



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229 476

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 12 82
(21) PV 9276-82

(51) Int. Cl.³

C 08 K 5/56

C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 01 03 86

(75)
Autor vynálezu

LIDAŘÍK MILOSLAV ing. CSc.,
DOBÁŠ IVAN ing. CSc.,
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc.,
BLAŽKOVÁ DANA ing., PARDUBICE,

TUŽÁLKOVÁ ALENA ing. CSc., PARDUBICE,
HANZLÍK VLADIMÍR,
RAJDL JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM,
BOŠEK JIŘÍ, PLZEŇ

(54) Tvrdidlo pro vytvrzování směsí epoxidových sloučenin s nenasycenými
polymerace schopnými monomery

Je tvořeno roztokem organických sloučenin kovů I.b, II., IV., V., VII. nebo VIII. sloupce periodického systému prvků v kondenzačním produktu fenolů ze skupiny zahrnující fenol a jeho mono- a dialkylderiváty o počtu uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 18, bisfenoly, vícemocné fenoly s počtem hydroxylových skupin 2 až 4 a novolakové pryskyřice o počtu fenolických jader 2 až 6 s alifatickými aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 a s alifatickými a/nebo cykloalifatickými polyaminy obsahujícími primární a/nebo sekundární aminoskupiny a 2 až 18 atomů uhlíku o mol. poměru složek 1 : 0,7 až 1,2 : 0,7 až 1,5.

Vynález se týká tvrdidla vhodného pro vytvrzování směsí epoxidových sloučenin s nenasycenými polymerace schopnými monomery za přídavku hydroperoxidů.

Epoxidové pryskyřice v nevytvrzeném stavu s výjimkou vysokomolekulárních typů mají jen velmi omezené použití. Tvoří polotuhé až pevné termoplastické hmoty, které jsou navlhavé, rozpustné v řadě organických rozpouštědel a pro běžné aplikace nepoužitelné. Teprve vytvrzením získávají vynikající vlastnosti, které jsou příčinou jejich širokého uplatnění. Jako tvrdidla se používají chemické látky, které se dělí do třech skupin podle chemismu s epoxidovou skupinou. Prvá skupina zahrnuje látky s tzv. aktivními vodíkovými atomy, tj. látky, které reagují adičně protonizací epoxidového kruhu, jsou zásadického, kyselého nebo neutrálního charakteru, jako např. polyaminy, polykarboxylové kyseliny, aminoamidy, dikyandiamid, biguanidy apod. Do druhé skupiny patří látky, které samy aktivní vodíkové atomy neobsahují, ale reagují nejprve s hydroxylovými skupinami a teprve potom reagují s epoxidy stejným mechanismem jako látky první skupiny. Jsou to převážně anhydridy dikarboxylových resp. polykarboxylových kyselin. Do třetí skupiny patří ty látky, které vytvrzují epoxidové pryskyřice mechanismem iontové polymerace, jako např. komplexní sloučeniny odvozené od fluoridu boritého, dále terciární aminy apod.

Komplikovanější situace nastane, použijí-li se epoxidové pryskyřice rozpuštěné v nenasycených polymerace schopných monomerech. Pro tyto systémy se nejprve používaly látky výše uvedené druhé skupiny. Tvrdidla této skupiny však vytvrzují

při zvýšených teplotách zpravidla nad 100 °C. Z tohoto důvodu je daleko výhodnější použití za studena reaktivních typů prvé skupiny, především pak polyaminů, jako např. diethylen-triaminu, dipropylentriaminu, triethyilentetraminu, xylylen-diaminu, tetraethylenpentaminu, dimethylaminopropylaminu, diethylenpropylaminu, cyklohexylaminopropylaminu, diaminomethanu, 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylaminu, N-aminoethylpiperazinu apod. Tyto látky však snižují účinnost většiny iniciátorů. Např. při použití dibenzoylperoxidu je iniciace naprosto neúčinná. Příznivějších výsledků se dosáhne použitím hydroperoxidů, jako např. kumenhydroperoxidu, p-terc.butylhydroperoxidu. Nevýhodou tohoto způsobu iniciace je poměrně velké množství nezreagovaného nenasyceného monomeru v konečném produktu. Výsledek se zlepší, použije-li se přísadky organických sloučenin kovů Ib, II, IV, V, VII nebo VIII. sloupce periodického systému. Celý systém se tak stává čtyřsložkovým, zacházení s ním je pracnější a složitější je jeho mísení, což se velmi negativně projevuje u zpracovatelů, především ve stavebnictví při pracích v terénu. Další nevýhoda je, že při smísení dvou složek uvedeného systému neposkytlo v žádné sledované variantě dlouhodobou stabilitu.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je tvrdidlo pro vytvrzování epoxidových sloučenin s nenasycenými polymerace schopnými monomery za přísadku hydroperoxidů. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že tvrdidlo je tvořeno 0,1 až 20% roztokem organických sloučenin kovů I.b, II., IV., V., VII. nebo VIII. sloupce periodického systému prvků v kondenzačním produktu fenolů ze skupiny zahrnující fenol a jeho mono- a dialkylderiváty o počtu uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 18, bisfenoly, vícemocné fenoly s počtem hydroxylových skupin 2 až 4 a novolakové pryskyřice o počtu fenolických jader 2 až 6 s alifatickými aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 a s alifatickými a/nebo cykloalifatickými polyaminy dosahujícími primární a/nebo se-

kundární aminoskupiny a 2 až 18 atomů uhlíku v molárním poměru složek 1 : 0,7 až 1,2 : 0,7 až 1,5.

Tvrdidlo podle uvedeného vynálezu s obsahem organické kovové sloučeniny má velmi dobrou stabilitu. Žádná ze složek roztoku nevypadává ani po dlouhé době skladování. Polymerační účinnost se nesnižuje. Přídavek organické sloučeniny kovů k tvrdidlu umožňuje jeho lepší rozptýlení v kompozici. Toto rozptýlení dovoluje v případě tvrdidla, které v podstatné míře ovlivňuje vlastnosti vytvrzené pryskyřice, jeho dávkování ve vysokém poměru vzhledem k epoxidové kompozici a v důsledku toho jsou jen velmi malé rozdíly ve vlastnostech jednotlivých šarží i v případě mísení v terénu.

Pro přípravu tohoto tvrdidla se používají 1 až 20% roztoky organických sloučenin kovů I.b, II., IV., V., VII. nebo VIII. sloupce periodického systému prvků. Jedná se především o sloučeniny kobaltu a manganu, zejména ve formě oktoátu, naftenátu a linoleátu. Dále se používají sloučeniny olova, vápníku především pak jako oktoáty. Velmi často se používá vzájemných kombinací výše uvedených sloučenin, jejichž předností je zamezení vypadávání sloučenin kobaltu z roztoku. Rovněž se používají sloučeniny železa, zinku a hliníku. Pro vytvrzování systémů při zvýšených teplotách se velmi dobře uplatňují sloučeniny železa spolu se sloučeninami zirkonu. Při použití kombinací sloučenin mědi s jinými sloučeninami, zejména kobaltu, získávají se materiály vyznačující se fungicidními vlastnostmi.

Stabilita uvedených sloučenin je dána přítomností kondenzátů aminů, aldehydů a fenolů. Z fenolických sloučenin při přípravě tohoto kondenzátu se používá např. fenol, krezol, xylenoly, p-terc.butylfenol, p-nonylfenol, resorcinol, hydrochinon, thymol, kardanol, fluoroglucinol, kvažakol, mononitrofenol, dihydroxydifenylnmethan, dihydroxydifenylpropan, dihydroxydifenyloxid, dihydroxydifenylnsulfon a fenolické a krezolové novolakové pryskyřice o počtu jader 2 až 6 nebo jejich vzájemné směsi. Z alifatických aldehydů o počtu uhlíkových atomů 1 až 7, se používá např.

formaldehyd, acetaldehyd, butyraldehyd, izobutyraldehyd, propionaldehyd, benzaldehyd apod. Tyto aldehydy se používají ve formě 10% až 45% vodných roztoků. Z polyaminů se používají alifatické a/nebo cykloalifatické aminy o počtu uhlíkových atomů 2 až 18, jako např. ethylendiamin, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan, diethylentriamin, dipropylentriamin, diethylentetramin, tetraethylenpentamin, N-aminoethylpiperazin, isoporondiamin, methandiamin, 2,2,4-trimethyl-1,6-diaminohexan apod.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

Příklad 1

Ke kondenzačnímu produktu diethylentriaminu, fenolu a formaldehydu připraveného v mol. poměru složek 1 : 0,83 : 0,83 se přidá 20 hmot. dílů kobaltoktoátu na 100 hmot. dílů tohoto kondenzátu.

Tvrdidlo se přidává v množství 5 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 1 000 rozpuštěné ve styrenu (poměr pryskyřice a styrenu je 80 : 20) a s obsahem 0,5 hmot. dílu kumenhydroperoxidu.

Příklad 2

Ke kondenzačnímu produktu dipropylentriaminu, fenolu a formaldehydu připraveného v mol. poměru 1 : 1,1 : 1,4 se přidá 0,1 hmot. dílu kobaltoktoátu na 100 hmot. dílů tohoto kondenzátu.

Tvrdidlo se přidává v množství 27 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 400 rozpuštěné ve styrenu (poměr pryskyřice a styrenu je 80 : 20) a s obsahem 1 hmot. dílu p-terc.butylhydroperoxidu.

Příklad 3

Tvrdidlo o stejném složení jako v příkladě 1, s tím rozdílem, že epoxidová pryskyřice je rozpuštěná v butylmethakrylátu.

Příklad 4

Ke kondenzačnímu produktu diethylentriaminu, fenolu a formaldehydu připraveného v mol. poměru 1 : 0,83 : 0,83 se přidá 20 hmot. dílů směsi oktoátu kobaltu, olova a vápníku ve hmot. poměru 1 : 1 : 1 na 100 hmot. dílů tohoto kondenzátu.

Příklad 5

Ke kondenzačnímu produktu cyklohexylaminu, kresolu a acetaldehydu připraveného v mol. poměrech 1 : 0,83 : 0,83 se přidá 20 hmot. dílů kobaltoktoátu na 100 hmot. dílů tohoto kondenzátu.

Příklad 6

Do sulfonační baňky o obsahu 2 000 ml opatřené zpětným chladičem a míchadlem se předloží 456 g diethylentriaminu, vyhřeje se na 40 °C a během 45 minut se přidá 302 g formaldehydu ve formě 36% vodného roztoku. Reakce je exothermní, teplota směsi se zvýší na 55 až 60 °C a během 20 minut se přidá roztok 83,9 g dianu a 50 g novolaku fenolformaldehydového typu o počtu jader 3 ve 358 g kresolu. Tato reakční směs se nechá reagovat po dobu 30 minut při teplotě 60 °C, načež se zpětným chladičem nahradí sestupným a při teplotě do 120 °C se oddestiluje reakční voda obsahující stopy nezreagovaného aminu. Přidá se 100 g naftenátumanganu a 10 g oktoátu mědi.

Tohoto tvrdidla se přidává 30 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 500 rozpuštěné v 15 hmot. dílech styrenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

229 476

Tvrdidlo pro vytvrzování směsí epoxidových sloučenin s nenasycenými polymerace schopnými monomery za přídavku hydroperoxidů, vyznačující se tím, že je tvořeno 0,1 až 20% roztokem organických sloučenin kovů I.b, II., IV., V., VII. nebo VIII. sloupce periodického systému prvků v kondenzačním produktu fenolů ze skupiny zahrnující fenol a jeho mono- a dialkylderiváty o počtu uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 18, bisfenoly, vícemocné fenoly s počtem hydroxylových skupin 2 až 4 a novolakové pryskyřice o počtu fenolických jader 2 až 6 s alifatickými aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 a s alifatickými a/nebo cykloalifatickými polyaminy obsahujícími primární a/nebo sekundární aminoskupiny a 2 až 18 atomů uhlíku v molárním poměru složek 1 : 0,7 až 1,2 : 0,7 až 1,5.