

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211073

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 16 11 79
(21) (PV 7830-79)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 14/06//
C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., DVOŘÁK ADOLF ing., PARDUBICE, AMBROŽ
VLADIMÍR, LIBEREC

(54) Způsob přípravy aminických tvrdidel

Vynález přispívá ke snížení křehkosti a odstranění zvýšené konzistence při skladování epoxidových kompozic, použitelných při aplikacích na mokřích podkladech nebo za vysoké relativní vlhkosti. Toho se dosahuje přidávkou aminických tvrdidel připravovaných reakcí alkylofenolů s počtem uhlíkových atomů v alkylovém řetězci 1 až 9 se směsí dietylentriaminu s alifatickým primárním aminem o počtu uhlíkových atomů 8 až 18, v molárním poměru 0,7 až 1:0,01 až 0,8. Po ochlazení se tato reakční směs nechá reagovat s formaldehydem, přidáváním s výhodou ve formě 25 až 45 % vodného roztoku. Po případném odstranění vodné fáze se přidají alifatické primární aminy, které mohou obsahovat max. 50 % hmot. nenasycených aminů s nejvýše jednou dvojnou vazbou v uhlíkovém řetězci, ve směsi s uhelnými dehty v molárním poměru 1:10 až 100.

Vynález se týká způsobu přípravy aminických tvrdidel na bázi reakčních produktů alkylfenolů s polyaminy a formaldehydem pro vytvrzování epoxidových pryskyřic o molekulové hmotnosti 300 až 600 a aplikovatelných na mokřích podkladech nebo za vysoké relativní vlhkosti.

Kondenzáty alkylfenolů s formaldehydem a polyaminy jsou známy jako vysoce reaktivní tvrdidla epoxidových kompozic. Používají se pro vytvrzování při nízkých teplotách tj. pod 0 °C. Vytvrzované kompozice jsou však velmi křehké a proto se plastifikují alkylestery kyseliny akrylové anebo nenasycenými polyestery na bázi kyseliny adipové, maleinové, ftalové a glykolů (čs. autorské osvědčení 191 121). Nevýhodou těchto tvrdidel na bázi esterů kyseliny akrylové a volné kyseliny akrylové při vyšším obsahu akrylátů je značné zvýšení konzistence kompozice. U typů tvrdidel s přídavkem nenasyceného polyesteru dochází při skladování za zvýšených teplot k aminolýze a v případě s přídavkem kovových plniv k postupnému zvyšování konzistence kompozic.

Jsou známy modifikace mastnými kyselinami (čs. autorské osvědčení 162 137), kombinace akrylátů s kyselinou salicylovou (čs. autorské osvědčení 163 890) oxidovanými styrenbutadienovými produkty (čs. autorské osvědčení 165 483). Z dalších jsou to tvrdidla obsahující aromatické polyaminy např. diaminodifenylmetan, používané jako stabilní roztoky při běžných pracovních teplotách (čs. autorské osvědčení 185 112). Rovněž jsou známy i kondenzáty kamenouhelných a hnědouhelných dehtů s polyaminy a formaldehydem (čs. autorské osvědčení čs. 163 431). Lze jich používat jako tvrdidel pro epoxidové pryskyřice buď s přídavkem organických rozpouštědel anebo jako systémů bezrozpouštědlových. Mají výhodu, ve srovnání s běžnými typy tvrdidel, že jimi vytvrzené nátěry ve styku s alifatickými rozpouštědly "nekrvácí". Jejich nevýhodou je však omezená skladovatelnost při zvýšených teplotách neboť zvyšují svou konzistenci.

Uvedené nedostatky řeší vynález, jehož předmětem je způsob přípravy aminických tvrdidel na bázi reakčních produktů alkylfenolů s aminy a formaldehydem pro vytvrzování epoxidových pryskyřic o molekulové hmotnosti 300 až 600. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se nejprve podrobí reakci při teplotě 50 až 100 °C po dobu 30 až 90 minut 1 mol alkylfenolů s počtem uhlíkových atomů v alkylovém řetězci 1 až 9 s 0,8 až 1,5 molu směsi diethylenetriaminu s alifatickým primárním aminem o počtu uhlíkových atomů 8 až 18, s výhodou oktadecylaminem, v molárním poměru 0,7 až 1:0,01 až 0,8, pak se reakční směs ochladí na teplotu 20 až 50 °C a nechá se po dobu 1 až 2 h reagovat při teplotě 50 až 60 °C s 0,9 až 1,1 molu formaldehydu, s výhodou postupně přidávaného ve formě 25 až 45% vodného roztoku, načež se po případném odstranění oddělné vodné fáze, nejlépe destilací při sníženém tlaku, případně přidá 0,05 až 0,5 molu alifatických primárních aminů ve směsi s uhelnými dehty v molárním poměru 1:10 až 100. Primární alifatické aminy mohou obsahovat max. 50 % hmot. nenasycených aminů s nejvýše jednou dvojnou vazbou v uhlíkovém řetězci.

K uvedeně přípravě aminických tvrdidel se jako alkylfenoly používají krezoly, nonylfenoly nebo směsi fenolických alkylderivatů obsahujících případně i volný fenol. Tyto látky jsou obvykle ve formě technických destilátů, tj. směsí orto-, meta- a para izomerů. Tvrdidla na bázi těchto technických produktů, např. v kombinaci s dehty, jsou velmi tmavě zbarvená a jsou vhodná jen pro některé specifické aplikace.

Diethylenetriamin se může používat buď samotný, nebo ve směsi s doprovodnými látkami jako technický produkt. Těmito látkami jsou aminy s delším uhlíkovým řetězcem, např. trietylénpentamin, tetraetylénpentamin apod., přičemž je vždy nutno znát jejich celkové množství přítomné v dietyléntriaminu. Tyto polyaminy mohou případně obsahovat vodu do 10 % hmotových.

Primární alifatické aminy o počtu uhlíkových atomů v řetězci 8 až 18 se používají buď samostatně nebo ve směsi obsahující nejvýše 50 % hmotových nenasycených primárních aminů s jednou dvojnou vazbou.

Vodné roztoky formaldehydu je výhodné volit v koncentracích vyšších, nejlépe 38 až 45 procent, aby se do reakční směsi vneslo co nejmenší množství vody. To je důležité především pro takový postup, kdy se odstraňují vodné podíly až v závěrečné fázi bez předchozího oddělení vodné vrstvy v průběhu syntézy.

Z kamenouhelných nebo hnědouhelných dehtů se používají ty, které jsou rozpustné v tekuté epoxidové pryskyřici, s výhodou při zvýšené teplotě.

Vlastní reakce alkylfenolů s aminy i formaldehydem je exotermní. Proto je třeba udržovat teplotu reakční směsi chlazením tak, aby technické produkty aminů o bodech tuhnutí 32 až 53 °C byly ve stavu tekutém.

Přídavek nadbytku aminů, které se rozpustí až v hotovém produktu po případném odstranění vody, má v tvrdidle význam jako složka, která zvyšuje reaktivitu. Ve vytvrzených kompozicích zvyšuje houževnatost. Tento dodatečně přidávaný amin zůstává v tvrdidle převážně volný. Pokud se však přidává jako roztok nebo reakční produkt s dehty, zlepšují se jednak stability takovýchto tvrdidel při skladování a jednak klesá i "krvácivost" vytvrzených kompozic v přítomnosti organických rozpouštědel.

Tvrdidla podle vynálezu se používají pro vytvrzování epoxidových kompozic, např. tmelů, podlahovin, lepidel, nátěrových hmot. Pro jednotlivé aplikace se připravují tvrdidla která dávají požadované vlastnosti pro dané epoxidové kompozice. Např. pro dosažení pružnosti se volí typ ze zvýšeným obsahem nonylfenolů a primárních aminů s vyšším počtem uhlíkových atomů v řetězci. Pro typy tvrdé, vysoce reaktivní se volí např. krezoly se zvýšeným podílem diethylentriaminu apod.

P ř í k l a d 1

Do duplikátorového reaktoru se s možností vyhřívání a chlazení, opatřeného míchadlem se předloží 108,1 kg směsi orto- a meta-krezolu a za míchání se po částech přidává 87,7 kg diethylentriaminu. Reakční směs se nechá reagovat 1 h při teplotě 70 °C. Potom se směs ochladí na 50 až 60 °C a přidá se 79,0 kg 38% vodného roztoku formaldehydu. Reakční směs se míchá při této teplotě 1 h do vzniku emulze. Pak se přidá 53,6 kg okta-decylaminu o teplotě tání 35 °C, míchá se do vyřešení a od tohoto stádia se dále míchá ještě 30 min. Reakční směs se podrobí vakuové destilaci při teplotách 90 až 110 °C a tlaku $1,5 \cdot 10^3$ Pa. Takto vyrobená reakční směs je použitelná jako tvrdidlo epoxidových pryskyřic.

Příprava epoxidové pryskyřice:

Na 100 hmot. dílů dianové epoxidové pryskyřice ekvivalentu 190 se přidá 90 až 100 dílů hmot. aminického tvrdidla a důkladně se rozmíchá. Vytvrzená kompozice je tuhá, pružná a houževnatá s výbornou adhezí na sklo, beton, železné kovy a hliník.

P ř í k l a d 2

Do reakčního kotle opatřeného míchadlem se předloží 54 kg orto-krezolu a 103 kg nonylfenolu a postupně se přidává 92,7 kg diethylentriaminu. Teplota reakční směsi zvolna stoupá a udržuje se za míchání 1 až 2 h na teplotě 65 °C. Potom se přidá 26,8 kg okta-decylaminu a 1 h se nechá směs reagovat, potom se směs ochladí na 30 °C až 35 °C a postupně se přidává 82,5 kg vodného 40% formaldehydu. Dávkování se provádí tak, aby směs nepřekročila 50 °C a míchá se 1 h. Po oddestilování vody se při teplotě ca 50 °C přidá 10,3 kg diethylentriaminu a 26,8 kg okta-decylaminu. Reakční směs se míchá do vyřešení, potom se ochladí na teplotu vhodnou k plnění do plechových obalů.

P ř í k l a d 3

Příprava tvrdidla se provede podle příkladu 1 s tím rozdílem, že okta-decylamin má jodové číslo 15 mg J/g.

P ř í k l a d 4

Příprava tvrdidla se provede podle příkladu 2 s tím rozdílem, že místo 26,8 kg okta-decylaminu se přidá 21 kg laurylaminu o teplotě tání 37 °C a místo 26,8 kg dodatečně přidané-ho okta-decylaminu se přidá 25 kg směsi primárních aminů C 12 až C 18.

P ř í k l a d 5

Příprava tvrdidla se provede podle příkladu 2 s tím rozdílem, že dodatečně přidávaný okta-decylamin je ve formě taveniny s kamenouhelným dehtem o teplotě 60 °C, přičemž taveni-na obsahuje 27 kg okta-decylaminu 80% čistoty a 173 kg kamenouhelného dehtu o teplotě měknutí 5 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy aminických tvrdidel na bázi reakčních produktů alkyľfenolů s polyami-ny a formaldehydem pro vytvrzování epoxidových pryskyřic o molekulové hmotnosti 300 až 600, obsahujících případně změkčovadla a/nebo uhelné dehty a aplikovaných především na mokrych podkladech nebo za vysoké relativní vlhkosti, vyznačující se tím, že se nejprve podrobí reakci při teplotě 50 až 100 °C po dobu 30 až 90 minut 1 mol alkyľfenolů s po-čtem uhlíkových atomů v alkylovém řetězci 1 až 9 s 0,8 až 1,5 molu směsi dietyľentriaminu s alifatickým primárním aminem o počtu uhlíkových atomů 8 až 18, s výhodou okta-decylaminem, v molárním poměru 0,7 až 1:0,01 až 0,8, pak se reakční směs ochladí na teplotu 20 až 50 °C a nechá se po dobu 1 až 2 h reagovat při teplotě 50 až 60 °C s 0,9 až 1,1 molu formalde-hydu, s výhodou postupně přidávaného ve formě 25 až 45% vodného roztoku, načež se po případ-ném odstranění oddělené vodné fáze, nejlépe destilací při sníženém tlaku, případně přidá 0,05 až 0,5 molu alifatických primárních aminů ve směsi s vhodnými dehty v molárním poměru 1:10 až 100.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že primární alifatické aminy mohou obsahovat max. 50 % hmot. nenasycených aminů s nejvýše jednou dvojnou vazbou v uhlíkovém řetězci.