



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260720
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 03 G 59/50
C 03 L 63/10

(22) Přihlášeno 07 04 87
(21) (PV 2487-87.V)

(40) Zveřejněno 16 05 88

(45) Vydáno 15 05 89

(75)
Autor vynálezu

KLUGAR JINDŘICH ing., LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc.,
ŠNUPÁREK JAROMÍR ing. CSc. ml., HÁJKOVÁ BOHUSLAVA RNDr.,
PARDUBICE, ŠÍP MARTIN ing., LIBEREC

(54) Polyaminakrylátová tvrdidla pro epoxidové vodné systémy

1

2

Řešení se týká polyaminakrylátových tvrdidel použitelných zejména pro epoxidové disperzní tmely, plastbetony a nátěrové hmoty.

Tvrdidla jsou připravitelná při teplotě 0 až 60 °C smísením 20 až 40% vodné disperze kopolymeru na bázi kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, alkylesterů těchto kyselin o počtu uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8 a vinylických monomerů, reakčního produktu připraveného z kondenzátu aldehydů o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 s alifatickými a/nebo cykloalifatickými aminy s počtem uhlíkových atomů 2 až 19 a dusíkových atomů 2 až 9 v molárním poměru 1 : 0,8 až 1,2 s případným obsahem až 20 % hmotnostních vody a z fenolů a jeho alkylderivátů přidávaných na 1 mol aminu v molárním poměru 0,6 až 1,5, případně polyaminů o výše uvedeném počtu atomů dusíku a uhlíku a za případného přídavku vody.

Vynález se týká nových polyaminakrylátových tvrdidel vhodných pro epoxidové vodné systémy, zejména pro epoxidové disperzní tmely, plastbetony a nátěrové hmoty, majících vlastnosti tenzidů a stabilizátorů.

Epoxidové vodné disperze nacházejí v poslední době stále širší možnosti uplatnění v oblasti povrchových úprav. Jedná se především o přípravu tmelů, plastbetonů a nátěrových hmot. Důvodem zvyšující se poptávky po těchto disperzních systémech je především řešení ekologických problémů spojených s používáním obdobných rozpouštědlových systémů. Tvrdidla používaná pro vytvrzování vodných disperzí epoxidových pryskyřic jsou obvykle ve vodě rozpustná, nebo alespoň snadno dispergovatelná. Výhodnější jsou typy mající současně účinky tenzidů a stabilizátorů disperzí a umožňující přípravu vodných disperzí bezprostředně před aplikací pouhým rozmícháním směsi. Pro vytvrzování vodných epoxidových disperzí se používají tvrdidla na bázi modifikovaných alifatických polyamidů s přidávkou tenzidů, vytvořené disperze však nemají dostatečnou stabilitu a filmy mají zvýšenou nasákavost vodou (pat. NSR 2 739 219, 2 934 485, jap. pat. 5 2019 729, 5 4008 635). Tvrdidla na bázi aminoamidů organických kyselin případně modifikovaná akrylátovými nebo akrylátmaleinátovými kopolymery (belg. pat. 840 427, brit. pat. 2 002 529, jap. pat. 5 2045 673) mají vedle tvrdidel i účinky tenzidů, avšak často způsobují tvorbu zákalu a snížení tvrdosti. Aminoamidové kompozice lze navíc připravit pouze intenzivní dispergací, přičemž některé aminoamidy jsou omezeně mísitelné s vodou.

Výše uvedené nedostatky podstatně odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou vodná polyaminakrylátová tvrdidla pro epoxidové systémy, zejména pro přípravu disperzních tmelů, plastbetonů a nátěrových hmot.

Tato tvrdidla jsou připravitelná smísením při teplotě 0 až 60 °C 100 hmot. dílů 20 až 40% vodné disperze kopolymeru na bázi 10 až 30 % hmot. kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, 20 až 60 % hmot. alkylesterů těchto kyselin o počtu uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8 a 20 až 55 % hmot. vinylických monomerů, 5 až 40 hmot. dílů reakčního produktu připraveného z kondenzátu aldehydů o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 s alifatickými a/nebo cykloalifatickými aminy s počtem uhlíkových atomů 2 až 19 a dusíkových atomů 2 až 9 v molárním poměru 1 : 0,8 až 1,2 s případným obsahem až 20 % hmot. vody a z fenolu nebo jeho alkylderivátů přidávaných na 1 mol. aminu v molárním poměru 0,6 až 1,5, případně až 10 hmot. dílů polyaminů o výše uvedeném počtu atomů dusíku a uhlíku a až 30 hmot. dílů vody.

Tvrdidla podle vynálezu mají ve srovnání s dosud známými typy tvrdidel pro vodné systémy epoxidových pryskyřic některé

přednosti. Již samotná tvrdidla mají filmotvorné vlastnosti, takže podporují u vytvrzených kompozic schopnost tvorby nátěrového filmu. Další předností je zvýšená reaktivita. Mají i vlastnosti tenzidů a zahušťovadel, přičemž jejich účinnost je taková, že poskytuje stabilní disperze již krátkým zamícháním výchozích složek. Typem použitých monomerů pro přípravu vodných disperzí akrylových kopolymerů lze v širokém rozsahu měnit vlastnosti těchto kopolymerů a tím ovlivňovat i výsledné vlastnosti nejen z nich připravených tvrdidel, ale i vytvrzených epoxidových kompozic. Oproti aminoakrylátovým tvrdidlům popisovaným v AO č. 232 169 mají nižší viskozitu, což se příznivě projevuje při zpracovatelnosti a dále vykazují vyšší stabilitu viskozit s časem.

Z polyaminů jsou pro přípravu tvrdidel podle vynálezu vhodné typy alifatické, cykloalifatické, i aromatické. Jako alifatické polyaminy se nejlépe uplatňují polyalkylenpolyaminy, hlavně diethylentriamin, dipropylentriamin, triethylentetramin a tetraethylpentamin. Z cykloalifatických aminů lze použít například methylen-bis(cyklohexylamin), methylenbis(methylcyklohexylamin) a 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodi-cyklohexylmethan aj.

Z kondenzačních produktů se používají produkty na bázi alifatických cykloalifatických a aromatických aminů s aldehydy, zejména s formaldehydem, acetaldehydem a benzaldehydem a s fenoly, jako například fenolem, kresolem, xylenolem a nonylfenolem. Vytvrzovací rychlost tvrdidel se řídí jednak typem použitého polyaminu, jednak množstvím přítomného kondenzačního produktu a dále obsahem vody v tvrdidle.

Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

Příklad 1

100 hmot. dílů 25% vodné disperze kopolymeru na bázi 25 % hmot. kyseliny akrylové, 25 % hmot. ethylakrylátu a 50 % hmot. styrenu se smísí při teplotě 10 °C s 35 hmot. díly kondenzátu připraveného reakcí 1 molu diethylentriaminu a 1 molu formaldehydu během 1 hodiny při 50 °C, po odstátí se z kondenzátu odstraní oddělená voda a při 60 °C se přidá 1 mol kresolu, k takto připravenému tvrdidlu se přidá 20 hmot. dílů vody. 2 hmot. díly takto získaného tvrdidla se smísí s 1 dílem epoxidové pryskyřice na bázi dianu o mol. hmotnosti 370. Po zhomogenizování se přidají 2 hmot. díly portlandského cementu 320. Získá se silně tixotropní hmota, která je vhodná pro rychlé opravy průsaků vody. Po vytvrzení má tmel rovněž velmi dobrou přilnavost ke sklu. Ve srovnání s doposud známými typy vodných epoxidových pryskyřic má hmota lepší přilnavost k vlhkým podkladům a rychleji protvrdá.

Příklad 2

100 hmot. dílů 40% vodné disperze kopolymeru na bázi 30 % hmot. styrenu, 48 % hmot. ethylakrylátu, 2 % hmot. butylakrylátu a 20 % hmot. kyseliny akrylové se smísí při teplotě 45 °C s 10 hmot. díly kondenzátu připraveného reakcí 1 molu dipropylentriaminu a 0,7 molu vodného roztoku formaldehydu a 0,3 molu benzaldehydu, kde po oddestilování reakční vody a vody z formaldehydu se přidá během 30 minut 1 mol xylenu, k této směsi se přidá po rozmíchání 3 hmot. díly diethylentriaminu. Ke 2 hmot. dílům takto získaného tvrdidla se přidají 2 hmot. díly červeno hnědé pasty, připravené z kysličníku železitého a dobře se promíchá. Ke 4 hmot. dílům takto připraveného tvrdidla se přidá 1 hmot. díl epoxidové pryskyřice na bázi dianu o mol. hmotnosti 380. Po důkladném promíchání se přidá 0,3 hmot. dílu vody. Získá se tak nátěrová hmota na betonové nebo azbestocementové desky s výbornou přilnavostí a odolností vůči povětrnosti.

Příklad 3

100 hmot. dílů 27% vodné disperze kopolymeru na bázi 15 % hmot. kyseliny methakrylové, 50 % hmot. ethylakrylátu, 5 % hmot. methylmethakrylátu, 29 % hmot. styrenu a 1 % hmot. vinylacetátu se smísí při teplotě 30 °C s 15 hmot. díly kondenzátu připraveného přikapáním směsi 0,8 molu vodného roztoku formaldehydu a 0,2 molu acet-aldehydu k 0,9 molu triethylentetraminu a 0,1 molu diaminodifenylmethanu, po ochlazení se směs zbaví vody oddestilováním a nechá se zreagovat s 1 molem fenolu, k takto připravené směsi se přidá 6 hmot. dílů cyklohexylaminopropylaminu. 2 hmot. díly takto připraveného tvrdidla se smíchají s 1 hmot. dílem epoxidové pryskyřice na bázi dianu o mol. hmotnosti 370. Po důkladné homogenizaci se přidají 3 hmot. díly písku o velikosti částic 0,1 až 0,3 mm a 2 hmot. díly elektrárenského popílku. Plastbeton takto připravený má dobu zpracovatelnosti více než 4 hodiny a je možné jej nanášet na vlhký podklad, například při úpravě dna nádrží. Výhodou takto připravených plastbetonů je velmi dobrá vodotěsnost a mrazuvzdornost.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polyaminakrylátová tvrdidla pro epoxidové vodné systémy, zejména pro epoxidové disperzní tmely, plastbetony a nátěrové hmoty, připravitelné smísením při teplotě 0 až 60 °C

100 hmotnostních dílů 20 až 40% vodné disperze kopolymeru na bázi 10 až 30 % hmotnostních kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, 20 až 60 % hmotnostních alkyl-esterů těchto kyselin o počtu uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8 a 20 až 55 % hmotnostních vinylických monomerů,

5 až 40 hmotnostních dílů reakčního produktu připraveného z kondenzátu aldehydů o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 s alifatickými a/nebo cykloalifatickými aminy s počtem uhlíkových atomů 2 až 19 a dusíkových atomů 2 až 9 v molárním poměru 1:0,8 až 1,2 s případným obsahem až 20 % hmot. vody a z fenolů a jeho alkylderivátů přidávaných na 1 mol aminu v molárním poměru 0,6 až 1,5, případně

až 10 hmotnostních dílů polyaminů o výše uvedeném počtu atomů dusíku a uhlíku a až 30 hmotnostních dílů vody.