



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 381

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 59/50

(21) PV 5333-87.J

(22) Přihlášeno 14 07 87

(40) Zveřejněno 10 02 89

(45) Vydáno 22.6.1990

(75)
Autor vynálezu

WIESNER IVO ing.,

KRŠŇÁK FRANTIŠEK dipl. tech., ÚSTÍ NAD LABEM,

EXNEROVÁ KARLA ing., DĚČÍN,

JAROLÍMEK PŘEMYSL RNDr. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Adukty, zejména pro tvrzení a modifikaci
epoxidových pryskyřic

(57) Řešení spadá do oblasti syntetických pryskyřic a tvrdidel a může být využito v řadě odvětví při technologickém zpracování výrobků na bázi epoxidových pryskyřic. Je řešen problém přípravy adičních tvrdidel s nízkou tenzí par, nízkou toxicitou, vynikající snášenlivostí se známými typy epoxidových pryskyřic a velmi dobrými mechanickými vlastnostmi po vytvrzení. Podstatou řešení je adukt připravený reakcí směsi alifatických a heterocyklických polyaminů s alifatickými, cyklickými nebo aromatickými epoxidovými sloučeninami v molárním poměru polyamin : epoxid = 1 až 10 : 1. Adukty lze dle potřeby dále modifikovat přidávkou esterů kyseliny akrylové, maleinové či fumarové, nebo vlastností aduktu upravovat přísady urychlovačů tvrzení, látek ovlivňujících tokové a rozlivové parametry.

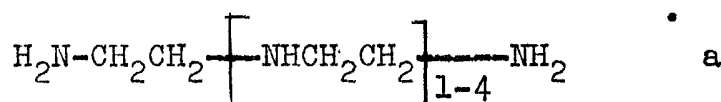
Vynález se týká aduktů, zejména pro tvrzení a modifikaci epoxidových pryskyřic majících nižší toxicitu a zlepšené užité vlastnosti.

Pro tvrzení epoxidových pryskyřic se používají různé typy aminických tvrdidel, závisle na požadovaných zpracovatelských parametrech, cílových vlastnostech vytvrzené hmoty a hospodářských ukazatelů. Běžně se používají adukty polyaminů s nízkomolekulárními epoxidovými sloučeninami, zejména mono- a diglycidyletery alkoholů, fenolů, glycidylaminů, glycidylsulfidů a nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianů. Oblíbené jsou i adukty polyaminů s epoxidovými sloučeninami získávanými epoxidací nenasyčených sloučenin, jako jsou například propylen, styren, cyklohexan, alfa-olefiny, vysychavé oleje a podobně. Podle charakteru použitého epoxidu a polyaminu, mají adukty řadu příznivých i nepříznivých vlastností. Mezi příznivé patří zejména snížení tenze par, zlepšení procesu vytvrzování, zvýšení tvarové stability za tepla, zlepšení odolnosti vůči vodě a některým chemikáliím a podobně. Z nedostatků je to především stále ještě vysoká tenze par, poměrně vysoký obsah těkavých polyaminů majících obvykle značnou toxicitu, vysoká viskozita, limitovaná snášlivost s řadou modifikovaných epoxidových pryskyřic a ne vždy vyhovující parametry po delší době

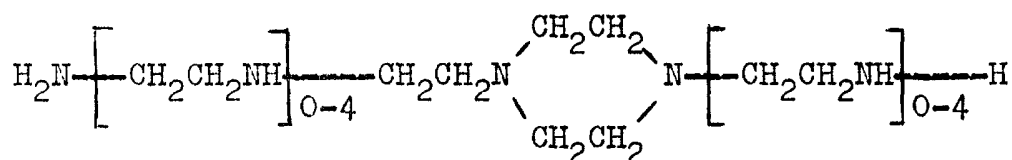
skladování. Uvedené nedostatky se řeší různými cestami, zejména výběrem speciálních epoxidů, použitím dalších modifikátorů nebo egalizátorů a podobně. Všeobecně platí, že nalézt vhodný typ modifikovaného tvrdidla aduktového typu je problém velmi obtížný a ne vždy objektivně řešitelný. Pro řadu aplikačních oblastí, například ve stavebnictví, by bylo výhodné použití aduktů, ale na závalu je často její vyšší cena, značná tenze par a ne zcela vyhovující reologické a povrchové vlastnosti. Podobná situace je v oblasti přípravy tmelů, lepidel a laminačních hmot. Výrobci epoxidových hmot proto velmi intenzívně provádějí vývoj nových lepších tvrdidel, zejména na bázi aduktů epoxidů s polyamidy, zatím se však nedaří řešit typ univerzálně použitelného a vyhovujícího aduktu pro tvrzení epoxidových pryskyřic.

Při vývoji nových typů tvrdících látek pro epoxidy jsme našli, že lze připravit adukty velmi dobrých vlastností, majících nízkou tenzi par a dobrou snášenlivost s většinou známých typů nemodifikovaných a modifikovaných epoxidových pryskyřic.

Adukty podle vynálezu jsou připravitelné ze směsi polyaminu obsahujících 20 až 90 hmot. % alifatických polyaminů struktury



10 až 80 hmot. % heterocyklických polyaminů struktury



s alifatickými, cyklickými nebo aromatickými epoxidovými sloučeninami o střední molekulové hmotnosti 44 až 600, v molárním poměru polyamin: epoxid = 1 až 10 : 1.

Z epoxidových sloučenin se s výhodou používá etylenoxid, propylenoxid, cyklohexenoxid, epoxidované nenasycené terpeny,

například limonenoxid, epoxidované alfaolefiny o C_5 až C_{10} , glycidetery alifatických monoalkoholů nebo polyolů, aromatické glycidetery a nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti 340 až 600. V odůvodněných případech je možno použít výhodně i směsi epoxidů, technické frakce nebo destilační řezy. Vlastnosti aduktů podle vynálezu lze případně modifikovat přidavkem esterů kyseliny akrylové, fumarové, maleinové či skořicové. Podle potřeby lze adukty upravovat též přidavkem urychlovačů tvrzení, látek upravujících rheologické a povrchové vlastnosti, barvu a pach. Výchozí směsi polyaminů lze připravovat pouhým smísením složek, tepelnou či katalytickou cyklizací nebo alkylací dichloretanem, nebo jinými známými způsoby. Postup přípravy spočívá v příkapu epoxidu do předložené směsi polyaminů za míchání, přičemž se teplota reagující směsi obvykle udržuje pod $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po skončení příkapu epoxidu se reakční směs ponechává obvykle 15 až 60 minut při 80 až $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ doreagovat.

Adukty podle vynálezu jsou kapaliny o viskozitě 150 až 150 000 mPa.s/ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a s většinou známých epoxidových pryskyřic i modifikátů jsou neomezeně mísitelné. Význačnou výhodou je nízká tenze par, která nepřevyšuje při pokojové teplotě 10 Pa, přičemž vývoj toxických par nad velkými plochami aplikací (lité podlahy) je nepatrný nebo žádný. Díky kombinované struktuře výchozích polyaminů se dosahuje u epoxidových pryskyřic vytvrzených adukty podle vynálezu velmi dobrých mechanických parametrů, hmoty jsou vysoce houževnaté a dobře odolávají agresivním vodám a dalším chemickým činitelům.

Příklad 1

Do aparatury sestávající s tříhrdlé Kellerovy baňky objemu 500 ml, vybavené míchadlem se předloží 1,5 molu směsi polyaminů o složení
 10,5 g (0,102 molu) dietylentriaminu,
 32,9 g (0,225 molu) trietylentetraminu,

77,0 g (0,407 molu) tetraetylenpentaminu,
127,8 g (0,55 molu) pentaetylenhexaminu,
27,9 g (0,216 molu) N-aminoethylpiperazinu a směs se za mí-
chání vyhřeje na 50 °C. Za míchání se přikapává 114 g
(1 mol) allylglycideteru takovou rychlostí, aby reakční tep-
lota nepřestoupila 80 °C. Po skončení příkapu se směs nechá
30 minut doreagovat, načež se přidá 5 g kyseliny salicylové
a po 10 minutové homogenizaci se produkt chladí a vypouští.
Produktem je kapalina o viskozitě 458 mPa.s/25 °C, mající
aminové číslo 1025 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnost 39,91.

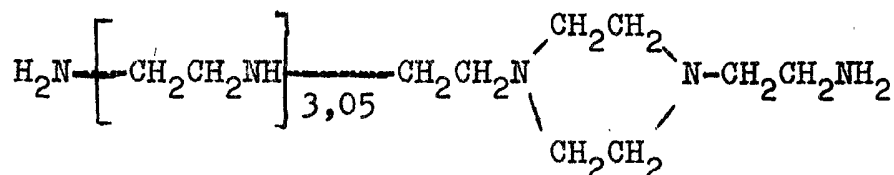
Příklad 2

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 129 g (1
mol) N-aminoethylpiperazinu a 275 g (1 mol) hexaetylenheptami-
nu. Při 30 až 35 °C se ke směsi za míchání a přichlazování
připouští ke dnu baňky 88 g (2 moly) plynného etylenoxidu
rychlostí 50 ml/minutu. Reakční směs se po ukončení přívodu
etylenoxidu vyhřeje na 90 °C a nechá se 15 minut doreagovat.
Produktem je kapalina o viskozitě 607 mPa.s/25 °C, o amino-
vém čísle 1138 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnosti 49,20.

Příklad 3

Do aparatury s baňkou objemu 2000 ml, vybavené míchad-
lem, zpětným chladičem a teploměrem, se předloží 5 molů směsi
polyaminů o složení

475 g (2,5 molu) tetraetylenpentaminu,
232 g (1 mol) pentaetylenhexaminu,
138 g (0,5 molu) hexaetylenheptaminu,
301 g (1 mol) heterocyklického polyaminu popisovaného vzorcem



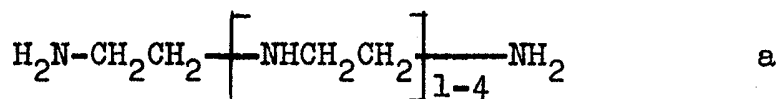
Směs se vyhřeje na 60 až 62 °C a během 3 hodin se přikapává 182 g (0,50 molu) nízkomolekulární dianové epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 364. Po skončení přikapu se reakční směs nechá 60 minut doreagovat. Produktem je kapalina o viskozitě 12 432 mPa.s/25 °C, mající aminové číslo 695 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnost 53,78.

Příklad 4

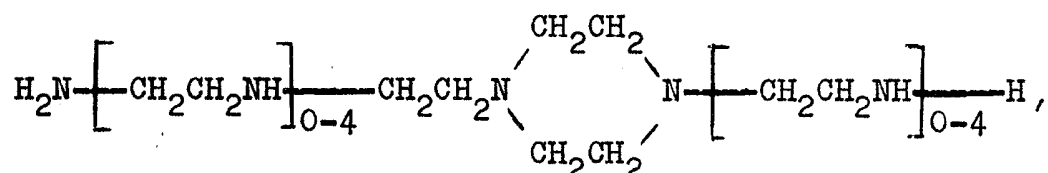
Do aparatury se předloží 3 moly směsi polyaminů o složení: 35,6 % dietylentriaminu, 34,4 % trietylentetraminu, 14,2 % N-aminoethylpiperazinu a 16,4 % bis-(N,N'-aminoethyl)piperazinu. Směs se vyhřeje na 50 až 52 °C a za míchání a přichlazování se 3 hodiny přikapává 98,1 g (1 mol) cyklohexanoxidu. Po skončení přikapu se reakční směs nechá 2 hodiny doreagovat při 98 až 100 °C, načež se ochladí na 40 až 42 °C a během 30 minut se přikape 15 g 1,4-butandioldiakrylátu. Produktem je viskózní kapalina o aminovém čísle 890 mg KOH/g, ekvivalentní hmotnosti 42,71 a viskozitě 1890 mPa.s/25 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Adukty, zejména pro tvrzení a modifikaci epoxidových pryskyřic, připravitelné reakcí směsi polyaminů, sestávající z 20 až 90 hmot. % alifatických polyaminů struktury



10 až 90 hmot. % heterocyklických polyaminů struktury



s alifatickými, cyklickými nebo aromatickými epoxidovými sloučeninami o střední molekulové hmotnosti 44 až 600, v molárním poměru polyamin : epoxid = 1 až 10 : 1.