



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232282

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 L 79/02

(22) Přihlášeno 29 06 83
(21) (PV 4835-83)

(40) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., Ústí nad Labem

(54) Kompozice polyaminických aduktů

Vynález se týká oboru syntetických pryskyřic. Je řešen technický problém přípravy bezrozpouštědlových kapalných tvrdidel pro houževnatá epoxidová pojiva. Podstatou vynálezu je kompozice sestávající ze směsi polyenpolyamidů, aduktů polyenpolyamidů s akryláty a aduktů polyenpolyaminů s epoxidovými pryskyřicemi. Vynález může být využito ve všech oblastech, kde připadá v úvahu aplikace epoxidů s vytvrzováním do teplot cca 80° C.

Vynález se týká kompozice polyaminických aduktů na bázi epoxidových pryskyřic, esterů kyseliny akrylové a polyamidů.

Adiční produkty vznikající reakcí mezi polyaminy a epoxidovými pryskyřicemi nebo estery kyseliny akrylové, nalézají použití v řadě odvětví, zejména pak jako vytvrzující složky epoxidových nebo polyizokyanátových pryskyřic. Adukty polyaminů s akryláty se používají jen výjimečně, protože způsobují nepravidelnou strukturu polymerní sítě, vedoucí k nepřilíživě dobrým mechanickým parametrům vytvrzené hmoty.

Oproti tomu adukty epoxidů s polyaminy dovolují vytváření poměrně rovnoměrné struktury sítě, ale je nutno je zpracovávat a používat buďto ve formě roztoků v těkavých rozpouštědlech, nebo v přebytkovém polyaminu. Obvykle se používají 50 až 70 % roztoky aduktů v polyaminech, které poskytují po vytvrzení hmoty se zvýšenou tepelnou stabilitou, poměrně dobrými hodnotami pevnosti v tahu a tlaku, ale s nízkými hodnotami rázové pevnosti a vysokou křehkostí.

Nyní jsme našli kompozici polyaminických aduktů, poskytující vyváženou strukturu sítě vytvrzených hmot, které jsou houževnaté a mají velmi dobré mechanické parametry. Kompozice podle vynálezu sestává hmotnostně z 5 až 20 dílů alifatických polyenpolyaminů o stř. molekulové hmotnosti 103 až 350, aminovém čísle 800 až 1 630 mg KOH/g a - stř. ekvivalentní hmotnosti 20 až 50; 10 až 30 dílů aduktu o střední molekulové hmotnosti 230 až 600, aminovém čísle 500 až 700 mg KOH/g a střední ekvivalentní hmotnosti 57 až 100, připravitelného reakcí jednoho molového dílu polyenpolyaminu s jedním molovým dílem C_{4-12} esterů kyseliny akrylové; a z 60 až 85 dílů aduktu o střední molekulové hmotnosti 546 až 1 300, aminovém čísle 430 až 800 mg KOH/g a stř. ekvivalentní hmotnosti 60 až 108, připravitelné reakcí jednoho molárního dílu epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 600 se dvěma molárními díly polyenpolyaminu.

Kompozice podle vynálezu může ještě obsahovat dle potřeby 1 až 15 hmot. % plastifikátorů, zejména esterů kyseliny ftalové, citronové, estery mastných kyselin, trifenylofosfit a podobně. V případech, kde je žádána zvýšená rychlost vytvrzování, nebo se vytvrzování provádí při teplotách pod 15 °C, je vhodné ke kompozici přidat 0,5 až 5 hmot. % fenolických urychlovačů, zejména kresolu, xylenolu, salicylátů a podobně.

Kompozice podle vynálezu má dobrou mísitelnost i snášlivost s běžnými typy epoxidových a polyizokyanátových pryskyřic, přičemž viskozita obvykle je nižší jak 20 000 mPa.s/25 °C.

S výhodou se používají polyenpolyaminy odvozené od etylendiaminu nebo propylendiaminu, zejména diethyltriemin, dipropylentriemin, triethyltetramin, tripropyltetramin, tetraethylpentamin, tetrapropylpentamin, jejich směsi, technické destilační frakce, technické frakce nebo destilační zbytky, obsahující uvedené polyenpolyaminy.

Z esterů kyseliny akrylové se s výhodou používá n-butylakrylát, isobutylakrylát, n-oxyakrylát, n-oktylakrylát, etylexyakrylát, laurylakrylát, benzylakrylát, metylbenzylakrylát, nebo směsi těchto akrylátů v technické čistotě.

Z epoxidových pryskyřic se používají s výhodou dianové epoxidové pryskyřice, ale lze použít i epoxidů na bázi bisfenolu F nebo rezorcínu.

K vytvrzení se obvykle používají kapalně nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, přičemž množství kompozice nutné k plnému vytvrzení 100 g epoxidu se vypočítá ze vzorce:

$$E_1 \times H = M,$$

kde E představuje nalezený obsah epoxiskupin v epoxidu (mol/100 g)

H je ekvivalentní hmotnost kompozice,

M je množství kompozice v g, nutné k vytvrzení 100 g epoxidu.

Vytvrzování se obvykle provádí v rozsahu 15 až 80 °C, při nižších teplotách okolí je nezbytné použít urychlovačů tvrzení.

P ř í k l a d 1

Provede se smísení 5 hmot. dílů tetraetylenpentaminu (molekulová hmotnost 189,3, aminové číslo 1 482 mg KOH/g, ekvivalentní hmotnost 27,04), 30 hmot. dílů aduktu dietyltri-aminu s n-butylekrylátém (molární poměr 1:1, střední mol. hmotnost 231, aminové číslo 729 mg KOH/g, ekvivalentní hmotnost 57,7) a 65 hmot. dílů aduktu vzniklého reakcí 1 molu bis-/glycidyleteru/dianu se 2 moly tetraetylanpentaminu (střední mol. hmotnost 719, aminové číslo 789 mg KOH/g).

Kompozice se homogenizuje při 60 °C a posléze chladí na pokojovou teplotu. Má viskozitu 2 450 mPa s/25 °C, střední molekulovou hmotnost 546, aminové číslo 799 mg KOH/g, střední funkčnost 9,35 a střední ekvivalentní hmotnost 58,15.

100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 378 a obsahu epoxidových skupin (E_1) 0,526 mol/100 g, se mísí při pokojové teplotě s 30,6 g kompozice, důkladně homogenizuje a nechá 5 dnů v klidu. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 49,1 MPa, tažnost 9 %, rázovou houževnatost 19,8 kJ/m².

P ř í k l a d 2

Smísí se a důkladně zhomogenizuje: 20 hmot. dílů tetrapropylenpentaminu (aminové číslo 1 143 mg KOH/g), 10 hmot. dílů aduktu 1 molu laurylekrylátu (240) a 1 molem tetrapropylenpentaminu (245 g), jehož střední mol. hmotnost je 485, aminové číslo 578 a ekvivalentní hmotnost 80,83; 70 hmot. dílů aduktu 1 molu dianové epoxidové pryskyřice (o střední molekulové hmotnosti 598) se 2 moly tetrapropylenpentaminu (491), o střední mol. hmotnosti 1 089, aminovém čísle 515 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnosti 90,75.

Homogenní kompozice má viskozitu 7 050 mPa s/25 °C, střední molekulovou hmotnost 860, aminové číslo 555 mg KOH/g, střední funkčnost 10,4 a střední ekvivalentní hmotnost 82,7.

100 g epoxidové pryskyřice o $E_1 = 0,526$ o-krezolu, při 10 až 12 °C. Po 7 dnech má vytvrzená hmota pevnost v tahu 52,7 MPa, tažnost 12 %, rázovou houževnatost 22,1 kJ/m².

P ř í k l a d 3

Smísí se a důkladně zhomogenizuje kompozice složení: 5 hmot. dílů dietyltri-aminu (aminové číslo 1 630 mg KOH/g); 10 hmot. dílů aduktu 1 mol. dílu etylhexylekrylátu 184 g) a 1 mol. dílem dipropylentri-aminu (131,2 g) o střední molekulové hmotnosti 315, aminovém čísle 534 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnosti 78,85; 85 hmot. dílů aduktu připraveného reakcí 1 mol. dílu epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 555 se 2 mol. díly trietylen-tetraminu (292 g), o střední molekulové hmotnosti 847, aminovém čísle 530 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnosti 84,70.

Homogenní kompozice má viskozitu 15 830 mPa.s/25 °C, aminové číslo 585 mg KOH/g, střední molekulovou hmotnost 757, střední ekvivalentní hmotnost 80,91 a střední funkčnost 9,15. 100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o $E_1 = 0,526$ mol/100 g se mísí se 42,5 g kompozice a vytvrzuje 48 hodin při 60 °C. Získaná hmota má pevnost v tahu 55,1 MPa, tažnost 8 % a rázovou houževnatost 15,7 kJ/m².

P ř í k l a d 4

Smísí se a důkladně zhomogenizuje: 10 hmot. dílů destilačního zbytku z aminolýzy dichlorpropanu o složení:

- 85,0 % tetrapropylenpentaminu,
- 5,3 % tripropylen-tetraminu,
- 1,6 % dipropylen-tetraminu,
- 8,1 % součet 3 neident. látek, mající aminové číslo 1 148 mg KOH a střední molekulovou hmotnost 236, střední ekvivalentní hmotnost 35,03;
- 30 hmot. dílů aduktu 1 molu benzylakrylátu (162 g) s 1 molem dest. zbytku z aminolýzy (236 g), o střední mol. hmotnosti 398, aminovém čísle 681 mg KOH/g a stř. ekviv. hmotnosti 69,22;
- 60 hmot. dílů aduktu 1 molu bis-(glycidyleteru/dianu) (340 g) se 2 moly dietylen-tri-aminu (206), jehož střední molekulová hmotnost je 546, aminové číslo 616 mg KOH/g a střední ekviv. hmotnost 68,25;
- 7 hmot. dílů dibutylftalátu.

Po zhomogenizování se získá kompozice o viskozitě 3 168 mPa.s/25 °C, střední molekulové hmotnosti 458, aminovém čísle 644 mg KOH/g, stř. ekvivalentové hmotnosti 60,95. 100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o $E_1 = 0,526$ mol/100g se mísí s 32,1 g kompozice a při pokojové teplotě nechá vytvrdit. Po 7 dnech má vytvrzená hmota pevnost v tahu 48,1 MPa, tažnost 16 % a rázovou houževnatost 46,1 kJ/m².

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

- Kompozice polyaminických aduktů, vyznačená tím, že sestává hmotnostně z
- 5 až 20 dílů polyenpolyaminů o střední molekulové hmotnosti 103 až 350, aminovém čísle 350, aminovém čísle 800 až 1 630 mg KOH/g, a střední ekvivalentní hmotnosti 20 až 50,
 - 10 až 30 dílů aduktu o střední molekulové hmotnosti 230 až 600, aminovém čísle 500 až 730 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnosti 57 až 100, vzniklém reakcí 1 molárního dílu polyenpolyaminů s 1 molárním dílem C₄-C₁₂ esterů kyseliny akrylové,
 - 60 až 85 dílů aduktu o střední molekulové hmotnosti 546 až 1 300, aminovém čísle 430/800 mg a ekvivalentní hmotnosti 60 až 108, vzniklého reakcí 1 molárního dílu epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 600 se dvěma molárními díly polyenpolyaminu.