



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 848

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 09 78
(21) PV 6182-78

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/50 ✓

(40) Zveřejněno 31 01 80
(45) Vydáno 01 02 83

(75)

Autor vynálezu LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE
LUŇÁK STANISLAV ing. CSc., PARDUBICE
HORÁČEK JOSEF ing., PARDUBICE
ČERMÁK JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE

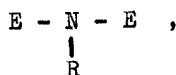
(54) Polyaminové tvrdidlo pro vytvrzování epoxidových pryskyřic nebo jejich kompozic

1

Vynález se týká nového typu polyaminového tvrdidla pro vytvrzování epoxidových pryskyřic nebo kompozic těchto pryskyřic s modifikujícími látkami a aditivy.

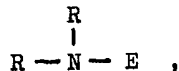
Epoxidové pryskyřice na bázi Bisfenolu A a jiných aromatických fenolů, případně novolaků, mají díky tuhé aromatické struktuře základních řetězců křehký charakter, který se projevuje nejenom u samotných pryskyřic o teplotě měknutí nad 50 °C, ale i u vytvrzených kompozic, nejsou-li nějakou další složkou tyto hmoty modifikovány. Z literatury je známa celá řada možností, jak zlepšit mechanické vlastnosti vytvrzených epoxidů. Řeší se to nejčastěji přidávkou látek s ohebnou strukturou, které slouží jako vnější nebo vnitřní plastifikátory nebo plastifikující tvrdidla. Tyto plastifikující sloučeniny jsou však často strukturně odlišné, nedokonale mísitelné, citlivé na tepelnou nebo světelnou degradaci a také nevýhodné po stránce ekonomické.

K výrazné změně vlastností dochází při poměrně malém zásahu do struktury vytvrzované hmoty přidávkou vytvrzujících polyaminů (francozský patent č. 1 155 368, americký patent č. 2 817 644 a 2 897 179, britský patent č. 781 412; A. Renner a kol.: *Chimia* 19 (1965), č. 3, str. 120 - 162; H. Jahn: *Epoxidharze*. Leipzig 1969, str. 45, 159, 162). Většina používaných polyaminů obsahuje primární aminové skupiny, takže po vytvrzení se ve hmotě vyskytují útvary struktury



200 848

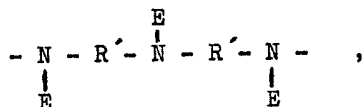
kde $\underline{R}$ znamená zbytek polyaminu a $\underline{E}$ zbytek epoxidové pryskyřice. Ať už $\underline{R}$ obsahuje dlouhý nebo krátký řetězec, představuje seskupení dvou epoxidových zbytků těsně kolem atomu dusíku tuhý blok, který může být příčinou nedostatečné houževnatosti vytvrzené hmoty. Použije-li se však jako tvrdidlo sekundární amin, vzniklý element má strukturu



která má pouze 1 epoxidový řetězec na aminovém dusíku oddělený od druhého epoxidového řetězce na dalším sekundárním aminovém dusíku. Při aplikaci těchto dvou typů aminových tvrdidel při stejném počtu aktivních vodíků na 1 mol tvrdidla vznikají v prvním případě elementy



ve druhém případě



kde $\underline{R}$ a $\underline{E}$ představují shora uvedené skupiny a $\underline{R}'$ je alkylenový řetězec (zpravidla etylenový nebo propylenový) mezi jednotlivými aminoskupinami polyaminu, přičemž druhý typ je po vytvrzení mechanicky odolnější, i když celková funkcionalita a hustota sítě je přibližně stejná. Jeho nedostatkem je však podstatně menší rychlost vytvrzování. Sekundární amin totiž reaguje podle struktury až 8krát pomaleji než obdobný primární amin a kromě toho má nižší tepelnou odolnost.

Uvedené obtíže prakticky odstraňuje vynález, jehož předmětem je polyaminové tvrdidlo pro vytvrzování epoxidových pryskyřic nebo jejich kompozic s modifikujícími látkami a/nebo aditiv. Podstata vynálezu spočívá v tom, že toto tvrdidlo je směsí sestávající ze 40 až 97 hmot. % alifatických a/nebo cykloalifatických polyaminů obsahujících v molekule jak primární, tak i sekundární aminoskupiny, přičemž obsah primárních aminoskupin je nižší, než odpovídá poměru jedné této aminoskupiny na 100 g hmoty aminu, a ze 3 až 60 hmot. % sekundárních aminů, které obsahují alespoň jednu sekundární aminoskupinu na 30 g hmoty aminu. Takové tvrdidlo je tvořeno s výhodou technickou směsí, která vzniká hydrogenací aduktů cykloalifatických aminů, zejména cyklohexylaminu, s akrylonitrilem.

Uvedená směs obsahuje vedle hlavního produktu N-cyklohexyl-1,3-propylendiaminu ještě 3 až 50 hmot. % bis(N-cyklohexyl-3-aminopropyl)aminu. Jako amin lze použít také např. N-metyl-1,3-etylendiamin, N,N'-dimetyl-1,3-propylendiamin, N-cyklohexyl-1,3-propylendiamin, bis(4-amino-3-methylcyklohexyl)metan, bis(4-aminocyklohexyl)propan, bis(N-cyklohexyl-3-aminopropyl)amin, bis[3-(1-morfolyl)propyl]amin apod.

Tvrdidla podle vynálezu je možno použít pro vytvrzování celé řady různých typů epoxidových pryskyřic, nejčastěji těch, které vznikají kondenzačními reakcemi epichlorhydrinu, β -metylepichlorhydrinu nebo α,γ -glycerindichlorhydrinu s polyfenoly, např. 4,4'-dihydroxydifenylmetanem, 4,4'-dihydroxydifenylpropanem, rezorcínem, hydrochinonem, fenolickými novolaky apod., ale také fenylglycidyléterů alifatických polyolů, triglyci-

dylkyanurátu, polyglycidylesterů polykarboxylových kyselin atd. Vytvrzovat lze jak pryskyřice samotné, tak i kompozice na jejich bázi obsahující modifikující látky a/nebo aditiva, jako např. urychlovače, plastifikátory, rozpouštědla, pigmenty, barviva, plniva, různé makromolekulární sloučeniny a případně ještě další. Tvrdidlo se používá v poměru 1 až 50 g na každých 100 g epoxidové pryskyřice.

Produkty vytvrzené polyaminovým tvrdidlem podle vynálezu ve srovnání s produkty vytvrzovanými polyaminovými tvrdidly dosud známými a používanými mají přednosti zejména v tom, že mají jak výborné mechanické vlastnosti, tak i dobrou tepelnou odolnost a současně i výhodnou reakční rychlost pro většinu zpracovatelských oborů. Těchto vlastností nebylo pomocí tvrdidel zatím v tomto komplexu dosahováno.

Příklady provedení:

Příklad 1

Do polyetylenové nádoby o obsahu 1000 cm^3 se naváží 400 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,52/100 g, 131 g N-cyklohexyl-1,3-propylen-diaminu s obsahem 12 % bis(N-cyklohexyl-5-aminopropyl)aminu. Reakční produkt se promíchá a odlévá do připravených forem. Vytvrzuje se 12 hod. při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a dotvrdí 2 hod/100 $^{\circ}\text{C}$. Produkt poskytuje pevnost v ohybu rázem přes 60 kJ/m^2 s maximem 97 kJ, pevnost v ohybu 108 MPa, modul pružnosti 2637 MPa.

Příklad 2

Postup podle příkladu 1, s tím rozdílem, že se přidá ještě 40 g dibutylftalátu a 100 g porcelánové moučky. Kompozice se používá jako tmel, který je nutno dotvrdit při ca $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomocí infralampy. Poskytuje hmoty houževnaté s dobrými výplňovými vlastnostmi.

Příklad 3

Do polyetylenové nádoby obsahu 1000 cm^3 se naváží 400 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice použité v příkladu 1, 40 g butylglycidyléteru a 37 g bis(4-aminocyklohexyl)propanu s obsahem 15 % hmot. bis(N-cyklohexyl-3-aminopropyl)aminu. Touto reakční směsí se naimpregnuje sklotextil, slisuje za normální teploty a pak vytvrdí 3 hod. při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Laminát má dobré mechanické vlastnosti a tepelnou odolnost.

Příklad 4

Do polyetylenové nádoby o obsahu 1000 cm^3 se naváží 400 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,52/100 g, 32,5 g bis(4-amino-3-methylcyklohexyl)-metanu a 3,6 g bis(N-cyklohexyl-3-aminopropyl)aminu. Reakční produkt se promíchá a odlévá do forem. Po vytvrzení 12 hod/20 $^{\circ}\text{C}$ a dotvrzení 2 hod/100 $^{\circ}\text{C}$ poskytuje tělíska, která proti stejné epoxidové pryskyřici vytvrzené samotným bis(4-aminocyklohexyl)metanem mají o 28 % vyšší houževnatost a vyšší pevnost v ohybu.

Příklad 5

Postupuje se jako v případě 4, s tím rozdílem, že se místo bis(4-amino-3-methylcyklohexyl)

200 848

metanu přidá 27 g bis(4-aminocyklohexyl)metanu. Proti tělískům vytvrzeným samotným bis(4-aminocyklohexyl)metanem zvýší se rázová houževnatost o 16 %.

Příklad 6

Do polyetylenové nádoby se odváží 100 g nízkomolekulární resorcinové epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,59/100 g, 4 g dietyltriaminu, 5 g N,N'-dimetylpropylendiaminu a 10 g polyvinylbutyralu a směs se 10 min. promíchává el. míchačkou. Vzniklou kompozici lze použít pro lepení kovových plechů 24 hod. při normální teplotě a 4 hod. při 100 °C. Lepené spoje mají vynikající pevnost v loupání.

Příklad 7

100 g epoxidové pryskyřice na bázi kondenzačního produktu epichlorhydrinu s dianem o teplotě měknutí 96 °C a epoxidovém ekvivalentu 0,096/100 g se rozemele na kladivovém mlýnu a smíchá se se 4 g dikyandiamidu a 2 g pevné hmoty, sestávající z 1 g aerosilu a 1 g bis (N-cyklohexyl-3-aminopropyl)aminu, a 50 g TiO₂ rutilového typu, 2 g nízkomolekulárního polybutylakrylátu. Směs se zhomogenizuje při 80 až 100 °C v kontinuálním hnětiči typu Buss a vzniklá kompozice se rozemele. Získaný prášek lze použít jako práškovou nátěrovou hmotu pro elektrostatické nanášení. Vytvořený film po vytvrzení 10 minut/196 °C má vynikající mechanické vlastnosti, dobrý rozliv a je odolný proti alkáliím a alifatickým i aromatickým rozpouštědlům.

Příklad 8

Postup podle příkladu 6, s tím rozdílem, že místo N,N'-dimetylpropylendiaminu se použije 6 g bis[3-(1-morfolyl)propyl]aminu. Lepidlo výborně smáčí povrch kovových předmětů a po vytvrzení má výbornou pevnost v loupání.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Polyaminové tvrdidlo pro vytvrzování epoxidových pryskyřic nebo jejich kompozic s modifikujícími látkami a/nebo aditivu, vyznačující se tím, že je tvořeno směsí sestávající ze 40 až 97 hmot. % alifatických a/nebo cykloalifatických polyaminů obsahujících v molekule jak primární, tak i sekundární aminoskupiny, přičemž obsah primárních aminoskupin je nižší, než odpovídá poměru jedné této aminoskupiny na 100 g hmoty aminu, a ze 3 až 60 hmot. % sekundárních aminů, které obsahují alespoň jednu sekundární aminoskupinu na 30 g hmoty aminu.
2. Polyaminové tvrdidlo podle bodu 1, vyznačující se tím, že je tvořeno s výhodou technickou směsí aminů vzniklou hydrogenací aduktů cykloalifatických aminů, zejména cyklohexylaminu, s akrylonitrilem.