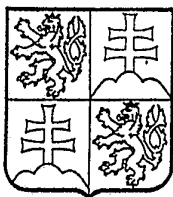


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 512

(21) PV 8271-88.J
(22) Přihlášeno 14 12 88

(40) Zveřejněno 14 05 90
(45) Vydáno 29 10 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 G 59/50

(75) Autor vynálezu WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Tvrdidlo se zvýšenou reaktivitou

(57) Řešení se týká oboru tvrdidel pro epoxidové pryskyřice. Je řešen technický problém urychlení reakce aminových skupin s epoxidovými skupinami. Vynález je využitelný zejména při aplikaci epoxidových kompozic za teplot nižších jak 15 °C. Podstatou řešení je úprava polyaminických sloučenin obsahujících sekundární a/nebo primární aminové skupiny, přídavkem 0,1 až 10 hmot. % kyselin o pK_a 2,5 až -10.

Vynález se týká tvrdidla se zvýšenou reaktivitou, obsahujícího sekundární a/nebo primární aminové skupiny.

Při vytvrzování epoxidových pryskyřic a epoxidových kompozic se často používají různé druhy polyaminických, amidoaminických a polyamidových tvrdidel. Je známo, že reaktivita těchto tvrdidel je především určena bazicitou aminických skupin a sterickými faktory. Pro technické aplikace systémů na bázi epoxidů a aminických tvrdidel se obvykle požaduje co nejdelší doba zpracovatelnosti a naopak co nejkratší doba dotvrzení, aby technický výrobek (například litou podlahu, plastbetonový dílec atd.) bylo možno v co nejkratší době použít. Stávající stav techniky zná řadu opatření, kterými se tyto požadavky alespoň zčásti řeší. Nejběžnější je používání katalyzátorů reakce aminové skupiny s epoxidem, kterým se častěji říká urychlovače tvrzení. Mezi méně známé urychlovače lze zahrnout vodu, alkoholy, polyalkoholy, fenolické sloučeniny, terciární aminy, hydroxykyseliny, sirovodík, thioly a polythioly, sulfidy a polysulfidy, síru, neutrální estery kyseliny fosforité, thiomochovinu a její deriváty, alkalické soli kyseliny rhodanovodíkové, dithiokarbamáty, trithioformaldehyd a thiofosfáty. Hydroxylové sloučeniny, voda, fenolické sloučeniny, hydroxykyseliny a terciární aminy jsou málo efektivními urychlovači polyaminického tvrzení a používají se ve speciálních případech. Relativně účinnými urychlovači je sirovodík a organické deriváty síry, které v některých případech dokáží urychlovat tvrzení polyaminy i při teplotách pod bodem mrazu. Nedostatkem známých urychlovačů, vedle omezené katalytické účinnosti, je skutečnost, že více méně stejně účinně urychlují všechna stadia vytvrzovacího procesu, což vede k nežádoucímu prudkému zkrácení doby zpracovatelnosti. Mimo to, bylo pozorováno, že vysoce účinné urychlovače tvrzení, zejména thiomochovina a soli HSCN s alkalickými kovy nebo terciární aminy, ztrácejí postupně aktivitu, což se projevuje zpomalením procesu dotvrzování. Příčina spočívá pravděpodobně v tom, že během vytvrzování dochází současně i ke konverzi urychlovače na katalyticky neúčinné produkty. Stávající stav techniky nezná žádný urychlovač aminického tvrzení, který by nad únosnou hranici neurychloval počáteční stadia tvrzení, a tím zkracoval dobu zpracovatelnosti epoxy-aminového systému, avšak byl velmi účinný zejména ve stadiu dotvrzování a svoji aktivitu během času neztrácel. Nejsou k dispozici ani teoretické poznatky postačující k odhalení podstaty působení urychlovačů tvrzení a k predikci optimálního urychlovače tvrzení.

Náročným experimentálním studiem jsme našli tvrdidlo se zvýšenou reaktivitou na bázi sloučenin, obsahujících sekundární a/nebo primární aminové skupiny podle vynálezu modifikované 0,1 až 15 hmot. % kyselin, jejichž pK_a je 2,5 až -10, přičemž % se vztahují ke tvrdidlu jako celku.

Tvrdidlo podle vynálezu je vysoce efektivní zejména při tvrzení za teplot pod 10 °C a spolu s epoxidovými kompozicemi vytváří systém s vyhovující dobou zpracovatelnosti, ale s rychlým průběhem tvrzení a zejména dotvrzování. Závisle na pK_a použitého urychlovače se dosahuje efektu urychlení, protože katalytický efekt kyseliny na průběh tvrzení je funkční silou použité kyseliny. Táž kyselina způsobuje větší zrychlení reakce sekundárních méně bazických skupin, oproti bazičtějším primárním aminoskupinám. Tato skutečnost může vysvětlit vyšší rychlost dotvrzování ve srovnání s počátečním reakčním procesem tvrzení. Kyseliny mající pK_a 2,5 až 1,0 se vyznačují středně silným katalytickým efektem a lze je výhodně aplikovat do systémů vytvrzovaných při teplotě do 10 °C. Kyseliny s pK_a nižší jak 1,0 jsou vhodnými katalyzátory pro vytvrzování polyaminy při teplotách 0 až 5 °C a kyseliny s pK_a pod 0 lze používat i při teplotách okolí do -10 °C. Jemnější nastavení katalytického efektu lze dosáhnout kombinací dvou i více kyselin s různou hodnotou pK_a . Pro tvrdidlo podle vynálezu se používají s výhodou alifatické i cykloalifatické a heterocyklické polyaminy, zejména etylendiamin, dietylentriamin, trietylentetramin, tetraetylenpentamin a technické směsi těchto polyaminů, propylendiamin, dipropylentriamin, tripropylentetramin, tetrapropylpentamin a technické směsi těchto polyaminů, diaminobutan, diaminopentan, diaminohexan, diamino-

heptan, diamino-oktan, trimethylhexametylendiamin, isofofondiamin, menthandiamin, triaceton-diamin, N-aminoethylpiperazin, N-aminopropylpiperazin, diaminocyklohexan, diaminodicyklohexylamin, diaminodimethylcyklohexylamin a další. Výhodně lze pro tvrdidla podle vynálezu použít i adukty diaminů a polyaminů s alkylenoxidy nebo epoxidovými pryskyřicemi, kondenzáty polyaminů s aldehydy a fenolickými sloučeninami, kondenzáty di- a polyaminů s mono- a polyakrboxylovými kyselinami, zejména polymerními mastnými kyselinami, adukty di- a polyaminů s akrylovými nebo metakrylovými monomerními estery a další. Urychlovače tvrzení s vymezenou hodnotou pK_a jsou účinné i při vytvrzování epoxidových kompozic aromatickými di- a polyaminy, zejména při teplotách nad 20 °C. Výborná tvrdidla lze připravit i z oxypropylendi- a polyaminů a aduktů polyaminů s akrylonitrilem. Pro tvrdidlo podle vynálezu se s výhodou používají tyto kyseliny: HCl, HBr, HJ, $HClO_4$, HSCN, $H_4/Fe(CN)_6$, HJO_3 , HJO_4 , H_3PO_3 , $H_4P_2O_7$, H_2SO_3 , H_2SO_4 , alifatické nebo aromatické sulfonové kyseliny, trinitrofenol a kyselina dithiokarbamidová. Tvrdidlo se připravuje opatrným vnášením příslušné kyseliny do polyaminu za intenzivního míchání a chlazení, barbotáží příslušného plynu (například HCl). Pokud kyselina nebo plyn obsahuje vlhkost, provádí se obvykle dodatečné vysušení vzniklého tvrdidla. V některých případech je výhodnější postupovat tak, že k polyaminu nebo směsi polyaminů se přidá nezbytné množství soli příslušné kyseliny se sekundárním nebo terciárním aminem majícím pK_b vyšší jak 8, nebo soli amonné, vyloučený amoniak nebo sek. nebo terciární amin se potom vhodným způsobem z tvrdidla odstraní, protože jinak výrazně snižují katalytický efekt. Používání solí bazičtějších aminů nebo solí alkalických kovů nebo alkalických zemin je nevhodné pro vznik sraženin a málo výrazný katalytický efekt. Efekt urychlovače se posuzuje redukovanou rychlostní konstantou $\bar{K}$ (°C/min.), což je v podstatě časový gradient reakční teploty, vztažený na rychlost růstu teploty nekatalyzovaného systému. Podle množství kyseliny a hodnoty pK_a se $\bar{K}$ pohybuje obvykle mezi 1,5 až 10 (°C/min.). $\bar{K}$ představuje přibližně stupeň urychlení vytvrzovací reakce vůči nekatalyzovanému systému.

Příklad 1

Tvrdidlo se připraví smísením 95 hmot. dílů diethylentriaminu s 5 hmot. díly příslušného urychlovače. 100 g epoxiakrylátové pryskyřice o viskozitě 726 mPa.s/25 °C a obsahu reaktivních skupin 0,408 mol/100h se mísí při 21 až 22 °C s 9,5 g tvrdidla. Měří se časový gradient teploty do doby gelu (t_g) a teplota maximálního exotermu (T_g).

urychlovač	pK_a	T_g (°C)	t_g (min.)	$\bar{K}$ (°C/min)
kyselina dithiokarbamidová	0,96	103	29	2,569
kyselina p-toluensulfonová	0,70	105	26	2,936
H_2SO_4	0,11	111	23	3,579
$HClO_4$	-0,85	114	21	4,056
HCl	-7,40	116	18	4,255
HBr	-9,50	122	16	5,755

Příklad 2

100 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice modifikované dibutylftalátem, o viskozitě 1 890 mPa.s/25 °C a obsahu reaktivních skupin 0,411 mol/100 g se mísí s různými polyaminy, obsahujícími 5 hmot. % HBr. Teplota okolí je 21 až 22 °C.

tvrdidlo	množství (g)	$\bar{K}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)
trietylentetramin	10,5	5,241
tetraetylenpentamin	11,6	4,954
isoforondiamin	18,0	3,792
1,3-diaminocyklohexan	12,2	3,108
N-aminoethylpiperazin	18,2	2,125

Příklad 3

100 g epoxidové kompozice z příkladu 1, se vytvrzuje dipropylentriaminem majícím různý obsah kyseliny p-toluensulfonové, při teplotě okolí 21 až 22 $^{\circ}\text{C}$.

množství tvrdidla ($^{\circ}\text{C}$)	množství kys. p-toluensulfonové (%)	$\bar{K}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)
10,7	0,12	1,511
11,2	5,00	2,936
11,8	10,00	7,677

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Tvrdidlo se zvýšenou reaktivitou, na bázi sloučenin, obsahujících sekundární a/nebo primární aminové skupiny, vyznačující se tím, že je modifikováno 0,10 až 15 hmot. % kyselin o pK_a 2,5 až -10, přičemž % se vztahují ke tvrdidlu, jako celku.