

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA

(18)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240132

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 13 09 84
(21) (PV 6892-84)

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 06 87

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 59/50
C 08 L 63/00

(75)
Autor vynálezu

SVOBODA BOHUMIL ing., PARDUBICE; AMBROŽ VLADIMÍR,
LIBEREC; SOUKALOVÁ NINA ing.; DLASKOVÁ MARIE ing.,
PARDUBICE; DROBNÝ FRANTIŠEK ing., SMOLENICE;
RAJDL JOSEF, ÚSTÍ nad Labem

(54) Polyaminická tvrdidla pro vytvrzování epoxidových kompozic,
zejména pod vodou

1

2

Polyaminická tvrdidla pro vytvrzování epoxidových kompozic zejména pod vodou a na mokřích podkladech na bázi polyaminů, alkylfenolů, aldehydů a aditiv, které se připravují reakcí 100 hmot. dílů kondenzátu, 20 až 35 hmot. dílů kyselého akrylátového kopolymeru, 5 až 20 hmot. dílů alifatických alkoholů a případně až 25 hmot. dílů aditiv, kyselý akrylátový kopolymer je možno přidávat ve formě roztoku v alkoholech a/nebo glykoléterech za přítomnosti volných polyaminů, přičemž se kyselá aditiva přidávají s výhodou rozpuštěná v kyselém akrylátovém kopolymeru a aminická aditiva se homogenizují v aduktu.

Vynález se týká polyaminických tvrdidel na bázi reakčních produktů alkylfenolů, polyaminů, formaldehydu s akrylátovými kopolymerem, které vytvrzují epoxidové kompozice pod vodou i na mokřích podkladech, přičemž vhodné typy akrylátových kopolymerů jsou takové, které po neutralizaci polyaminy vytvoří pojivo rozpustné ve vodě.

V technické praxi se používají epoxidové kompozice ve formě tmelů, licích a injekčních kapalin, dále ve formě plastbetonů či hmot vhodných pro lepení. Ve stavebnictví se však vyskytují speciální aplikace, které vyžadují epoxidové kompozice tvrditelné na mokřích podkladech a zejména pod vodou. Používají se například pro spojování starého a čerstvého betonu, utěšňování průniků vody, opravy stěn pod vodou apod.

Pro tyto účely se formulují epoxidové kompozice obvykle na bázi nízkoviskózních diepoxidů, případně jejich roztoků v glycidyletech. Jako tvrdidla se používá především polyaminických typů. Jsou to především soli, aminoamidy mastných kyselin jako takových či dimerovaných s alifatickými polyaminy, zejména diethylentriaminem, dipropylentriaminem, tetraethylpentaminem, cykloalifatickými či aromatickými polyaminy s nejméně dvěma primárními aminovými skupinami. Příslušné mastné kyseliny mohou být modifikovány dvojsytnými kyselinami s uhlíkovými řetězci. Jsou známy i reakční produkty polyaminů s oxidovými styren-butadienovými kopolymerem (podle čs. pat. č. 138 249, AO č. 165 583), případně modifikovanými silikonaminy (AO č. 177 664). Dále jsou to tvrdidla odvozená od reakčních produktů polyaminů, aldehydů a fenolů či alkylfenolů, které lze použít i při teplotách pod 5 °C. U těchto tvrdidel se řídí výsledné mechanické vlastnosti vytvrzených kompozic aditiv s plastifikačními účinky, které se s výhodou v kompozici zabudují, jako jsou například polyestery, alkylaminy apod. (AO č. 191 121, 211 073, 186 612).

Nevýhodou uvedených tvrdidel je především to, že při nadbytku vody se kompozice snadno oddělují od podložky, musí být tedy na podklad rozšířeny. Některé typy rozpouštějí v kompozici nadměrné množství vody, čímž se velmi snižuje jejich lepicí efekt.

Bylo nalezeno, že uvedené nedostatky odstraňují tvrdidla podle vynálezu, která jsou reakčními produkty polyaminů s alkylfenoly a/nebo fenoly a aldehydy, především formaldehydem, které se nechají zreagovat s kyselými akrylátovými kopolymerem při laboratorních teplotách nebo při teplotách zvýšených do 100 °C a případným přídavkem aditiv, kterými se upravují výsledné vlastnosti kompozic s diepoxidy po vytvrzení. Předností tvrdidel je to, že sice rozpouštějí vodu, avšak v kombinaci s diepoxidy tato vlastnost zvyšuje smáčivost podkladů, především azbestocementových výrobků, betonů apod., a to bez rozšiřování na podkladu, tedy prostým nalitím či nanášením vrstvy.

Z toho vyplývá i snížená citlivost epoxidových kompozic k vnitřní vlhkosti, například obsažené v plnivech. Při intenzivním míchání epoxidové kompozice s vodou lze připravit vodnou disperzi, která se i v nadbytku vody vytvrdí, ovšem do formy tvarohovité tuhé hmoty.

Kompozice vytvrzené pod vodou mají sice povrch zbělený, avšak vrstva v lomu je homogenní a odpovídá kompozici vytvrzené za sucha. Kompozice nanášené na mokré podklady si zachovávají vzhled kompozic vytvrzených za sucha. Přílnavost epoxidových kompozic k azbestocementovým hmotám či betonům jsou vyšší, než je koheze povrchových vrstev těchto hmot. Adheze vytvrzené kompozice k podkladu odpovídá stupni 1.

Pro přípravu tvrdidel jsou vhodné kondenzáty, připravené z fenolů a alkylfenolů, zejména technických fenolů, tzv. trikresolu, nonylfenolů. Polyaminy jsou vhodné ze skupiny alifatických typů, zejména diethylentriamin, dipropylentriamin, tetraethylpentamin, dále cykloalifatické či aromatické diaminy apod. Z aldehydů je nejvhodnější formaldehyd, případně s obsahem acetaldehydu.

Kyselé akrylátové kopolymerem jsou podle vynálezu vhodné takové, jejichž roztoky v alkoholech či glykolétech tvoří po neutralizaci s vodou vodné koloidní roztoky nebo emulze typu olej ve vodě. Tyto vlastnosti zajišťují především obsahy polárních skupin v kopolymeru, zejména COOH, OH a metyloléterické a/nebo amidické. Uvedené kyselé kopolymerem se s výhodou syntetizují v rozpouštědlech. Uvedené kyselé kopolymerem i jejich soli mají dobré filmotvorné vlastnosti, a tím zlepšují i výsledné vlastnosti vytvrzených diepoxidových kompozic.

Případná aditiva podle vynálezu jsou vhodná taková, která mají pro výsledné kompozice plastifikační účinky a zvyšují houževnatost či adhezi. Jsou to zejména nasycené či nenasycené polyestery na bázi etylén- a propylenglykolů, kyseliny maleinové či ftalové a dikarboxylových kyselin s nejméně 6 atomy uhlíku v řetězci, zejména kyseliny adipové. Dále to mohou být reakční produkty mastných kyselin a polyaminů, například aminoamidy mastných kyselin nasycených či nenasycených, dimerových mastných kyselin, epoxidovaných mastných kyselin či jejich butylesterů. Dále soli oxidovaných styrenbutadienových kopolymerů s číslem kyselosti, s výhodou 20 až 30 mg KOH na jeden gram.

Příklad 1

Polyaminické tvrdidlo trikresolového typu

A.

Kondenzát je připraven z těchto složek:
1 mol technického trikresolu, tj. směsi

orto-, meta- a parakresolů, 1 mol dietyléntriaminu a 1 molu formaldehydu.

Postup přípravy:

Do laboratorního duplikátorového reaktoru s možností vyhřívání a chlazení, opatřeného míchadlem, se předloží množství technického trikresolu odpovídající 1 molu a za míchání se postupně přidává 1 mol dietyléntriaminu. Reakční směs se nechá zreagovat 1 hodinu při teplotě 70 °C, potom se ochladí na 50 až 60 °C a přidá se 1 mol formaldehydu ve formě vodného roztoku. Reakční směs se míchá při uvedené teplotě do vzniku emulze a nechá se cca 30 minut stát do vyčerení. Potom se provede oddestilování těkavých podílů, zejména vody při 90 až 110 °C a tlaku $1,5 \cdot 10^3$ Pa.

B.

Kyselý polyakrylát je připraven z těchto složek: kyselina akrylová 6 % hmot., 53 % hmot. etylakrylátu, 23,5 % hmot. metylmetakrylátu, 5 % hmot. hydroxyethylmetakrylátu, 12,5 % hmot. N-butoxymethylakrylamidu a obsahuje na 100 dílů hmot. 15 dílů butylalkoholu a 15 dílů isobutylalkoholu.

Kyselý polyakrylát se připravuje známým způsobem za přítomnosti organických peroxidů v rozpouštědle z uvedených složek přidávaných v uvedeném pořadí za míchání.

C.

Aditiva: nenasycený polyester na bázi propylenglykolu, kyseliny adipové a maleinanhidridu o číslu kyselosti 50 mg KOH/g, hydrochinon, tetraetylénpentamin a kyselina akrylová. Nenasycený polyester se připravuje známým způsobem z uvedených složek při teplotách do 220 °C.

Způsob přípravy:

100 hmot. dílů kondenzátu se ohřeje na teplotu 40 °C a přidá se 8 hmot. dílů tetraetylénpentaminu. Ve 22 hmot. dílech kyselého polyakrylátu jako roztoku v alkoholech se rozpustí 10 dílů polyesteru, 1 hmot. díl kyseliny akrylové a 0,1 hmot. dílu hydrochinonu. Za míchání se přidá k předloženému kondenzátu. Míchá se až do dosažení homogenity. Teplota se udržuje tak, aby nepřekročila 70 °C. Výsledný produkt je v tenké vrstvě průhledný, má červenohnědou barvu.

Epoxidová kompozice se připraví ze 100 hmot. dílů diepoxidu dianového typu o molekulové hmotnosti 380 a 65 hmot. dílů tvrdidla. Po promíchání se nalije na beton převrstvený 4 cm hlubokou vrstvou vody. Po jednom dnu se při loupání vrstvy trhá povrch betonu s vytvrzenou vrstvou kompozice. Tato vrstva má tloušťku 2 mm, na povrchu je zbělená vrstva tloušťky 0,1 mm. V lomu je kompozice nezakalená. Kompozice

ce je zpracovatelná při teplotách 5 až 30 °Celsia.

Příklad 2

Polyaminické tvrdidlo parakresolového typu

A.

Kondenzát je připraven z těchto složek:

1 molu p-kresolu, 1 molu dietyléntriaminu, 0,2 molu dipropylentriaminu, 0,9 molu formaldehydu a 0,02 molu acetaldehydu. Postup přípravy je stejný jako v příkladu 1.

B.

Kyselý polyakrylát je připraven z těchto složek:

3 % hmot. kyseliny akrylové, 2 % hmot. kyseliny metakrylové, 40 % hmot. etylakrylátu, 22 % hmot. butylmetakrylátu, 5 % hmot. 2-ethylhexylakrylátu, 7 % hmot. hydroxypropylmetakrylátu, 1,5 % hmot. N-methylolakrylamidu, 10,6 % hmot. N-izobutoxymethylakrylamidu, 9 % hmot. styrenu. Produkt je ve formě roztoku, který obsahuje na 100 dílů hmot. kyselého akrylátu 45 hmot. dílů butylglykoléteru a 9 hmot. dílů propylalkoholu.

Způsob přípravy:

Na 100 dílů kondenzátu vyhřátého na teplotu 35 °C se přidá 0,5 hmot. dílu hydrochinonu, 2 hmot. díly okta-decylaminu a 2 hmot. díly aminoamidu na bázi dimerovaných mastných kyselin a dietyléntriaminu o aminovém číslu 210 mg na gram. Mícháním se směs zhomogenizuje a přidá se 30 hmot. dílů roztoku kyselého akrylátu po částech za intenzivního míchání. Tvrdidlo je vhodné pro epoxidové kompozice aplikované na mokřých podkladech.

Příklad 3

Polyaminické tvrdidlo nonylfenolového typu

A.

Kondenzát je připraven z těchto složek:

0,7 molu technického p-kresolu světle růžové barvy, 0,3 molu nonylfenolu, 0,8 molu dietyléntriaminu, 0,3 molu trietylénpentaminu, 0,2 molu metylénbiscyklohexylaminu a 1,05 molu formaldehydu.

Postup přípravy je stejný jako v příkladu 1.

B.

Kyselý polyakrylát je připraven z těchto složek:

4 % hmot. kyseliny metakrylové, 31 % hmot. butylakrylátu, 10 % hmot. metylakry-

látu, 28 % hmot. metylmetakrylátu, 10 % hmot. hydroxyethylakrylátu, 5 % hmot. hydroxypropylmetakrylátu, 2 % hmot. N-metylolakrylamidu, 8 % hmot. vinylacetátu a 2 procenta hmot. styrenu.

Způsob přípravy:

100 hmot. dílů kondenzátu se rozmíchá

s 0,2 hmot. dílu hydrochinonu, 3 hmot. díly aminoamidu o aminovém čísle 400 mg KOH/g a 15 hmot. díly oxidovaného butadienstyrenového kopolymeru o čísle kyselosti 20 miligramů KOH/g. Potom se postupně přidává za současného zvyšování teploty 35 hmot. dílů kyselého akrylátového kopolymeru ve 4 hmot. dílech isopropylalkoholu a 6 hmot. dílech etylglykoléteri.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Polyaminická tvrdidla pro vytvrzování epoxidových kompozic zejména pod vodou a na mokřích podkladech na bázi polyaminů, alkylfenolů, aldehydů a aditiv připravená reakcí 100 hmot. dílů kondenzátu vzniklého z 1 molu a/nebo alkylfenolů s počtem uhlíkových atomů v alkyly 1 a/nebo 9 až 12, dále z 0,9 až 1,3 molu polyaminů s nejméně 2 primárními aminovými skupinami, zejména alifatických a/nebo cykloalifatických s počtem uhlíkových atomů 4 až 15 a dále z 0,9 až 1,1 molu formaldehydu s 20 až 35 hmot. díly kyselého akrylátového kopolymeru obsahujícího 4 až 6 % hmot. alfa, beta nenasyčených monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 3 až 4, 65 až 80 % hmot. alkylesterů těchto kyselin s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 8, 4 až 15 % hmot. hydroxyalkylesterů odvozených od kyselin akrylové a/nebo metakrylové a dvojmocných alkoholů s počtem uhlíkových atomů 1 až 3, 2 až 15 % hmot. N-metylolamidů a/nebo N-metyloléteri kyselin akrylové a/nebo metakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkoxykupině

1 až 4 a 10 % hmot. monovinyllických monomerů, zejména styrenu a vinylacetátu a 5 až 20 hmot. díly alifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 4 až 6, zejména etyl- a butylglykolétery, případně až 25 hmot. díly aditiv, zejména polyesterů na bázi glykolů, dikarboxylových kyselin o počtu uhlíkových atomů 4 až 8, hydrochinonu, kyseliny akrylové a/nebo metakrylové, alifatické aminy s počtem uhlíkových atomů 10 až 18, aminoamidů na bázi mastných kyselin a polyaminů, aminoaduktů na bázi epoxidovaných mastných kyselin a polyaminů, solí polyaminů a oxidovaných butadienstyrenových kopolymerů.

2. Polyaminická tvrdidla podle bodu 1, připravená vzájemnou reakcí kondenzátů s kyselým akrylátovým kopolymerem přidávaným ve formě roztoku v alkoholech a/nebo glykoléterech, s výhodou za přítomnosti volných polyaminů, přičemž se kyselá aditiva přidávají s výhodou rozpuštěná v kyselém akrylátovém kopolymeru a aminická aditiva se homogenizují v aduktu.