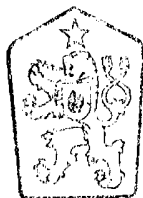


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250522
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 59/50

(22) Přihlášeno 11 09 85
(21) (PV 6464-85)

(40) Zveřejněno 18 09 86

(45) Vydáno 15 07 88

(75)

Autor vynálezu

LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE, EXNEROVÁ KARLA ing.,
DĚČÍN

(54) Způsob přípravy polyaminových tvrdidel se sníženou reaktivitou

1

2

Řešení se týká nového typu tvrdidel vhodných pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a kompozic na jejich bázi. Účelem vynálezu je snížení reaktivity těchto tvrdidel a prodloužení doby zpracovatelnosti. Dosáhne se toho tím způsobem, že se alifatické a/nebo cykloalifatické aminy o počtu uhlíkových atomů 2 až 18 a dusíkových atomů 1 až 5 podrobí reakci při teplotě 20 až 150 °C po dobu 10 až 200 minut s alkyl-, aralkyl-, cykloalkyl-, arylestery a/nebo polyalkyletherestery alfa, betanenasycených monokarboxylových kyselin, s výhodou esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové, s počtem uhlíkových atomů v substituentech 1 až 300, a v molárním poměru složek 1 : 0,8 až 1,2.

Vynález se týká přípravy nového typu polyaminových tvrdidel pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a kompozic na jejich bázi se sníženou reaktivitou.

K vytvrzování epoxidových pryskyřic byla doposud navržena celá řada nejrozličnějších 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 i polymerní a modifikované i nemodifikované. Nejvýznamnější z nich jsou aminy alifatické a cykloalifatické. Vlastnosti jimi vytvrzených pryskyřic závisí na konkrétním druhu tvrdidla, 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 značně vysokého počtu starších i novějších patentů, z nichž je možno uvést např. belgický pat. číslo 861 056 a 867 789, japonský patent číslo 5 1082 400, 5 1098 732 a 5 2021 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 na str. 144 a 145. V paletě tvrdidel chybí typy, které by měly s epoxidovou pryskyřicí dlouhou dobu zpracovatelnosti, např. 3 až 4 hodiny při 20 °C a přitom zajišťovaly dostatečné vytvrzení bez přívodu tepla, při teplotě kolem 20 °C. Například komplexy fluoridu boritého s některými aminy, jako anilinem, methylanilinem, zajišťují s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí dostatečně dlouhou dobu zpracovatelnosti, cca 4 až 5 hodin, za normální teploty však nedojde k plnému vytvrzení, získá se po velmi dlouhé době tuhý, ale křehký produkt. Přitom při vytvrzování při 100 °C poskytuje odlitky výborných mechanických vlastností. Obdobně je tomu u produktu kyanethylace aminů, tedy produktů, které vznikly adicí akrylonitrilu na amin. Například produkt vzniklý adicí 1 molu akrylonitrilu na 1 mol diethylentriaminu má krátkou dobu zpracovatelnosti. Produkt připravený v poměru 2 moly akrylonitrilu na 1 mol diethylentriaminu má sice dlouhou dobu zpracovatelnosti, ale nutně vyžaduje vytvrzení nad 100 °C. Obdobně nevyhovující vlastnosti má výrobek připravený v mol. poměru akrylonitril : diethylentriamin 1,5 : 1.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje vynález, jehož předmětem je způsob přípravy polyaminových tvrdidel se sníženou reaktivitou. Podstata způsobu přípravy spočívá v tom, že se alifatické a/nebo cykloalifatické aminy o počtu uhlíkových atomů 2 až 18 a dusíkových atomů 1 až 5 podrobí reakci při

teplotě 20 až 150 °C po dobu 10 až 200 minut s alkyl-, aralkyl-, cykloalkyl-arylestery a/nebo polyalkyletherestery α,β -nenasycených monokarboxylových kyselin, s výhodou kyseliny akrylové a methakrylové, s počtem uhlíkových atomů v substituentech 1 až 300 a v molárním poměru složek 1 : 0,8 až 1,2.

Tvrdidla připravená postupem podle vynálezu mají proti dosavadním typům řadu předností. Především je to prodloužená doba zpracovatelnosti, která je 3 až 5 hodin při 20 °C při schopnosti systému dobrého vytvrzení při téže teplotě. Mají nízkou viskozitu. Poměr tvrdidla k pryskyřici je dosti vysoký, činí cca 40 hmot. dílů na 100 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu. Vytvrzená pryskyřice má výbornou rázovou houževnatost.

Z aminů jsou pro přípravu tvrdidel vhodné zejména aminy alifatické, jako např. diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylpentamin, dipropylentriamin, trimethylhexamethyldiamin, hexamethyldiamin aj. nebo aminy cykloalifatické, např. cyklohexylaminopropylamin, cyklohexylamin.

Z esterů α,β -nenasycených monokarboxylových kyselin lze použít estery kyseliny akrylové, methakrylové, krotonové, skořicové, jako např. methylakrylát, ethylakrylát, butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, methylmethakrylát, butylmethakrylát, butylkrotonát, benzylakrylát, cyklohexylakrylát, případně ještě další typy esterů, jejichž substituenty mohou být prodlouženy reakcí s alkylenoxidy až na počet uhlíků 300, např. polypropoxyakrylát apod.

Tvrdidla lze použít pro vytvrzování běžných typů epoxidových pryskyřic, zejména nízkomolekulárních pro zalévání, lepení, tmelení, impregnaci, bezrozpouštědlové laky.

Výhodné použití mají zejména pro zapouzdřování tantalových kondenzátorů, pro laminování systémů sklotextilových i uhlíkatých, pro bezrozpouštědlové nátěrové hmoty s dobrým vzhledem a odolností vůči vodě. Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

Příklad 1

Do baňky se předloží 103,2 hmot. dílu diethylentriaminu, vytemperuje se na 60 °C a během 1 hodiny se za míchání přidá 184,3 hmot. dílu 2-(ethylhexyl)akrylátu. Poté se teplota zvýší na 120 °C a nechá se reagovat 2 hodiny. Ochladí se na 20 až 40 °C a vypustí do připravených obalů.

Tvrdidlo má aminové číslo 510 mg KOH na gram, viskozitu při 20 °C 0,04 Pa . s. Mísí se s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí dianového typu (0,51 ekv. epoxi/100 gramů) v poměru 40 hmot. dílů na 100 hmot. dílů pryskyřice. Doba zpracovatelnosti při

20 °C je 4 hodiny, za 24 hodin dojde k plnému vytvrzení produktu. Vytvrzený produkt je pružný, má výbornou rázovou houževnatost.

Příklad 2

Do baňky se předloží 131,2 hmot. dílu di-propylentriaminu, vyhřeje na 50 °C a během 2 hodin se za míchání přidá 128,18 hmot. dílu butylakrylátu a 24 hmot. dílu polypropylenglykolakrylátu, u něhož n propylenoxidových segmentů činí 17. Nechá se 1 h reagovat za stálého míchání při teplotě 60 °C, pak se teplota zvýší na 140 °C a nechá 30 minut reagovat. Ochladí se na 20 až 40 °C a vypustí do připravených obalů.

Tvrdidlo má aminové číslo 566 mg KOH na gram a dávkuje se v množství 35 hmot. dílů na 100 hmot. dílů pryskyřice. Doba zpracovatelnosti je 3,5 hodiny, za 24 hodin je již produkt plně vytvrzen. Má výbornou rázovou houževnatost. Poskytuje lepené spoje s pevností ve smyku 18 MPa (ČSN 66 8510) a pevnost v odlupování 1 N . mm⁻¹ (ČSN 66 8516).

Příklad 3

Do baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem se předloží 111,9 hmot. dílu triethyltetraminu a 24,8 hmot. dílu cyklohexylaminu. Při teplotě 20 °C se začne přidávat za míchání ethylakrylát (100 hmot. dílů) během 1 hodiny. Pak se teplota zvýší nejdříve během 1 hodiny na 100 °C, potom během další 1 hodiny na 150 °C a ponechá při této teplotě 30 minut.

Produkt má aminové číslo 620 mg KOH na gram a přidává se ho 32 hmot. dílů na

epoxidovou pryskyřici o mol. hmotnosti 400. Doba zpracovatelnosti je 4,5 hodiny, tvrdý a houževnatý gel se dosáhne za 24 hodin.

Příklad 4

Do baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem se předloží 51,6 hmot. dílu diethylentriaminu a 78,2 hmot. dílu cyklohexylaminopropylaminu. Zahřeje se na 60 °C a při této teplotě se přidá 184,26 hmot. dílu 2-ethylhexylakrylátu a 20 hmot. dílu cyklohexylakrylátu během 1 hodiny. Pak se nechá při 90 °C ještě 1 hodinu reagovat.

Vzniklý produkt má aminové číslo 557 miligramů KOH/g a přidává se ho 36 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400. Má dobu zpracovatelnosti 5 hodin, za 24 hodin vznikne tvrdý a houževnatý gel.

Příklad 5

Do baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem se předloží 156,3 hmot. dílu cyklohexylaminopropylaminu, zahřeje na 60 °C a při této teplotě se přidá 129 hmot. dílu 2-ethylhexylakrylátu a 12,8 hmot. dílu butylmethakrylátu během 1 hodiny. Pak se zvýší teplota na 100 °C, ponechá se reagovat 1 hodinu, zvýší se na 140 °C na dobu 2 hodin.

Vzniklý produkt má aminové číslo 360 miligramů KOH/g a přidává se ho 60 hmot. dílů na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o mol. hmotnosti 400. Vytvrzuje se při 100 °C během 2 hodin. Poskytuje tvrdý a houževnatý gel.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy polyaminových tvrdidel se sníženou reaktivitou pro vytvrzování epoxidových pryskyřic a kompozic na jejich bázi, vyznačující se tím, že se alifatické a/ nebo cykloalifatické aminy o počtu uhlíkových atomů 2 až 18 a dusíkových atomů 1 až 5 podrobí reakci při teplotě 20 až 150 °C

po dobu 10 až 200 minut s alkyl-, aralkyl-, cykloalkyl-, arylestery a/nebo polyalkyletherestery α,β -nenasycených monokarboxylových kyselin, s výhodou kyseliny akrylové a methakrylové, s počtem uhlíkových atomů v substituentech 1 až 300 a v molárním poměru složek 1 : 0,8 až 1,2.