



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203668

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 63/00

/22/ Přihlášeno 03 01 79
/21/ /PV 85-79/

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Vulkanizovatelná kompozice na bázi epoxidů

1

Předmětem vynálezu je vulkanizovatelná kompozice na bázi epoxidů, sestávající z aduktů epoxidů s nízkomolekulárními karboxylovými polymery a esterů kyseliny akrylové s polyoly.

Vulkanizovatelné elastomerní kompozice pro přípravu epoxidových kaučuků známe 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, jako jsou změkčovadla, urychlovače nebo zpomalovače vulkanizace, látky regulující velikost povrchového napětí apod. 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 a dosti velká hygroskopičnost kompozic, jakož i zřetelná navlhavost vulkanizovaných epoxidových kaučuků. Neméně nepříjemným nedostatkem je i dosti značná toxicita alifatických glycidyléterů a nízkomolekulárních pryskyřic, projevující se zejména iritací pokožky /tvorba puchýřů/ při přímém kontaktu, podrážděním sliznic dýchacích cest a očí parami glycidyléterů, které má u citlivějších osob kumulativní charakter.

Mechanické vlastnosti kaučuků jsou pak nepříznivě ovlivňovány větším stupněm polydisperzity nízkomolekulárních alifatických epoxidových pryskyřic s obsahem monofunkčních látek. Snahy o náhradu glycidyléterů a alifatických epoxidových pryskyřic jinými glycidylolyvými deriváty, které by neměly výše uvedené nedostatky, se nesetkaly s výraznějším úspěchem.

Byly s nepříliš dobrými výsledky zkoušeny glycidylestery nižších dikarboxylových kyselin, diglycidylaminy, diglycidylétery monojaderných difenolů a diglycidylsulfidy. Bylo sice dosaženo jistého zlepšení mechanických vlastností rezultujících epoxidových kaučuků a snížení jejich navlhavosti, ale zlepšení není dostačující, nehledě na trvalou stále značnou toxicitu kompozic. Jiné způsoby řešení nejsou v současné době popsány.

Nyní bylo zjištěno, že výše uvedené nedostatky odstraňuje vulkanizovatelná kompozice na bázi epoxidů podle vynálezu sestávající z 55 až 95 % hmot. adičního produktu, připraveného reakcí epoxidových sloučenin o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 a obsahu epoxidových skupin 1,18 až 0,40 epoxiekv./100 g s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 a středním obsahu karboxylových skupin 1,80 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 vynálezu jsou viskózní a vysoceviskózní hmoty, vulkanizovatelné při teplotě 5 až 60 °C známými vulkanizátory epoxidových elastomerů, zejména polyaminy a polyamidoamidy.

Epoxidové sloučeniny používané při přípravě aduktu jsou glycidylétery difenolů a polyfenolických sloučenin nebo nízkomolekulární epoxidové pryskyřice připravované alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s difenoly, jako jsou izomery dianu, dihydroxydifenylnetanu, resorcin, hydrochinon apod. Střední molekulová hmotnost se pohybuje mezi 170 až 500 a obsah epoxidových skupin 1,18 až 0,40 epoxiekv./100 g. Druhou reakční složkou jsou polymerní mastné kyseliny nebo nízkomolekulární karboxylové polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 a středním obsahu karboxylových skupin v molekule 1,80 až 2,05, připravitelné polymerací kyselin lněného, sójového nebo talového oleje nebo karboxylové polymery butadienu, izoprenu atd., nebo jejich kopolymery s nenasyčenými sloučeninami /akrylonitril/, připravitelné anionoidní polymerací výchozích složek za katalýzy lithia a jeho sloučenin. Adukt se připraví reakcí epoxidových sloučenin s polymerními kyselinami v molárním poměru 1,9 až 5:1, obvykle při teplotách 120 až 160 °C, přičemž tvorba aduktu se považuje za ukončenou, jestliže číslo kyselosti produktu je menší než 0,5 mg KOH/g.

Reakce polymerních kyselin s epoxidy se katalyzuje 0,05 až 0,50 % terciárních aminů nebo siřičitanu sodného. Z esterů kyseliny akrylové se s výhodou použijí diestery odvozené od běžných diolů /etylenglykol, propylenglykol, butandiol, pentandiol, oktandiol, dekandiol/, nízkomolekulárních polyetylénoxidů a polypropylenoxidů, jakož i triestery odvozené od triolů /trimetyloletan, trimetylolpropan, glycerin atd./.

Kompozice podle vynálezu mají velmi nízkou toxicitu, která dále klesá s rostoucí molekulovou hmotností použitých esterů kyseliny akrylové. Nedochází k napadání pokožky ani při potřísnění a dráždění sliznic nastává v omezeném rozsahu pouze po dlouhodobé expozici v prostorách zamořených parami akrylátů. Vulkanizace kompozic se provádí známými způsoby s použitím polyaminových nebo polyaminoamidových vulkanizátorů. Resultující epoxidové kaučuky mají vesměs velmi nízkou navlhavost.

P ř í k l a d 1

Vulkanizovatelná kompozice připravená smísením 95 g aduktu, získaného reakcí dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 585 s bisglycidyléterem dianu o střední molekulové hmotnosti 345 v molárním poměru 1:2, prováděnou 3,5 h při 150 °C v inertní atmosféře za katalýzy 0,08 % hmot. benzyldibutylaminu, s 5 g esteru kyseliny akrylové s etylenglykolem a homogenizací vzniklé směsi.

Kompozice má viskozitu 65 800 mPa.s při 25 °C a obsah epoxidových skupin 0,140 epoxiekv./100 g.

P ř í k l a d 2

Vulkanizovatelná kompozice připravená smísením 55 g aduktu, získaného reakcí karboxylového polybutadienu o střední molekulové hmotnosti 1 500 s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 380 v molárním poměru 1:4,5, při 160 °C a za katalýzy 0,12 % siřičitanu sodného, s 45 g esteru kyseliny akrylové s 1,8-oktadiolem a homogenizací vzniklé směsi.

Kompozice má viskozitu 15 870 mPa.s při 25 °C a obsah epoxidových skupin 0,142 epoxiekv./100 g.

P ř í k l a d 3

Vulkanizovatelná kompozice připravená smísením 80 g aduktu, získaného reakcí karboxylového kopolymeru butadienu s 10 % hmot. akrylonitrilu o střední molekulové hmotnosti 3 500 s bisglycidyléterem hydrochinonu v molárním poměru 1:1,9, prováděnou 4,5 h při teplotě 135 °C za katalýzy 0,05 % hmot. siřičitanu sodného, s 20 g esteru kyseliny akrylové s trimetylolpropanem a homogenizací vzniklé směsi.

Kompozice má viskozitu 76 450 mPa.s při 25 °C a obsah epoxidových skupin 0,021 epoxiekv./100 g.

P ř í k l a d 4

Vulkanizovatelná kompozice připravená smísením 60 g aduktu, získaného reakcí dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 615 s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 382 v molárním poměru 1:3, prováděnou 3,5 h při teplotě 145 °C za katalýzy 0,07 % benzyldiethylaminu, s 40 g esteru kyseliny akrylové s polyetylenglykolem o střední molekulové hmotnosti 600 a homogenizací vzniklé směsi.

Kompozice má viskozitu 36 700 mPa.s při 25 °C a obsah epoxidových skupin 0,137 epoxiekv./100 g.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Vulkanizovatelná kompozice na bázi epoxidů vyznačená tím, že sestává z 55 až 95 % hmot. adičního produktu, připraveného reakcí epoxidových sloučenin o střední molekulové hmotnosti 170 až 500 a obsahu epoxidových skupin 1,18 až 0,40 epoxiekv./100 g s polymerními mastnými kyselinami nebo nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 a středním obsahu karboxylových skupin 1,80 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.