



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255684

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 59/54

(22) Přihlášeno 20 05 86

(21) PV 3654-86.M

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE, DOBÁŠ IVAN ing. CSc., PARDUBICE,
RABAS VÁCLAV dipl. tech., KRALUPY nad Vltavou, MACKŮ VLADISLAV ing.,
ÚSTÍ nad Labem, EXNEROVÁ KARLA ing., DĚČÍN, RAJDL JOSEF, ÚSTÍ nad Labem,
KREJCAR EMIL RNDr. CSc., PARDUBICE

(54) Polyaminová tvrdidla na bázi aminoamidů

Předmětem řešení jsou tvrdidla s nižší viskozitou, která jsou reaktivnější a způsobují rychlejší průběh reakce s nenasyčenými látkami, použitými k modifikaci epoxidové pryskyřice. Dosáhne se toho vhodnou kombinací aminoamidů připravených reakcí polyamidů, obsahujících 2 až 9 atomů dusíku a 2 až 19 atomů uhlíku s polymerními produkty a mol. hmotnosti 400 až 5 000 a počtu uhlíkových atomů až 54 acyklických karboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 6 až 24 nebo jejich funkčních derivátů, popřípadě obsahujícími až 20 % hmotnostních monomerních kyselin nebo jejich funkčních derivátů. Dále tvrdidla obsahující adukty epoxidových sloučenin s uvedenými polyamidy v molárním poměru 1:1 až 8 a/nebo kondenzační produkty těchto polyamidů s aldehydy a fenolem nebo jeho alkylderiváty v molárním poměru 1:0,5 až 1,2:0,6 až 1,5.

Vynález se týká nových typů polyaminových tvrdidel na bázi aminoamidů polymerních mastných kyselin a polyaminů vhodných pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a kompozic na jejich bázi.

K vytvrzování epoxidových pryskyřic byla dosud navržena celá řada nejrůznějších 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 a polymerní a modifikované i nemodifikované, zejména pak alifatické a cykloalifatické aminy. Vlastnosti jimi vytvrzených pryskyřic jsou závislé na konkrétním druhu tvrdidla, na 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 značného počtu starších i novějších patentů, z nichž je možno uvést např. belgický pat. č. 861 056 a 867 589, japonský pat. č. 51 082 400, 51 098 732 a 52 021 093, 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, str. 144 a 145. Další významnou skupinu tvoří tvrdidla na bázi kondenzátů monomerních či polymerních mastných kyselin s polyaminy. Výhodou těchto typů je možnost vysokého poměru přídavku tvrdidla k pryskyřici, což se velmi dobře uplatňuje při jejich využití v sériovém lepení nebo v aplikacích pro malotržní fondy. Tvrdidlo se přidává k pryskyřici v množství 50 až 100 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice a tím je umožněno snadné dávkování v praxi.

Naopak nevýhodou těchto typů tvrdidel je zejména velmi vysoká viskozita tvrdící složky často až 1 000 Pa.s/25 °C, nízká reaktivita tvrdidla, např. pro dosažení vysokých pevností lepených spojů je nutné dotvrzení za zvýšené teploty. Dalším negativním jevem při kombinacích epoxidových pryskyřic s látkami obsahujícími nenasycené skupiny, jako např. s akryláty, maleináty apod., dochází k velmi pomalému vytvrzování těmito tvrdidly.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou polyamidová tvrdidla na bázi aminoamidů polymerních mastných kyselin a polyaminů vhodná pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a kompozic na jejich bázi. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že tvrdidla sestávají ze 100 hmot. dílů aminoamidů připravených reakcí polyaminů o 2 až 9 atomech dusíku a 2 až 19 atomech uhlíku s polymerními produkty o mol. hmotnosti 400 až 5 000 a počtu uhlíkových atomů až 54 acyklických karboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 6 až 24 nebo jejich funkčních derivátů, zejména esterů, epoxidovaných esterů nebo glycidylesterů, popřípadě obsahujícími až 20 % hmot. monomerních kyselin nebo jejich funkčních derivátů. Dále tato tvrdidla obsahují 2 až 200 hmot. dílů aduktů epoxidových sloučenin o mol. hmotnosti 350 až 700 s výše specifikovanými polyaminy v mol. poměru 1:1 až 8 a/nebo kondenzačních produktů těchto polyaminů s aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 a s fenolem nebo jeho alkylderiváty v mol. poměru 1:0,5 až 1,2:0,6 až 1,5.

Výhody předloženého vynálezu spočívají především ve snížení viskozity a zvýšení reaktivity tvrdidla a v daleko rychlejší průběhu reakce s nenasycenými látkami použitými k modifikaci epoxidové pryskyřice. Výše uvedené výhody lze např. dokázat tak, že 50 hmot. dílů aduktu nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s mol. hmotností 350 a dietylentriaminem o aminovém čísle 900 sníží viskozitu aminoamidu na bázi dimerizovaných mastných kyselin a dietylentriaminu o aminovém čísle 200 cca 15krát. Reaktivita aminoamidu a její zvýšení lze dokázat tak, že bez přídavku aduktu uvedeného typu aminoamid při reakci s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí dianového typu vykazuje konverzi epoxidových skupin 58 %, zatímco s přídavkem aduktu vykazuje konverzi 90 %.

Jako polyaminoamidy se používají reakční produkty polyaminů s polymerními karboxylovými kyselinami a případně i s monomerními a/nebo oligomerními nasycenými a nenasycenými acyklickými karboxylovými kyselinami nebo derivátů těchto výchozích látek.

Aminovou výchozí složku tvoří polyaminy se 2 až 9 dusíkovými atomy a 2 až 19 uhlíkovými atomy. Mezi ně především náleží acyklické alkylenpolyaminy a polyalkylenpolyaminy obsahující primární a sekundární aminoskupiny (etylendiamin, dietylentriamin, trietylentetramin, tetraetylenpentamin, di-1,2-propandiamin, di-1,3-propantri Amin, tri-1,3-propantetramin, pentametylendiamin, hexametylendiamin, bis(hexametylen)tri Amin, dekametylendiamin, etanolamin aj.). Dále se používají též primární cyklické diaminy (cyklohexadiamin, diaminometan, diaminodicyklohexyalkany, fenylendiaminy, xylylendiaminy, diaminodifenylalkany).

Polyaminy se přidávají vždy v molárním přebytku aminoskupin vzhledem ke karboxylovým skupinám kyselin. Acyklické polyaminy ve srovnání s cyklickými polyaminy poskytují polyaminoamidy reaktivnější.

Kyselinovou komponentu zahrnují především polymerní karboxylové kyseliny o průměrné molekulové hmotnosti 400 až 5 000. Monomerní kyseliny jsou odvozeny zejména od přírodních olejů vysychavých (lněného, dřevného, světlicového, řepkového, oiticikového, perillového, ricinenového, rybího), polovysychavých (sojového, tallového, slunečnicového, bavlníkového) i nevysychavých (kokosového, ricinového, olivového, podzemnicového). Tvoří směs kyselin nasycených (kapronové, kaprylové, kaprinové, laurové, myristové, palmitové, stearové, arašidové, behemové a lignocerové) a nenasyčených (olejové, linolové, linolenové, alfa- a beta-oleostearové, erukové, ricinolejové a 9,11-ricinenové).

V úvahu přicházejí rovněž i syntetické nasycené kyseliny (neokyseliny, Kochovy kyseliny), dále kyselina 2-ethylhexanová, oktoová, pelargonová aj. Tyto monomerní kyseliny, obsahující 6 až 24 uhlíkových atomů, se mohou použít i ve formě jejich derivátů jako esterů, epoxidových esterů či glycidylesterů. Značný význam mají uvedené nenasyčené kyseliny polymerované, které přicházejí nejčastěji jako dimerní kyseliny. Technické produkty obvykle obsahují i vyšší oligomery (trimery) a jejich nejvyšší průměrná molekulová hmotnost činí 1 000. Část monomerních či oligomerních kyselin lze nahradit acyklickými a/nebo cyklickými dikarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy, např. kyselinou adipovou, azelainovou, fumarovou a maleinanhydridem.

Jako adukty se používají reakční produkty epoxidových sloučenin o molekulové hmotnosti 350 až 700 s polyaminy výše uvedených typů v molárním poměru 1:1 až 8. Z epoxidových sloučenin jsou to epoxidové pryskyřice dianového typu, dále epoxidy na bázi 2,2 bis hydroxyfenylmetanu, epoxidy na bázi novolaků, alifatické, cykloalifatické a aromatické glycidylétery, jako butyl-, alkyl-, fenyl-, kresylglycidyléter, butylenglykolbisglycidyléter, dále glycidylestery odvozené od kyseliny hexahydroftalové, produkty epoxidace dvojnás vazby, např. epoxidované oleje, alkylestery mastných kyselin, cyklopentadiendioxidu, epoxidované ketaly a acetaly.

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 např. fenolem, kresolem, xylenolem a nonylfenolem.

Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

P ř í k l a d 1

Ke 100 hmot. dílům aminoamidu na bázi dimerizovaných mastných kyselin a dřevného oleje a trietylentetraminu o aminovém čísle 200 se přidá 50 hmot. dílů aduktu nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu v mol. hmotnosti 400 s dietylentriaminem o aminovém čísle 800 a o molárním poměru 1:6. Po dokonalém promísení se toto tvrdidlo používá k vytvrzení nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400. Na 100 hmot. dílů se přidá 50 hmot. dílů tvrdidla. Za 6 h reakce při 20 °C se dosáhne konverze 68 % podle epoxyskupin (proti 20% bez aduktu), za 24 h 90% konverze (proti 50% s aminoamidem bez aduktu), za 120 h 92% konverze (proti 68% bez aduktu). Viskozita tvrdidla je 80 Pa.s/25 °C.

P ř í k l a d 2

Ke 100 hmot. dílům aminoamidu na bázi dimerizovaných mastných kyselin ricinového oleje s 10 % hmot. nasycené kyseliny sojového oleje a dietylentriaminu o aminovém čísle 250 se přidá 50 hmot. dílů kondenzačního produktu na bázi dietylentriaminu, formaldehydu a kresolu o aminovém čísle 500 a v molárním poměru 1:0,8:1,2. Při smísení s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí dojde k želatinaci za 30 h. Vytvrzení proběhne i při 5 °C za prodloužení doby reakce. Systém je možné použít i na vlhkém podkladu. Viskozita tvrdila je 25 Pa.s/25 °C.

P ř í k l a d 3

Ke 100 hmot. dílům aminoamidu na bázi dimerizovaných mastných kyselin lněného oleje a trietylentetraminu o aminovém čísle 150 se přidá 50 hmot. dílů kondenzačního produktu na bázi dietylentriaminu, formaldehydu a xylenolu a v molárním poměru 1:0,7:0,9. Při smísení s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí dianového typu je doba zpracovatelnosti 30 minut.

P ř í k l a d 4

Ke 100 hmot. dílům aminoamidu na bázi dimerizovaných mastných kyselin řepkového oleje a dipropylentriaminu o aminovém čísle 230 se přidá 160 hmot. dílů aduktu epoxidové pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 700 s dipropylentriaminem připraveném v molárním poměru 1:8 a 20 hmot. dílů kondenzačního produktu dietylentriaminu, formaldehydu a xylenolu v molárním poměru 1:0,9:1,1. Po dokonalém promísení se toto tvrdidlo používá k vytvrzování nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400. Na 100 hmot. dílů se přidá 20 hmot. dílů tvrdidla. Za 24 h při 20 °C se dosáhne vytvrzení pryskyřice. Získá houževnatý produkt s výbornou přilnavostí ke kovům, sklu, porcelánu.

P ř í k l a d 5

Ke 100 hmot. dílům aminoamidu na bázi dimerizovaných kyselin lněného oleje a dietylentriaminu o aminovém čísle 250 se přidají 2 hmot. díly kondenzačního produktu na bázi dietylentriaminu, formaldehydu a kresolu, připravených v mol. poměru 1:1:1 o aminovém čísle 600. Při smísení s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí dianového typu je doba zpracovatelnosti při 20 °C 1 h.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Polyaminová tvrdidla na bázi aminoamidů polymerních mastných kyselin a polyaminů vhodná pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a kompozic, vyznačující se tím, že sestávají ze 100 hmotnostních dílů aminoamidů připravených reakcí polyaminů o 2 až 9 atomech dusíku a 2 až 19 atomech uhlíku s polymerními produkty o mol. hmotnosti 400 až 5 000 a počtu uhlíkových atomů až 54 acyklických karboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 6 až 24 nebo jejich funkčních derivátů, zejména esterů, epoxidových esterů nebo glycidylesterů, popřípadě obsahujícími až 20 % hmotnostních monomerních kyselin nebo jejich funkčních derivátů a 2 až 200 hmotnostních dílů aduktů epoxidových sloučenin o mol. hmotnosti 350 až 700 s výše specifikovanými polyaminy v mol. poměru 1:1 až 8 a/nebo kondenzačních produktů těchto polyaminů s aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 7 a s fenolem nebo jeho alkylderiváty v mol. poměru 1:0,5 až 1,2:0,6 až 1,5.