



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 437

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 01 04 82

(21) PV 2327 - 82

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/56

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu

MLEZIVA JOSEF prof.dr.ing. DrSc., PARDUBICE,

MILIČ RICHARD ing., HRADEC KRÁLOVÉ,

SVOBODA LUBOŠ ing. CSc., PRAHA,

KADLEČEK FRANTIŠEK, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Aminová tvrdidla pro roztoky epoxidových pryskyřic v nenasyčených monomerech

Vynález se týká aminových tvrdidel schopných za přítomnosti organických peroxidů vytvrdit roztoky epoxidových pryskyřic v nenasycených, polymerace schopných monomerech ve stav neobsahující větší množství nezreagovaných podílů.

V současné době se pro výrobu licích podlahovin, plastbetonů, odlitků, skelných laminátů, tvářecích nástrojů apod. používají roztoky epoxidových pryskyřic v nenasycených monomerech schopných radikálové polymerace. Jako tvrdidlo epoxidové pryskyřice slouží sloučeniny s aminovými funkčními skupinami a pro zpolymerování nenasyceného monomeru se používá organického peroxidu samotného nebo za přítomnosti organických sloučenin kovů IV., V., VII. nebo VIII. skupiny periodického systému, případně i v přítomnosti dalších promotorů (AO č. 202446). Známý je i postup používající kovový urychlovač ve formě komplexu, rozpuštěný v polyaminu (AO č. 212008), nebo postup, kdy se v epoxidové pryskyřici s monomerelem rozpustí sůl nebo koordinační sloučenina kovu I. až VIII. skupiny periodického systému a na tento roztok se působí polyaminem a organickým peroxidem AO č. 217136

Pro vytvrzování v praxi je žádoucí, aby celý systém sestával z nejmenšího možného počtu složek, které musí zpracovatel při vytvrzování smíchat v předepsaném poměru. Tomu vyhovuje postup podle AO č. 212008, kdy se kovový urychlovač radikálové polymerace rozpouští v polyaminu a AO č. 217136, kdy se kovový urychlovač rozpouští v epoxidové pryskyřici. Nedostatkem AO č. 212008 je omezená rozpustnost řady jinak vhodných koordinačních sloučenin kovů v polyaminech, resp. omezená stabilita vzniklého roztoku. Nedostatkem AO č. 217136 pak je omezená skladovatelnost roztoku epoxidové pryskyřice obsahujícího sůl nebo koordinační sloučeninu kovu.

Zjistili jsme, že lze připravit stabilní a dlouho skladovatelné aminové tvrdidlo, které za přítomnosti organického

peroxidu vytvrdí roztok epoxidové pryskyřice v reaktivním monomeru na produkt obsahující velmi málo nezreagovaných produktů tak, že se ve směsi 80-99,7 % hmot. polyaminu o relativní molekulové hmotnosti 60-1000, obsahujícího nejméně tři aminové vodíky v molekule a 20-0,2 % hmot. vody a/nebo alkoholu či jeho esteru s monokarboxylovou kyselinou rozpustí 0,01-10 % hmot. koordinační sloučeniny kovů I.-VIII. skupiny periodického systému. Vzniklý roztok je stabilní a skladovatelný při pokojové teplotě bez ztráty aktivity nejméně 3 měsíce, zpravidla však déle než 1 rok.

Toto aminové tvrdidlo lze smísit s roztokem epoxidové pryskyřice v reaktivním nenasyceném monomeru a organickým peroxidem v libovolném pořadí, po částech i najednou. Nesmí se však smísit přímo s peroxidem.

Jako výchozí polyaminy lze použít jakékoliv sloučeniny o relativní molekulové hmotnosti 60-1000, obsahující v molekule více než dva dusíkové atomy a více než 3 aminové vodíky jako jsou alifatické polyaminy, např. ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, dipropylentriamin, tripropylentetramin, tetraethylenpentamin, hexamethylendiamin a jeho methylderiváty, xylylendiaminy, isoforondiamin, cyklické alifatické diaminy jako 2,2-bis(4-aminocyklohexyl)propan, bis(4-amino-3-methylcyklohexyl)-methan, aromatické diaminy a jejich směsi, dále modifikované polyaminy jako alkoxylované a kyanethylované polyaminy, polyaminoamidy připravené z dimerních mastných kyselin a polyaminů, adukty alifatických, cykloalifatických i aromatických polyaminů na epoxidové sloučeniny i Mannichovy báze připravené z fenolů, aldehydu a dialkylaminu nebo polyaminu i jejich směsi.

Jako urychlovače pro radikálovou polymeraci nenasyceného monomeru lze použít koordinačních sloučenin kovů I. až VIII. skupiny periodického systému, jako jsou např. koordinační sloučeniny kovů s enolizovatelnými beta-diketonů jako acetylacetonem, 2-acetylcyklopentanonem, N-methyl-3-ethoxalylpyrolidonem-2, 2-hydroxymethylencyklohexanonem, acetocetanem ethylnatým, dále metaloceny jako ferrocen, chromocen, dále (cyklooktatetraen)trikarbonylželezo, tetrathiokyanatokobaltnatan amonný aj. Tyto koordinační sloučeniny lze připravit také in situ smísením výchozího polyaminu, kovové soli a komplexotvorného činidla, např. uvedených beta-diketonů.

Pro zajištění rozpustnosti a stability roztoku koordinační sloučeniny v polyaminu je nutný přídavek vody a/nebo alkoholu nebo jeho esteru s monokarboxylovou kyselinou, jako jsou alifatické,

cykloalifatické či heterocyklické alkoholy, dioly, glycerol, aminoalkoholy jako ethanolamin, diethanolamin a triethanolamin, octan ethylnatý, acetoctan ethylnatý, enolizovatelné ketony a diketony aj. v množství 0,2 až 20 % hmot. ve směsi s polyaminem a koordinální kovovou sloučeninou.

Tato tvrdidla lze použít pro epoxidové pryskyřice rozpustěné v nenasycených reaktivních monomerech. Jako epoxidové pryskyřice lze použít všechny sloučeniny obsahující v molekule více než jednu glycidyletherovou, glycidylesterovou nebo glycidylaminovou skupinu i produkty epoxidace nenasycených sloučenin obsahující více než jednu oxiranovou skupinu v molekule. Jako nenasycený reaktivní monomer může být použit např. styren, jeho alkyl- nebo halogenderiváty, vinylacetát, estery kyseliny methakrylové, estery kyseliny akrylové, estery kyseliny maleinové a fumarové, divinylbenzen, akrylonitril aj., zpravidla obsahující inhibitory radikálové polymerace k zajištění skladovací stability. Tyto nenasycené monomery lze navzájem kombinovat, nebo je použít ve směsi s monoepoxidovými sloučeninami jako butyl-, fenyl-, kresyl-, lauryl glycidyletherem apod.

Pro vytvrzování v kombinaci s polyaminovým tvrdidlem podle vynálezu je nutné použít organické peroxidy, nejlépe hydroperoxydy obsahující na libovolném organickém zbytku skupinu $-OOH$, např. terc. butylhydroperoxid, alfa-kumenylhydroperoxid, směsné ketonperoxydy aj.

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

Příklad 1

V 55 hmot. dílech diethylentriaminu, 3 dílech ethanolu a 2 dílech vody se při 50°C rozpustí 2 díly acetylacetonátu kobaltnatého $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Vznikne hnědočervený roztok, který je stálý, během 3 měsíců nevzniká zákal ani usazenina a nedochází ke změně aktivity.

K vytvrzení 100 hmot. dílů licí epoxidové pryskyřice získané alkalickou kondenzací dianu s epichlorhydrinem (obsah epoxidových skupin $0,317 \text{ g mol}^{-1}$ ve 100 g), 20 hmot. dílů styrenu a 13 hmot. dílů bis(2-ethylhexyl)ftalátu se za míchání přidá 6,2 hmot. dílů aminového tvrdidla podle příkladu 1 a 1 hmot. díl terc. butylhydroperoxidu (70 %ního). Ke zgelování při 20°C dojde za 40 až 50 minut.

Vlastnosti vytvrzené pryskyřice:

pevnost v tahu	39 MPa
pevnost v ohybu	66 MPa
pevnost v tlaku	177 MPa
rázová houževnatost	5 J.cm ⁻²
tvarová stálost dle Martense	55°C
nasákavost při 23°C	0,3 %
rel. permitivita při 50 Hz	3,8
obsah volného styrenu	0,36 %

S aminovým tvrdidlem skladovaným 3 měsíce při 20°C se dosáhne stejných výsledků.

Příklad 2

Ke směsi 19,8 hmot. dílů aminoamidu připraveného z dimer-ních mastných kyselin C₃₆ a triethylentetraminu (aminové číslo aminoamidu 300 mg KOH/g) a 5,5 hmot. dílů m-xylylendiaminu se přidá 0,5 hmot. dílů diethanolaminu a 0,2 hmot. dílů acetylacetonátu měďnatého. Po zahřátí na 50°C se získá čirý roztok, který nemění svou účinnost po 6 měsících.

K vytvrzení 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice uvedené v předcházejícím příkladu se použije 26 hmot. dílů aminového tvrdidla podle příkladu 2 a 1 hmot. díl alfa-kumenylhydroperoxidu (70 %ního). Ke zgelování dojde za 45-55 minut při 20°C. Vytvrzený produkt obsahuje po 3 dnech uložení 0,6 % hmot. volného styrenu.

Příklad 3

Ke 100 g roztoku epoxidové pryskyřice ve styrenu a dibutylmaleinátu a dibutylftalátu sestávajícímu z 67,5 % hmot. epoxidové pryskyřice podle příkladu 1, 12,5 % hmot. styrenu, 10 % hmot. dibutylmaleinátu a 10 % hmot. dibutylftalátu se za míchání přidá 1 g terc.butylhydroperoxidu (90 %ního) a 9 g aminového tvrdidla sestávajícího ze složek uvedených v tabulce pod označením 1 až 15.

Ke zgelování dojde za 30 až 50 minut. Vzniklý tvrdý a houževnatý produkt obsahuje množství volného styrenu uvedené v tabulce.

Číslo	Diethylen- triamin (g)	Stabilizační čínidlo (g)	Kovová sloučenina (g)	Volný styren (%)
1	8	ethanol 0,8	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ 0,2	0,5
2	8	glycerol 0,4 acetylaceton 0,4	"	0,88
3	8	ethanolamin 0,8	$\text{Zn}(\text{acac})_2$ 0,2	7,11
4	8	ethanol 0,5 voda 0,3	$\text{Al}(\text{acac})_3$ 0,2	9,32
5	8	ethanol 0,4 acetylaceton 0,4	$\text{Zr}(\text{acac})_2$ 0,2	8,81
6	8	acetylaceton 0,8	$\text{V}(\text{acac})_3$ 0,2	10,25
7	8	ethylacetát 0,7	chromocen 0,3	6,45
8	8	acetylaceton 0,4 voda 0,3	$\text{Mn}(\text{acac})_2$ 0,3	6,56
9	8	ethanol 0,5 voda 0,3	$\text{Co}(\text{acac})_2$ 0,2	0,38
10	8	cyklohexanol 0,4 acetylaceton 0,4	"	0,99
11	8	ethanol 0,75	$\text{Fe}(\text{acac})_3$ 0,25	7,74
12	8	ethanol 0,2 acetylaceton 0,6	2-ethylhexanát kobaltnatý 0,2	2,35
13	8	"	ethylacetoacetát kobaltnatý 0,2	0,70
14	8	"	ferrocen 0,2	5,7
15	8	voda 1,8	$\text{Ni}(\text{acac})_2$ 0,2	4,18

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

225 437

1. Aminová tvrdidla pro roztoky epoxidových pryskyřic v nenasyce-
ných monomerech, sestávající z polyaminu a koordinační kovové
sloučeniny, schopná zesíťovat epoxidové pryskyřice a za pří-
tomnosti organického peroxidu zpolymerovat nenasyčený monomer,
vyznačená tím, že sestávají z 80 až 99,7 % hmot. polyaminu o
relativní molekulové hmotnosti 60 až 1000, obsahujícího nejmé-
ně tři aminové vodíky v molekule, 0,2 až 20 % hmot. vody a/ne-
bo alkoholu či jeho esteru s monokarboxylovou kyselinou a 0,01
až 10 % hmot. koordinační sloučeniny kovu I. až VIII. skupiny
periodického systému.
2. Aminová tvrdidla podle bodu 1, vyznačená tím, že jako koordi-
nační sloučeninu obsahují acetylacetonát kobaltu, mědi nebo
železa.
3. Aminová tvrdidla podle bodu 1, vyznačená tím, že vedle acetyl-
acetonátu kobaltu, mědi nebo železa obsahují vodu a/nebo etha-
nol.