



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 881

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 05 84
(21) PV 3695-84

(51) Int. Cl.¹
C 08 G 59/50

(40) Zveřejněno 16 07 85
(45) Vydáno 01 01 88

(75)
Autor vynálezu

LIDAŘÍK MILOSLAV ing.CSc.; DOBÁŠ IVAN ing.CSc.;
STARÝ STANISLAV; ŠÍMA MILAN ing.;
KAŠKA JIŘÍ ing.CSc., PARDUBICE; AMBROŽ VLADIMÍR, LIBEREC;
RAJDL JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM; KREJCAR EMIL RNDr.CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy polyaminových tvrdidel

Řešení se týká přípravy nového typu polyaminových tvrdidel epoxidových pryskyřic a kompozic na jejich bázi. Tato tvrdidla odstraňují nebo podstatně omezují nutnost použití kapalných fyziologicky závadných reaktivních ředidel typu glycidyl-etherů pro úpravu viskozity kompozic. Podstata řešení spočívá v tom, že alifatické a/nebo cykloalifatické aminy, s počtem uhlíkových atomů 2 až 18 a dusíkových atomů 1 až 5, se podrobí reakci při teplotě 20 až 200 °C po dobu 10 až 200 minut s aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 v mol. poměru 1 : 0,8 až 1,2 v průběhu nebo po skončení reakce se případně odstraní přítomná voda, nejlépe destilací.

240 881

Vynález se týká přípravy nového typu polyaminových tvrdidel pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a kompozic na jejich bázi.

K vytvrzování epoxidových pryskyřic byla doposud navržena celá řada nejrozličnějších sloučenin, zpravidla obsahujících funkční skupiny schopné reakce se skupinami epoxidovými. Jedním z nejdůležitějších a v praxi nejvíce rozšířených typů těchto tvrdidel jsou aminosloučeniny, a to alifatické i aromatické, cyklické i lineární, monomerní i polymerní a modifikované i nemodifikované. Nejvýznamnější z nich jsou aminy alifatické a cykloalifatické. Vlastnosti jimi vytvrzených pryskyřic závisejí na konkrétním druhu tvrdidla, způsobu vytvrzování, na vytvrzovací teplotě a na případném přídavku urychlovače vytvrzování. Použití aminů nebo jejich derivátů obecně pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a v řadě případů i způsob jejich přípravy je předmětem již značně vysokého počtu starších i novějších patentů, z nichž je možno uvést např. belgický pat. č. 861 056 a 867 589, japonský pat. č. 51 082400, 51 098732 a 52 021093, pat. NSR č. 2 611 019 a pat. USA č. 4 007 160. Sortiment používaných alifatických a cykloalifatických aminů je patrný např. z tab. 44, uvedené v monografii M. Lidařík a kol.: "Epoxidové pryskyřice", SNTL, Praha 1983 na str. 144 a 145. Obecným nedostatkem tvrdidel

na bázi aminů je však časový a teplotní limit vytvrzování pro jednotlivé typy pryskyřic vyplývající z toho, že tato tvrdidla reagují prakticky pouze s epoxidovou skupinou, výjimečně i se skupinou hydroxylovou.

Tento nedostatek odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy polyaminových tvrdidel nového typu pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a kompozic na jejich bázi. Podstata vynálezu spočívá v tom, že alifatické a/nebo cykloalifatické aminy o počtu uhlíkových atomů 2 až 18 a dusíkových atomů 1 až 5 se podrobí reakci při teplotě 20 až 120 °C po dobu 10 až 200 minut s aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 v mol. poměru složek 1 : 0,8 až 1,2, případně se v průběhu nebo po skončení reakce zčásti nebo zcela odstraní přítomná voda, s výhodou destilací.

Tvrdidla připravená postupem podle vynálezu mají proti dosavadním typům některé přednosti. Především jsou vhodná pro vytvrzování epoxidových kompozic, jejichž viskozita byla upravena ředidly typu ketonů, které se nyní pomocí těchto tvrdidel zabudovávají do pryskyřičného skeletu. Tím současně odpadá nutnost použití kapalných glycidyletherů dosud aplikovaných jako reaktivní ředidla nebo se umožní maximální snížení jejich obsahu, což je velmi významné z důvodů zdravotních, neboť glycidylethery mají negativní fyziologické vlastnosti. Vzhledem k tomu, že reaktivita těchto nových tvrdidel s reaktivními ředidly je různá, lze připravit jak systémy, které rychle reagují i při teplotě kolem 0 °C, tak i systémy, které mají při pokojové teplotě dlouhou dobu zpracovatelnosti. Přitom u velmi reaktivních směsí se uvolňuje v krátkém časovém úseku značné množství tepla, které proces vytvrzování ještě více urychlí. Proto jsou takové kompozice vhodné zejména pro venkovní aplikace v chladných obdobích, např. při lepení vyzdívkových cihel cementářských pecí, tmelení podlah ve stavebnictví apod.

Další výhodou tvrdidel získaných podle vynálezu je jejich použitelnost i pro kompozice nanášené na vlhké podklady.

Z aminů jsou pro přípravu tvrdidel postupem podle vynálezu vhodné zejména aminy alifatické, jako např. diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin, di-propylentriamin, trimethylhexamethyldiamin aj., nebo aminy cykloalifatické, např. cyklohexylaminopropylamin, cyklohexylamin aj. Z aldehydů je vhodný především formaldehyd, a to buď ve vodném roztoku, nebo jako paraformaldehyd, ale také acetaldehyd, benzaldehyd apod.

Při výrobě tvrdidla se s výhodou postupuje tak, že se aldehyd přidává k polyaminu, ať již ve formě kapalné (např. jako vodný roztok formaldehydu), nebo ve formě práškové (tj. jako paraformaldehyd).

Tvrdidla připravená uvedeným postupem jsou použitelná pro nejrůznější typy epoxidových pryskyřic a kompozic aplikované jako lepidla, tmely, licí hmoty a podlahoviny, plastbetony, impregnační hmoty, kontaktní pryskyřice pro lamináty a jiné výrobky, bezrozpouštědlové nátěrové hmoty, apod. v celé řadě průmyslových i dalších odvětví.

Příklad 1

Do baňky se předloží 103,2 hmot. dílů diethylentriaminu, vytemperuje se na teplotu 20 °C a během 60 minut se přidá 30 hmot. dílů paraformaldehydu (mol. poměr 1 : 1). Vzhledem k exothermní reakci se teplota reakční směsi postupně zvýší na 50 °C a potom se směs nechá reagovat při teplotě 70 °C ještě 140 minut. Takto připravený produkt má aminové číslo 820 mg KOH/g a viskozitu 0,8 Pa.s/20 °C.

Pro vytvrzení nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 400 se použije v poměru 24 hmot. dílů tvrdidla na 100 hmot. dílů pryskyřice. Doba zpracovatelnosti směsi při 20 °C je 45 minut, tuhý gel vznikne za 90 minut.

Příklad 2

240 881

Do baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem se předloží 103,2 hmot. dílu diethylentriaminu a při teplotě 40 °C se během 30 minut přidá 85,8 hmot. dílu 35% vodného roztoku formaldehydu (mol. poměr složek 1 : 1). Exothermní reakcí se směs zahřeje na 55 až 60 °C a pak se zahřívá při 60 °C ještě 2 h. Po této době se zpětný chladič nahradí sestupným a při teplotě do 120 °C se oddestiluje reakční voda a voda z formaldehydu. Vzniklý produkt má aminové číslo 900 mg KOH/g a viskozitu 0,12 Pa.s/20 °C.

Při použití pro vytvrzení epoxidové kompozice, sestávající ze 75 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 500, 15 hmot. dílů dibutylmaleinátu a 5 hmot. dílů di(2-ethylhexyl)maleinátu v poměru 15 hmot. dílů tvrdidla na 100 hmot. dílů kompozice, je doba zpracovatelnosti směsi při 20 °C 50 minut.

Příklad 3

Do baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem se předloží 146 hmot. dílů triethylentetraminu a při teplotě 80 °C se v průběhu 10 minut přidá 68,6 hmot. dílu 35% vodného roztoku formaldehydu (mol. poměr složek 1 : 0,8). Po této době se reakce ukončí ochlazením. Získaný produkt má aminové číslo 860 mg KOH/g a viskozitu 0,2 Pa.s/20 °C.

Tvrdidlo se použije k vytvrzení nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400 s obsahem 16 % hmot. kresolu v poměru 20 hmot. dílů tvrdidla na 100 hmot. dílů pryskyřice. Doba želatinace směsi při 20 °C je 5 minut.

Příklad 4

Do baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem se předloží 156,3 hmot. dílu cyklohexylaminopropylaminu, za-

hřeje se na teplotu 70°C , přidá se 180,2 hmot. dílu 20% vodného roztoku formaldehydu (mol. poměr složek je 1 : 1,2) a směs se nechá reagovat při této teplotě 1 h. Potom se připojí sestupný chladič, oddestiluje se při teplotě do 120°C přítomná voda a produkt se temperuje při 120°C ještě 1 h.

Získané tvrdidlo má aminové číslo 634 mg KOH/g a použije se v množství 25 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice (mol. hmotnost 400) s obsahem 10 % hmot. fenolu. Doba želatinace směsi při 20°C je 20 minut.

Příklad 5

Do baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem se předloží 131 hmot. dílů dipropylentriaminu, 10 hmot. dílů cyklohexylaminu a při teplotě 20°C se v průběhu 30 minut přidá nejprve 84,9 hmot. dílu benzaldehydu a pak 22 hmot. dílů acetaldehydu. Směs se míchá bez přehřívání 1 h, potom se teplota zvýší na 60°C a nechá se reagovat ještě 2 h.

Tvrdidlo se použije k vytvrzení kompozice sestávající z 80 hmot. dílů epoxidové pryskyřice (mol. hmotnost 400), 10 hmot. dílů kresolu a 10 hmot. dílů nonylfenolu, a to v poměru 30 hmot. dílů tvrdidla na 100 hmot. dílů kompozice. K vytvrzení dochází při 120°C za 2 h.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

240 881

Způsob přípravy polyaminových tvrdidel pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a kompozic na jejich bázi, vyznačující se tím, že se alifatické a/nebo cykloalifatické aminy o počtu uhlíkových atomů 2 až 18 a dusíkových atomů 1 až 5 podrobí reakci při teplotě 20 až 120 °C po dobu 10 až 200 minut s aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 v mol. poměru složek 1 : 0,8 až 1,2, případně se v průběhu nebo po skončení reakce zčásti nebo zcela odstraní přítomná voda, s výhodou destilací.