25 g stejného aminoamidu a 1,25 dibutylftalátu. Po 10 minutách míchání byly kompozice vloženy do prostoru s teplotou 3 °C. Po 24 hodinách byla kompozice H tvrdá a málo lepivá, kompozice G nedosáhla stejného stavu ani po 5 dnech při stejné teplotě 3 °C.

Příklad 6

Aminoamid připravený jako v příkladu + (96 g) byl modifikován urychlujícím plastifikátorem (24 g) připraveným reakcí 1 molu bisfenolu A, 3 molů fenolu, 6 molů allylchloridu a 7 molů KOH, který měl viskozitu 22 mPa.s/25 °C. Vzniklá žlutohnědá kapalina měla viskozitu 29 Pa.s/25 °C. Kompozice K1 ze 75 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 581 a 93,7 g modifikovaného aminoamidu poskytla po vytvrzení hmotu o mezi pevnosti v tahu 1,5 MPa a tažnosti 40 %. Přírůstek teploty za 15 minut byl 7 °C. Při použití 24 g urychlujícího plastifikátoru připraveného reakcí 1 molu bisfenolu A, 2 molů kresolu, 5 molů allylchloridu a 7 molů NaOH, který měl viskozitu 29 mPa.s/25 °C, měl modifikovaný aminoamid viskozitu 44 Pa.s/25 °C. Kompozice K2 poskytla po vytvrzení hmotu o mezi pevnosti v tahu 2 MPa a tažnosti 34 %. Přírůstek teploty za 15 minut byl 9 °C. Modifikací stejného aminoamidu (108 g) urychlujícím plastifikátorem (12 g) připraveným reakcí 1 molu bisfenolu A, 3 molů fenolu, 6 molů allylchloridu a 5,6 molů KOH, který měl viskozitu 24 mPa.s/25 °C, vznikla kapalina o viskozitě 84 Pa.s/25 °C. Kompozice K3 ze 75 g stejné epoxidové pryskyřice a 83,3 g modifikovaného aminoamidu poskytla po vytvrzení hmotu o mezi pevnosti v tahu 2,5 MPa a tažnosti 55 %. Přírůstek teploty za 15 minut byl 6 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Tvrdidlo epoxidů se zvýšenou reakční rychlostí tvrzení, tepelnou odolností a zpracovatelností připravitelné homogenizací 1 až 30 % urychlujícího plastifikátoru, který je produktem reakce

1 molu bisfenolu A,

0,5 až 5 molů fenolické sloučeniny

2 až 10 molů allylchloridu a

2 až 8 molů KOH nebo NaOH a

70 až 99 % polyaminoamidu o aminovém čísle 100 až 500 mg KOH/g.