



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

248 527

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 07 85
(21) PV 4990-85

(51) Int. Cl.⁷

C 08 G 59/50

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 01 07 88

(75)
Autor vynálezu

KADLEČEK FRANTIŠEK,
VAVŘINEC LADISLAV ing.,
PÁDĚL JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM,
MLEZIVA JOSEF prof. dr. ing. DrSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy aminového tvrdidla epoxidových pryskyřic

Způsob přípravy kapalného tvrdidla epoxidových pryskyřic s vysokým vodíkovým ekvivalentem, použitelného pro bez-rozpouštědlové systémy spočívající v přidání roztoku epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 200 až 800 v benzylalkoholu k nadbytku polyaminu obsahujícího nejméně tři aminové vodíky v molekule. nebo ke směsi polyaminu obsahujícího nejméně 4 aminové vodíky v molekule a cyklohexylaminu za teplot 10 až 120 °C a v následujícím zahřátí na 50 až 160 °C, přičemž molární poměr epoxidové pryskyřice a polyaminu nebo směsi polyamin-cyklohexylamin je v rozmezí od 1 : 2 do 1 : 10. Vynálezu může být použito při zpracování licích pryskyřic, plastbetonů, vyztužených plastů, tmelů, lepidel a nátěrových hmot.

Vynález řeší přípravu kapalného aminového tvrdidla epoxidových pryskyřic na bázi aduktů epoxidových pryskyřic a polyaminů.

Vytvrzování epoxidových pryskyřic aminovými adukty je již dlouho známo a široce používáno. Princip přípravy těchto aduktů spočívá v tom, že na 1 mol epoxidové pryskyřice obsahující dvě epoxidové skupiny v molekule se dávkuje 2 a více molů polyaminu. Postup přípravy bývá ten, že k roztoku polyaminu se za míchání přidává epoxidová pryskyřice a po proběhnutí reakce se oddestiluje přebytek polyaminu a rozpouštědla. Jako rozpouštědla se používají ketony, estery, diacetonalkohol, glykolethery, butylalkohol, isopropylalkohol, toluen a xylen, případně jejich kombinace. Tyto adukty se připravují ze středněmolekulárních pryskyřic o relativní molekulové hmotnosti zpravidla větší než 800 a používají se pro nátěrové hmoty na vzduchu zasychající. Jejich výhodou je zabránění vzniku povrchových vad u nátěrů a snazší dávkování. Tyto adukty se dosud výhradně používaly pro nátěrové hmoty, neboť samotné adukty připravené ze středněmolekulárních epoxidových pryskyřic a polyaminů jsou tvrdé pryskyřice o bodu tání $95 \pm 105^{\circ}\text{C}$, které pro aplikaci je nutno rozpustit v organickém rozpouštědle, které se při zpracování odpaří. Jejich použití pro licí účely nebylo možné pro vysokou viskozitu výšekonzentrovaných roztoků a pro obtíže s tékáním použitých rozpouštědel z tlustých vrstev.

Zjistili jsme, že je možné připravit kapalně tvrdidlo aduktového typu, použitelné pro licí kompozice, např. pro plastbetony, licí podlahoviny aj., tak, že se jako ředidlo použije benzylalkohol, jako polyamin látka obsahující nejméně 3 aktivní aminové vodíky nebo směs polyaminu obsahujícího nejméně 4 aktivní aminové vodíky a cyklohexylaminu a použitá epoxidová pryskyřice má relativní molekulovou hmotnost 200 až 800. Molární poměr

epoxidové pryskyřice a polyaminu, resp. směsi polyaminu a cyklohexylaminu, je v rozmezí 1 : 2 až 1 : 10, obsah benzylalkoholu ve směsi 3 až 30 % hmot. Příprava tvrdidla spočívá v tom, že k polyaminu nebo jeho směsi s cyklohexylaminem, případně za přítomnosti benzylalkoholu, se při teplotě 10 až 120°C za míchání přidává roztok epoxidové pryskyřice v benzylalkoholu a vzniklá reakční směs se zahřívá na teplotu 50 až 160°C po dobu 0,1 až 10 hodin. Optimální teplota pro mísení složek je 50 až 70°C, optimální teplota při následné reakci je 90 až 120°C. Tento postup je pro udržení teploty výhodnější než zředění aduktu benzylalkoholem až po reakci. Pro přípravu kapalných tvrdidel se jeví optimální molární poměr polyaminu nebo jeho směsi s cyklohexylaminem k epoxidové pryskyřici 2 : 1 až 4 : 1, optimální množství benzylalkoholu v tvrdidle 5 až 20 % hmot., optimální hmotnostní poměr polyaminu s minimálně 4 aktivními vodíky v molekule a cyklohexylaminu 95 až 85 ku 5 až 15.

Vhodnou epoxidovou pryskyřicí může být jakákoliv sloučenina obsahující více než jednu glycidyletherovou, glycidylesterovou nebo glycidylaminovou skupinu v molekule i produkty epoxidace nenasycených sloučenin, obsahující více než jednu oxiranovou skupinu v molekule.

Jako polyamin obsahující nejméně 3 aktivní vodíky v molekule lze použít např. N-cyklohexyl-1,3-diaminopropan, N-aminoethylpiperazin, adukty monoglycidyletherů na diaminy a další. Jako polyamin obsahující nejméně 4 aminové aktivní vodíky v molekule lze použít např. ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, hexamethylendiamin, izomerní trimethylhexamethylendiaminy, menthandiamin, isoforondiamin, m-fenylendiamin, 4,4'-diaminodifenylmethan a další, nebo jejich směsi. Místo cyklohexylaminu lze použít také benzylamin nebo oktadecylamin, ale vlastnosti získaných tvrdidel jsou méně výhodné.

K rychlému vytvrzování lze použít i přídavku známých urychlovačů jako vody, alkoholů, fenolů, terc. aminů, hydroxykarboxylových kyselin, síry aj.

Připravená aduktová tvrdidla lze s výhodou použít pro vytvrzování epoxidových licích pryskyřic, plastbetonů, lepidel, tmelů, elektroizolačních materiálů, vyztužených konstrukčních materiálů a podobně. Vhodné jsou i pro použití v epoxidových nátěrových hmotách. Jejich výhodou je dávkování ve větším

množství než u běžných polyaminových tvrdidel jako např. diethylentriaminu, a tím menší citlivost na nepřesnosti v dávkování. Ve srovnání s diethylentriaminem jako tvrdidlem lze dosáhnout vyšších mechanických pevností a nižšího lineárního smrštění. Použitý benzylalkohol z tlustých vrstev netěká a zůstává zachycen v polymerní síti.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nikterak neomezuje.

Příklad 1

K 200 g diethylentriaminu a 25 g cyklohexylaminu se při 50°C za míchání přidá 141 g epoxidové pryskyřice připravené reakcí dianu s epichlorhydrinem v alkalickém prostředí (obsahující 0,33 molu epoxidových skupin ve 100 g), zředěné 35 g benzylalkoholu a zahřáté na 70°C. Nastane reakce spojená s vývojem tepla. Chlazením se teplota násady udržuje na 90°C. Po přidání veškerého roztoku pryskyřice se teplota obsahu reaktoru udržuje 2 h na 90°C, pak se ochladí na 60°C a vzniklý produkt se sfiltruje. Získá se tvrdidlo o viskozitě 580 mPa.s při 25°C o aminovém čísle 823 mg KOH/g.

Příklad 2

K 317 g N-cyklohexyl-1,3-diaminopropanu zředěnému 5 g benzylalkoholu se při 50°C za míchání přidá 141 g epoxidové pryskyřice jako v příkladu 1, zředěné 30 g benzylalkoholu a zahřáté na 70°C. Během přidávání pryskyřice se teplota udržuje na 100°C. Po přidání veškeré pryskyřice se teplota 100°C udržuje ještě 1 h, ochladí se na 60°C a obsah reaktoru se sfiltruje. Získá se tvrdidlo o viskozitě 900 mPa.s při 25°C o aminovém čísle 632 mg KOH/g.

Příklad 3

K 210 g diethylentriaminu zahřátému na 60°C se za míchání přidá 141 g epoxidové pryskyřice jako v příkladu 1, zředěné 35 g benzylalkoholu. Další zpracování je obdobné jako v příkladu 1. Získá se tvrdidlo o viskozitě 807 mPa.s při 25°C a o aminovém čísle 820 mg KOH/g.

Příklad 4

Licí epoxidová kompozice připravená z 56 hmot. dílů epoxidové pryskyřice na bázi dianu a epichlorhydrinu, obsahující 0,42 molu epoxidových skupin ve 100 g, 12 hmot. dílů dibutylmaleinátu, 12 hmot. dílů bis(2-ethylhexyl)ftalátu, 16 hmot. dílů křemeliny a 4 hmot. dílů železité žluti byla při 20°C vytvrzena tvrdidly připravenými v příkladech 1 až 3 a jako srovnávací tvrdidlo byl použit diethylentriamin.

Tvrdidlo	Diethylen- triamin	Příklad č.		
		1	2	3
množství tvrdidla g na 100 g kompozice	9,0	18,0	24,0	17,0
tvrdost po 14 dnech MPa	208	220	223	220
při 50°C MPa	54	77	72	58
mez pevnosti				
v tlaku MPa	65	79	81	65
v tahu MPa	31	34	36	32
v ohybu MPa	47	51	50	52
lineární smrštění při vytvrzování %	0,38	0,23	0,20	0,30

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy aminového tvrdidla epoxidových pryskyřic reakcí epoxidové pryskyřice s nadbytkem polyaminu, vyznačený tím, že se roztok epoxidové pryskyřice o relativní molekulové hmotnosti 200 až 800 v benzylalkoholu, o koncentraci 70 až 97 % hmot., za míchání při teplotě 10 až 120°C přidává k polyaminu obsahujícímu v molekule nejméně 3 aminové vodíky, nebo ke směsi polyaminu obsahujícího nejméně 4 aminové vodíky a cyklohexylaminu, přičemž molární poměr epoxidové pryskyřice k polyaminu nebo ke směsi polyamin-cyklohexylamin je v rozmezí 1 : 2 až 1 : 10 a polyamin je popřípadě zředěn benzylalkoholem, načež se vzniklý produkt zahřívá na teplotu 50 až 160°C po dobu 0,1 až 10 hodin.