



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223323  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 63/00

(22) Přihlášeno 04 01 82  
(21) (PV 33-82)

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 15 03 83

(75)

Autor vynálezu

SVOBODA LUBOŠ ing., PRAHA, NIKL STANISLAV ing., ÚSTÍ nad Labem,  
EXNEROVÁ KARLA ing., DĚČÍN

## (54) Tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice

1

2

Cílem vynálezu je vyvinout tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice s nízkou tenzí par zdraví škodlivých aminů, které zvyšuje chemickou odolnost a flexibilitu vytvrzeného materiálu.

Tohoto cíle se podle vynálezu dosáhne tvrdidlem sestávajícím z 5 až 25 dílů alkylenpolyaminů, 35 až 65 dílů aminoamidů, připravených kondenzací mastných kyselin s 10 až 24 uhlíky s alkylenpolyaminy a 25 až 60 dílů aduktu alkylenpolyaminů s epoxidovou pryskyřicí, popřípadě epoxyalkylesterem částečně vysychavého oleje.

Vynález se týká tvrdidel pro epoxidové pryskyřice zpracovávané v technologicky méně příznivých podmínkách, neumožňujících libovolné použití zvýšené teploty, zejména se pak týká tvrdidel pro epoxidové pryskyřice zpracovávané v podmínkách stavební výroby.

Pro vytvrzování epoxidových pryskyřic v podmínkách nedovolujících použití zvýšené teploty se všeobecně používají tvrdidla tvořená relativně čistými alifatickými aminy jako diethylentriamin, ethylendiamin, diisopropylentriamin nebo aminy cykloalifatickými jako 2,2-bis-(4-aminocyklohexyl)propan, popřípadě tvrdidla tvořená směsí těchto aminů. Používané aminy mají poměrně značnou tenzi par a jsou přitom zdraví škodlivé. Při jejich používání bylo proto již zaznamenáno mnoho onemocnění klasifikovaných jako choroba z povolání.

Volné aminy jsou navíc značně citlivé k působením oxidu uhličitého, se kterým vytvářejí karbonáty a ochotně přijímají i vzdušnou vlhkost. K zlepšení aplikačních vlastností aminových tvrdidel byla proto použita řada způsobů spočívajících v modifikaci základních aminových sloučenin pomocí látek reagujících alespoň s částí aminových skupin. Aduktů připravené reakcí přebytku alifatických aminů s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí jsou vysokoviskózní až polotuhé hmoty a našly proto dosud použití pouze ve formě roztoků v organických rozpouštědlech. Tyto roztoky se používají k vytvrzování epoxidových nátěrových hmot. Častěji jsou jako tvrdidla používány aminoamidy připravované ze základních aminů kondenzací s mastnými kyselinami. Tyto aminoamidy mají zpravidla flexibilizující účinky a jsou proto zvláště oblíbené při přípravě lepicích a spojovacích materiálů.

Při aplikaci epoxidových pryskyřic k ochraně stavebního díla před účinky chemicky agresivních látek se dosud používají převážně nemodifikovaná aminová tvrdidla. Epoxyaminové adukty obsahující rozpouštědla nelze totiž aplikovat do směsí nanášených v silnějších vrstvách a použití aminoamidů je provázáno výrazným poklesem chemické odolnosti vytvrzeného materiálu.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice podle vynálezu na bázi alkylpolyaminů, aminoamidů mastných kyselin s alkylpolyaminy a aduktů epoxysloučenin s alkylpolyaminy. Jeho podstata spočívá v tom, že se skládá z 5 až 25 hmot. dílů alkylpolyaminů o molekulové hmotnosti 60 až 190.

35 až 65 hmot. dílů aminoamidů připravených kondenzací jedné nebo více mastných kyselin majících 10 až 24 atomů uhlíku v alkylovém řetězci základní kyseliny s alkylpolyaminy o molekulové hmotnosti 60 až 190 a z

25 až 60 hmot. dílů aduktu alkylpolyaminů o molekulové hmotnosti 60 až 190

s epoxidovou pryskyřicí o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 188 až 525 g/mol a/nebo epoxyalkylestrem částečně vysychavého oleje ze skupiny sójový, slunečnicový, bavlněný, sezamový, talový a lněný.

V porovnání se samotnými aminy má tvrdidlo nižší tenzi zdraví škodlivých aminů, nežli by odpovídalo samotnému naředění netěkavou látkou, neboť značná část aminu je chemicky vázána na epoxidovou pryskyřici. Ke snížení rizika při aplikaci přispívá také snížení úniku aminů díky zahřátí vytvrzované směsi reakčním teplem. U výrobku podle vynálezu se značné množství reakčního tepla uvolní již při samotné přípravě tvrdidla, která probíhá v uzavřeném reaktoru. Tvrdidlo podle vynálezu obsahuje pouze reagující těkavé látky s malým množstvím alkoholu, který se v některých případech může uvolnit při reesterifikaci epoxyalkylestru.

Vytvrzené povlaky pak mají v porovnání s rozpouštědlovými systémy podstatně vyšší chemickou odolnost. Počáteční rychlost vytvrzování je akcelerována přítomnými hydroxylovými skupinami, takže viskozita směsi rychle stoupá a lze připravit kompozice, které nestékají po nanesení na svislé stěny. Tvrdidlo se dobře mísí s epoxidovou pryskyřicí, již za normální teploty vyvolává její spolehlivé vytvrzení, vytvrzené povrchy jsou hladké a nejeví sklon ke tvorbě závoju. Tvrdidlo připravené z komponent uvedených v předcházejícím odstavci lze snadno připravit v optimální viskozitě pro určitý druh použití. Tvrdidlo se dobře mísí s epoxidovou pryskyřicí a již za normální teploty vyvolává její spolehlivé vytvrzení. Počáteční rychlost vytvrzování je akcelerována přítomnými hydroxylovými skupinami tak, že lze snadno připravit kompozice nestékající po nanesení na svislé stěny. Aminoamidová složka způsobuje zlepšení flexibility vytvrzeného materiálu, aniž by ještě docházelo k výraznému poklesu chemické odolnosti. Vytvrzené povrchy jsou lesklé, hladké a nejeví sklon k tvorbě závoju.

Při praktických aplikacích jsou používány technické suroviny vycházející často z přírodních tuků. Technologické procesy jako štěpení tuků, dimerizace mastných kyselin a polykondenzace složení nadále komplikují, takže reakce ani produkty nelze popsat jednoduchou chemickou formulí. Použité dimerní kyseliny obsahují cca 25 % dalších produktů, které jsou tvořeny hlavně monomery a trimery mastných kyselin, dále estery a neidentifikovanými podíly.

#### Příklad 1

Reakcí směsi epoxyalkylesteru částečně vysychavého oleje a středněmolekulární epoxidové pryskyřice (epoxidový hmotnostní ekvivalent 188 až 200 g/mol<sup>-1</sup>) s 3,8 molárním přebytkem diethylentriaminu bylo připraveno 50 hmotnostních dílů aduk-

tu, který vzhledem k reakčním poměrům obsahoval 12 hmotnostních dílů volného diethylentriaminu. Reakční produkt byl při 90 °C smíchán s 50 hmotnostními díly aminoamidového tvrdidla připraveného z dimerních mastných kyselin běžné technologické kvality. Při přípravě aminoamidového tvrdidla byl diethylentriamin použit v přebytku a v použitých 50 hmotnostních dílech aminoamidového tvrdidla byly obsaženy 4 hmotnostní díly volného diethylentriaminu. Výsledný produkt měl aminové číslo 580 mg KOH/g. Byl zcela čirý a jeho viskozita odpovídala viskozitě běžného typu komerčně dostupné epoxidové lepicí pryskyřice. Po smísení 10 hmotnostních dílů produktu se 100 hmotnostními díly epoxidového povlakového tmelu rezultovala aktivní pryskyřičná směs s dobrým rozlívem při současně krátké lici životnosti, což umožnilo dobrou aplikaci tmelu na skloněné a svislé plochy. Vytvrzené povrchy byly hladké, nelepivé a nevykazovaly závoje ani při vytvrzování v podmínkách zvýšené vlhkosti ovzduší.

#### Příklad 2

Reakcí středněmolekulární epoxidové pryskyřice diandiglycidyletherového typu o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 455 až 525 g.mol<sup>-1</sup> se 3,5molárním přebytkem ethylendiaminu byl připraven adukt obsahující 16,5 hmot. % volného ethylendiaminu.

Tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice na bázi alkylenpolyaminů, aminoamidů mastných kyselin s alkylenpolyaminy a aduktů epoxy-sloučenin s alkylenpolyaminy, vyznačené tím, že se skládá z

5 až 25 hmotnostních dílů alkylenpolyaminů o molekulové hmotnosti 60 až 190,

35 až 65 hmotnostních dílů aminoamidů připravených kondenzací jedné nebo více mastných kyselin majících 10 až 24 uhlíků

Z dimerní mastné kyseliny o průměrné molární hmotnosti 565 g.mol<sup>-1</sup> a ethylendiaminu byl připraven kondenzát obsahující 15 hmotnostních % volného ethylendiaminu. Smísením 60 hmotnostních dílů aduktu a 40 hmotnostních dílů kondenzátu při 60 stupních Celsia bylo připraveno homogenní tvrdidlo, které bylo použito k vytvrzování epoxidového spárovacího tmelu. Připravená aktivní tmelová směs rychle tuhla již za normální teploty a poskytovala materiál s velmi dobrou chemickou odolností. Tmel při aplikaci nevytýkal ze spár a tahová pevnost zkušebních tělísek přesahovala 20 MPa.

#### Příklad 3

Reakcí středněmolekulární epoxidové pryskyřice (epoxidový hmotnostní ekvivalent 260 až 330 g.mol<sup>-1</sup>) se 3,5násobným molárním přebytkem ethylendiaminu byl připraven adukt, který obsahoval 17 % volného ethylendiaminu. 50 hmotnostních dílů tohoto aduktu bylo smícháno při 60 °C s 30 hmotnostními díly aminoamidu, který byl připraven reakcí komerční dimerní mastné kyseliny na bázi lněného oleje a diethylentriaminu. Po 0,5 hod. míchání rezultoval čirý žlutohnědý produkt s aminovým číslem 620 mg KOH/g.

Při aplikaci produktu k vytvrzování běžné epoxidové pryskyřice rezultoval produkt s velmi dobrou pevností a vysokou chemickou odolností.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

v alkylovém řetězci základní kyseliny s alkylenpolyaminy a molové hmotnosti 60 až 190 a z

25 až 60 hmotnostních dílů aduktu alkylenpolyaminů o molekulové hmotnosti 60 až 190 s epoxidovou pryskyřicí o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 188 až 525 g/mol a/nebo epoxyalkylesterem částečně vysychavého oleje ze skupiny sójový, slunečnicový, baviněný, sezamový, talový a lněný.