



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212008
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 26 06 80
(21) (PV 4576-80)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/50
C 08 K 5/56

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 10 07 83

(75)

Autor vynálezu

SVOBODA LUBOŠ ing., PRAHA, MLEŽIVA JOSEF prof. dr. ing. DrSc.,
PARDUBICE, MILIČ RICHARD ing., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Aminická tvrdidla pro roztoky epoxidových pryskyřic v nenasyce- ných monomerech

Předmětem vynálezu jsou aminická tvrdidla pro roztoky epoxidových pryskyřic v nenasyčených monomerech schopných radikálové polymerace. Tyto roztoky jsou připravovány s cílem snížit viskozitu samotné epoxidové pryskyřice na míru potřebnou pro zpracování. Zpravidla tyto roztoky slouží jako pojiva pro formulaci nátěrových hmot, lepidel, tmelů, vrstvených hmot, licích materiálů, podlahových hmot a plastbetonů.

Roztok epoxidové pryskyřice v nenasyčeném monomeru se pro praktické účely dále upravuje přidávkou ztužujících i neztužujících plniv, pigmentů a dalších aditiv. Vzniklá pryskyřičná kompozice se bezprostředně před použitím mísí s aminickým tvrdidlem na bázi alifatických nebo cykloalifatických polyaminů. Část těchto aminů může být v tvrdidle přítomna ve formě aduktů nebo kondenzátů a tvrdidlo může navíc obsahovat další složky, zejména regulátory viskozity, látky upravující reaktivitu a změkčující přísady. Reakcí aktivních vodíků tvrdidla s epoxidovými skupinami pryskyřice vzniká trojrozměrná struktura duroplastického charakteru. Nenasyčený monomer zůstává za těchto podmínek zachován ve vznikající polymerní síti v nezměněné formě a působí jako změkčovadlo. K převedení nenasyčeného monomeru v makromolekulární produkt

je nutno k reagující kompozici přidat ještě vhodný iniciační systém produkující volné radikály. Takový známý iniciační systém (autorské osvědčení č. 202446) se skládá z urychlovače tvořeného roztokem sloučeniny přechodného kovu a z vlastního iniciátoru (hydroperoxidu). Urychlovač a iniciátor je třeba přidávat do pryskyřičné směsi odděleně. Celý vytvrzovací systém se tudíž skládá ze tří samostatných komponent, což je značně nepraktické.

Výhodnější se jeví dvousložkový vytvrzovací systém tvořený aminickým tvrdidlem podle vynálezu a příslušným peroxidickým iniciátorem. Podstatou aminických tvrdidel podle vynálezu je obohacení receptury dosud používaných aminických tvrdidel o přísadu koordinační nebo komplexní sloučeniny přechodného kovu. Přechodným kovem se při tom rozumí takový prvek, jehož elektronová konfigurace obsahuje alespoň v jednom ze známých oxidačních stupňů částečně zaplněnou hladinu d nebo f. V tomto pojetí se mezi přechodné kovy počítají například Ag, Cu, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ce, U [viz Gažo J.: Všeobecná a anorganická chemie, 2. vyd., Alfa, Bratislava 1978].

Komplexní nebo koordinační sloučeninu je možné k aminickému tvrdidlu přidat jako takovou, nebo je možné její vznik uskuteč-

nít smísením rozpustných solí přechodného kovu s komplexotvornými činidly a aminickým tvrdidlem nebo samotným aminickým tvrdidlem.

Zvláště výhodné je použití acetylacetonátů přechodných kovů, které jsou velmi snadno připravitelné a ve většině případů i velmi snadno rozpustné v alifatických a cykloalifatických polyaminech, tvořících základ používaných aminických tvrdidel. Jejich rozpustnost v těchto aminických tvrdidlech se dá navíc snadno zlepšit přísadou acetylacetonu. Přidaný acetylaceton nezůstává v roztoku v původní podobě, ale reaguje s aminovými skupinami tvrdidla. K chemickým změnám dochází pravděpodobně i u samotného acetylacetonátu. Vzniklé roztoky jsou však homogenní a dostatečně stálé. Pomocí acetylacetonátů lze do roztoku v aminickém tvrdidle převést i kovy, které se v jiné formě rozpouští v polyaminech jen neochotně nebo vůbec ne.

Zajímavá a výhodná je i příprava komplexních sloučenin přechodných kovů smísením hydroxidů, oxidů nebo solí s alifatickými nebo cykloalifatickými polyaminy.

Jako příklady aminických tvrdidel lze uvést ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, hexamethylendiamin a jeho methylderiváty, isoforondiamin, dipropylentriamin, xylylendiaminy, bicyklické cykloalifatické diaminy, alkoxylované aminy, kyanethylované produkty, polyaminoamidy připravené z polyaminů a dikarboxylových kyselin, Mannichovy báze připravené z fenolů formaldehydu apolyaminů nebo monoaminů a jejich směsí.

Spojením urychlovače radikálové polymerace s aminickým tvrdidlem odpadá při přípravě pryskyřičné směsi pro vytvrzování jedna odměrná operace a jedna homogenizace. Současně se snižuje riziko nesprávného dávkování zpracovatelem. Z hlediska konverze nenasyčeného monoméru při vytvrzování pryskyřice je urychlovač obsažený v aminickém tvrdidle stejně účinný jako analogický urychlovač přidávaný ve formě samostatné složky.

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

Příklad 1:

Licí epoxidová pryskyřice byla připravena homogenizací tří hmot. dílů středněmolekulární epoxidové pryskyřice diandiglycidyletherového typu s jedním hmotnostním dílem styrenu. Ve 100 g takto připravené licí pryskyřice bylo obsaženo 0,34 molu epoxidových ekvivalentů. K jejímu vytvrzení bylo použito tvrdidlo získané smísením 85,9 hmot. dílů diethylentriaminu s 12,3 hmot. díly acetylacetonu a 1,8 hmot. díly krystalického acetylacetonátu kobaltnatého. Ve stogramo-

vém vzorku pryskyřice bylo nejprve rozmícháno 0,5 g terc. butylhydroperoxidu a ke vzniklé směsi bylo přidáno ještě 8,15 g výše popsaného aminického tvrdidla. Druhý den byl vzorek dostatečně vytvrzený a obsah monomerního styrenu byl pod 2 % hmot.

Příklad 2:

K 70 hmot. dílům licí epoxidové pryskyřice specifikované v předcházejícím příkladu bylo přidáno 25 hmot. dílů suspenzního polyvinylchloridu a 5 hmot. dílů železité červeně a získaná směs byla zhomogenizována. K jejímu vytvrzení bylo použito tvrdidlo připravené z aminoamidové pryskyřice a diethylentriaminu. Aminoamidová pryskyřice byla připravena kondenzací dimerních mastných kyselin s přebytkem diethylentriaminu v takovém poměru, že aminové číslo produktu činilo 685 mg KOH/g. Vlastní tvrdidlo bylo připraveno smísením 13 hmot. dílů výše popsaného produktu s 0,9 hmot. díly acetylacetonu a 0,2 hmot. díly krystalického acetylacetonátu kobaltnatého. Ze 100 hmot. dílů plněné epoxidové licí pryskyřice, 0,7 hmot. dílů terc. butylhydroperoxidu a 15,6 hmot. dílů vlastního aminického tvrdidla byla připravena podlahová hmota, která byla vytvrzována ve formě tenké vrstvy nalité na betonovou podložku. Po uplynutí dvou týdnů byly ve hmotě vytvrzené podlahoviny nalezeny 2 % hmot. volného styrenu.

Příklad 3:

K vytvrzení epoxidové licí pryskyřice popsané v prvním příkladu bylo použito tvrdidlo složené ze směsi stejných dílů diethylentriaminu a dipropylentriaminu, ke kterým bylo přidáno 0,02 dílu roztoku oktoátu měďnatého v lakovém benzínu s obsahem 6 % Cu. Vzniklý roztok byl dávkován v množství 9 g ke stogramovému vzorku licí pryskyřice obohacené o přísadu 1 g 60%ního cyklohexanonperoxidu. Po třech dnech vytvrzování za pokojové teploty bylo v tomto vzorku zjištěno 3,8 % hmot. volného styrenu. Obdobné výsledky byly získány i tehdy, jestliže směs obsahovala změkčovadla, nebo jestliže epoxidová pryskyřice byla částečně esterifikována nebo podrobena částečné reakci s polyaminy.

Příklad 4:

Ke 100 g licí epoxidové pryskyřice podle příkladu 1 bylo přidáno 1,1 g α -kumenylhydroperoxidu a směs byla důkladně homogenizována. K druhým 100 g stejné pryskyřice bylo přidáno 16,3 g aminického tvrdidla získaného smísením 85 hmot. dílů diethylentriaminu s 12,5 hmot. díly acetylacetonu a 2,5 hmot. díly acetylacetonátu železitého a opět byla směs důkladně zhomogenizována. Po 2 hodinách stání byly oba vzorky (jeden s peroxidem, druhý s aminickým tvrdidlem

obsahujícím acetylacetonát železitý) směsny. K vytvrzení projevujícím se zgelováním směsi došlo za 3 hodiny. Druhý den obsahoval vytvrzený vzorek 4,6 % volného styrenu.

Po 28 dnech uložení při pokojové teplotě byl stanoven obsah volného styrenu 3,4 %, přičemž hmotnostní úbytek vzorku činil 0,02 procenta během 28 dnů uložení.

PŘEDMĚT VÝNÁLEZU

1. Aminická tvrdidla pro roztoky epoxidových pryskyřic v nenasycených monomerech schopných radikálové polymerace vyznačená tím, že jako urychlovač iniciace radikálové polymerace obsahují 0,02 až 10 % hmotnostních přechodného kovu ve formě komplexní nebo koordinační sloučeniny.

2. Aminická tvrdidla podle bodu 1 vyznačená tím, že jako přechodný kov je použit kobalt, železo nebo chrom.

3. Aminické tvrdidlo podle bodu 1 vyznačené tím, že přechodný kov je přítomen ve formě komplexní nebo koordinační sloučeniny vzniklé smísením acetylacetonátu příslušného kovu s alifatickým nebo cykloalifatickým polyaminem.