



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 513

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 07 82
(21) PV 5643-82

(51) Int. Cl.³

C 08 G 14/06,
C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc.,
DOBÁŠ IVAN ing. CSc.,
STARÝ STANISLAV, PARDUBICE,
AMBROŽ VLADIMÍR, LIBEREC,
RŮŽIČKA JAROSLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy aminických tvrdidel

Vynález se týká nového způsobu přípravy aminických tvrdidel na bázi reakčních produktů polyaminů s aldehydy a fenolickými sloučeninami. Tato tvrdidla se používají pro vytvrzování epoxidových pryskyřic aplikovatelných jako licí pryskyřice, lepidla, tmely, lité podlahoviny, laky, laminační pryskyřice apod.

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 a vytvořením trojrozměrné sítě získávají vynikající vlastnosti, které jsou příčinou jejich širokého aplikačního použití. Jako tvrdidla se používají chemické látky, které se dělí do třech skupin podle chemismu reakce s epoxidovou skupinou. První skupina zahrnuje látky s tzv. aktivními vodíkovými atomy, tj. látky, které reagují adičně protonizací epoxidového kruhu, jsou báze, kyselé 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 a polyisokyanáty. 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. Významnou skupinou tvrdidel vhodných pro vytvrzování epoxidových pryskyřic jsou kondenzační produkty aminů, aldehydů a fenolů. Tyto kondenzační produkty jsou známé

jako vysoce reaktivní tvrdidla těchto pryskyřic a lze je připravovat třemi způsoby. Prvý způsob spočívá v tom, že se ke směsi fenolu a aminu přidává formaldehyd či jiný aldehyd. Při použití druhého způsobu se nejprve nechá předkondenzovat fenol s formaldehydem či jiným aldehydem a teprve k takto připravenému produktu se přidává amin. Třetí způsob spočívá ve vzájemné kondenzaci všech tří složek najednou. Takto připravené kondenzační produkty poskytují po vytvrzení epoxidové pryskyřice s dobrou chemickou odolností, se zlepšenými mechanickými vlastnostmi. Některé z nich lze aplikovat i na vlhké podklady. Používají se pro vytvrzování při nízkých teplotách. Nevýhoda těchto kondenzačních produktů je v tom, že obsahují volný fenol, který se z nich dá jen velmi obtížně odstraňovat. Volný fenol se vyskytuje i v odpadních vodách, což vyžaduje zavedení vodohospodářského systému pro jeho likvidaci.

Výše uvedené nedostatky řeší předložený vynález, jehož předmětem je nový způsob přípravy aminických tvrdidel na bázi reakčních produktů polyaminů s aldehydy a fenolickými sloučeninami vhodných pro vytvrzování epoxidových pryskyřic. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se nejprve 1 až 1,5 molu alifatických a/nebo cykloalifatických aminů o počtu uhlíkových atomů 2 až 18 podrobí reakci při teplotě 10 až 80 °C po dobu 5 až 120 minut s 0,7 až 1,2 molu aldehydu s počtem uhlíkových atomů 1 až 7, s výhodou postupně přidávaného ve formě 10% až 45% vodného roztoku. Pak se tato směs nechá reagovat při uvedené teplotě po dobu 5 až 60 minut s 1 molem fenolických sloučenin ze skupiny zahrnující fenol a jeho deriváty, bisfenoly, alkylfenoly o počtu uhlíkových atomů v alkylovém řetězci 1 až 18, vícemocné fenoly s počtem hydroxylových skupin 2 až 4, a novolakové pryskyřice o počtu jader 2 až 6, načež se odstraní voda nejlépe destilací, případně vakuovou.

Výhoda uvedeného vynálezu spočívá v tom, že tyto kondenzační produkty neobsahují nebo jen v minimálním množství nezreagovaný fenol a není tedy nutné ho z těchto produktů odstraňovat.

Obdobně nejsou volným fenolem znečišťovány odpadní vody, takže se nemusí zavádět vodohospodářský systém pro jeho likvidaci.

Pro přípravu tvrdidel podle uvedeného vynálezu se jako polyaminy 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, menthandiamin, 2,2,4-trimethyl-1,6diaminohexan apod.

Z aldehydů o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 se používá zejména formaldehyd, acetaldehyd, butyraldehyd, isobutyraldehyd, propionaldehyd, benzaldehyd apod. Použité aldehydy jsou ve formě 10% až 45% vodných roztoků.

Jako fenolické sloučeniny se používají např. fenol, krezoly, xylenoly, p-ter. butylfenol, p-nonylfenol, resorcinol, hydrochinon, thymol, kardanol, fluoroglucinol, kvajakol, mononitrofenol, dihydroxydifenylnmethan, dihydroxydifenylpropan, dihydroxydifenyloxid, dihydroxydifenylnsulfon a fenolické a krezolové novolakové pryskyřice o počtu jader 2 až 6 nebo jejich vzájemné směsi.

Obecný postup přípravy těchto tvrdidel je následující. Do reaktoru opatřeného zpětným chladičem a míchadlem se předloží uvedené množství alifatických a/nebo cykloalifatických aminů a vyhřeje se na teplotu 10 až 80 °C. Tyto aminy se během 5 až 120 minut nechají reagovat s aldehydem, který se s výhodou postupně přidává ve formě 10% až 45% vodného roztoku. Takto připravená směs se za míchání nechá reagovat určitou dobu při uvedené teplotě s některým typem fenolické sloučeniny. Po skončení kondenzace se konečný produkt zbaví vody a nezreagovaných složek oddestilováním za normálního tlaku nebo sníženého, případně na filmové odparce.

Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

Příklad 1

227 513

Do sulfonační baňky o obsahu 1 500 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 reakční směsi se zvýší na 55 až 60 °C a během 10 minut se přidá 347 g fenolu. Tato reakční směs se nechá dále reagovat po dobu 30 minut při teplotě 60 °C, načež se zpětný chladič nahradí sestupným a při teplotě do 120 °C se oddestiluje reakční voda obsahující stopy nezreagovaného aminu.

Vzniklý produkt má viskozitu 2 500 mPa.s při 20 °C, aminové číslo 750 mg KOH/g. Tvrdidlo přimísené v množství 25 g na 100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu o obsahu 0,51 epoxy ekv./100 g poskytuje gel za 35 minut při 20 °C.

Příklad 2

Do sulfonační baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem se předloží 868 g cyklohexylaminopropylaminu, zahřeje se na teplotu 10 °C a během 120 minut se přidá 1 087 g 10% roztoku formaldehydu. Teplota reakční směsi se zvýší na 80 °C. Tato směs se při uvedené teplotě nechá reagovat po dobu 60 minut, během které se k ní přidá 347 g fenolu, přičemž se postupuje dále podle příkladu 1.

Vzniklý produkt má viskozitu při 20 °C 5 000 mPa.s. Tvrdidlo přimísené v množství 40 g na 100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu o obsahu 0,51 ekv. epoxy/100 g poskytuje optimální výsledky po vytvrzení 1 h při 120 °C.

Vzniklý produkt je houževnatý s velmi dobrou rázovou houževnatostí.

Příklad 3

Při přípravě tvrdidla se postupuje stejným způsobem jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že místo formaldehydu se k předložené-

mu diethylentriaminu přidá 868 g 45% roztoku benzaldehydu a místo fenolu se k reakční směsi potom přidá 398 g krezolu. Vzniklý produkt má při 20 °C viskozitu 5 500 mPa.s.

Příklad 4

Do sulfonační baňky obsahu 2 000 ml opatřené zpětným chladičem se předloží 659,65 g 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyklohexylmethanu. Zahřeje se na 80 °C a přidá se během 10 minut 151 g formaldehydu ve formě 36% vodného roztoku. Nechá se reagovat za míchání 60 minut při 80 °C. Poté se přidá 697 g kardanolu a nechá se dále reagovat 60 minut při 80 °C. Pak se nahradí zpětný chladič sestupný^m a oddestiluje se reakční voda při teplotě až 160 °C a tlaku 3 000 Pa. Vzniklý produkt má viskozitu 12 Pa.s při 20 °C. Na 100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice (0,51 epoxy ekv./100 g) se ho přidává 80 g. Optimální vlastnosti poskytuje po dotvrzení 2 h při 120 °C. Vzniklý produkt je houževnatý s výbornou rázovou houževnatostí.

Příklad 5

Postupuje se podle příkladu 1, s tím rozdílem, že se místo fenolu použije roztok 83,9 g dianu a 50 g novolaku fenol-formaldehydového typu o počtu jader 3 v 358 g kresolu, který se přidá k reakční směsi během 10 minut.

Příklad 6

Do sulfonační baňky obsahu 1 500 ml se zpětným chladičem se předloží 580 g dipropylentriaminu. Při teplotě 45 °C se přidá během 10 minut 302 g formaldehydu ve formě 36% vodného roztoku. Reakce je exothermní, teplota reakční směsi se zvýší na 60 °C. Poté se během 10 minut přidá směs fenolu, nonylfenolu a rezorcinu (150 g fenolu, 250 g nonylfenolu a 50 g rezorcinu) a nechá

227 513

reagovat 60 minut při 10 °C. Takto připravený produkt se zbaví reakční vody oddestilováním nejdříve za normálního tlaku do teploty 150 °C, nakonec za sníženého tlaku (3 000 Pa). Produkt má viskozitu 2 000 Pa.s.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

227 513

Způsob přípravy aminických tvrdidel na bázi reakčních produktů polyaminů s aldehydy a fenolickými sloučeninami pro vytvrzování epoxidových pryskyřic, vyznačující se tím, že se nejprve 1 až 1,5 molu alifatických a/nebo cykloalifatických aminů o počtu uhlíkových atomů 2 až 18 podrobí reakci při teplotě 10 až 80 °C po dobu 5 až 120 minut s 0,7 až 1,2 molu aldehydu s počtem uhlíkových atomů 1 až 7, s výhodou postupně přidávaného ve formě 10% až 45% vodného roztoku, pak se tato směs nechá reagovat při uvedené teplotě po dobu 5 až 60 minut s 1 molem fenolických sloučenin ze skupiny zahrnující fenol a jeho deriváty, bisfenoly, alkylfenoly o počtu uhlíků v alkylovém řetězci 1 až 18, vícemocné fenoly s počtem hydroxylových skupin 2 až 4 a novolakové pryskyřice o počtu jader 2 až 6, načež se odstraní voda nejlépe destilací, případně vakuovou.