



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 233 146

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 07 83
(21) (PV 5465-83)

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 73/02

(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 01 01 87

(75)

Autor vynálezu WIESNER IVO Ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy aduktu

Vynález se týká oboru syntetických pryskyřic a tvrdidel. Je řešen technický problém přípravy aduktu polyaminů a esterů kyseliny akrylové. Podstatou vynálezu je příprava aduktu s řízenou strukturou. Vynálezu může být využito v oborech zpracování epoxidových a izokyanátových pryskyřic.

Vynález se týká způsobu přípravy aduktu esterů kyseliny akrylové s polyaminy.

Epoxidové bezrozpouštědlové laky nelze vytvrzovat běžnými polyenpolyaminy, protože dochází ve značné míře k tvorbě karbonátů se vzdušným oxidem uhličitým a tím i ke značnému zakalování až křídovatění nátěrového filmu. Filmy laku jsou nedotvrzeny a mají nevyhovující ochranné účinky. Problém se řeší používáním cykloalifatických polyaminů, jejichž bazicita je podstatně nižší a tvorba karbonátů zanedbatelná. Tyto polyaminy jsou však drahé, obtížně dostupné a nedovolují získat filmy s hustějším makromolekulárním skeletem. Jiné známé způsoby spočívají v tom, že se alifatické polyenpolyaminy adují na epoxidy, diizokyanáty a pod., čímž se získají vyhovující tvrdící složky, které mají zlepšenou odolnost vůči tvorbě karbonátů ale způsobují zvýšenou navlhavost vytvrzeného filmu (adukty s epoxidy), nebo sníženou chemickou odolnost (adukty a izokyanáty). Plně vyhovující vytvrzující složka pro bezrozpouštědlové epoxidové laky a pojiva, je adukt obsahující primární a sekundární aminové skupiny, mající střední molekulovou hmotnost 200 až 2 000, aménové číslo 350 až 1 200 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnost 38 až 150. Tento adukt se připravuje příkapiem metyl nebo etylesteru kyseliny akrylové k předloženému polyaminu o střední molekulové hmotnosti 60 až 250, při molárním poměru akrylátu k polyaminu 1 : 1,16 až 1,80. Reakce

polyaminu s akrylovou skupinou probíhá při teplotě nejvýše 100°C a následující aminolýza při teplotách 110 až 200°C . V případech, kdy se adukt připravuje ze směsi polyaminů dochází ke statistickému zastoupení jednotlivých polyaminů v řetězci aduktu, přičemž žádoucí je dosažení zcela určité řízené struktury skeletu aduktu.

Nyní jsme našli způsob přípravy aduktu dovolující v plném rozsahu dosáhnout požadované struktury skeletu. Způsob přípravy aduktu obsahujícího primární a sekundární aminové skupiny o střední molekulové hmotnosti 200 až 2 000, aminovém čísle 240 až 1 200 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnosti 38 až 270, reakcí metyl nebo etylesterů kyseliny akrylové s polyaminy o střední molekulové hmotnosti 60 až 250 vyznačený tím, že 1 molový díl polyaminu se nejprve nechá zreagovat při teplotě nejvýše 100°C se 2 molovými díly metyl nebo etylakrylátu, načež se po odeznění reakce k reakční směsi přidá ještě 1,32 až 2,6 molového dílu polyaminu, teplota reakční směsi se zvýší na 110 až 200°C a nechá se proběhnout aminolýza a uvolněný alkohol se odstraní destilací. Při způsobu podle vynálezu je obvyklé, že v první fázi adice se používá jiný polyamin, než při druhé fázi (aminolýze). Lze však použít téhož polyaminu nebo směsi polyaminů. Jako polyaminu se používá polyetylenpolyaminů, polypropylenpolyaminů, hexametylendiaminu, trimetylhexametylendiaminu, diaminocyklohexanu, diaminodicyklohexylmetanu, izoforondiaminu, mentandiaminu, technických řezů nebo destilačních zbytků z aminolýzy didloretanu či dichlorpropanu a podobně.

Příklad 1

Do sulfurační baňky (1 000 ml) opatřené skleněným míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem se přivádí 103,1 g dietylentriaminu (1 mol) a 172 g metakrylátu (2 moly). Chlazením se teplota směsi udržuje za míchání kolem 80°C . Po odeznění reakce se reakční směs nechá ještě 30 minut v klidu, načež se doplní 206 g dietylentriaminu (2 moly) a zpětný chladič se se nahradí sestupným s předlohou. Reakční směs se za míchání vyhřívá na teplotu 120 až 130°C , kdy se začíná vydestilovávat

metanol. Teplota se mírnou rychlostí zvyšuje až na 160°C , kdy se vývoj metanolu zastaví. Směs se ochladí na 110°C a 30 min. se směs udržuje pod tlakem 5,32 kPa. Produkt je viskózní kapalina o viskozitě 6,230 mPa.s/ 25°C , má aminové číslo 849 mg KOH/g, ekvivalentní hmotnost 38,15 a střední molekulovou hmotnost 420.

Příklad 2

Do aparatury popsané v příkladě 1 se předloží 158 g (1 mol) trimethylhexametylendiaminu a během dvou hodin se přikapává 172 g metylakrylátu (2 mly). Chlazením se teplota reakční směsi udržuje na 60 až 65°C , po skončení příkapu se směs nechá 30 minut doreagovat, načež se přidá 206g (2 moly) dietylentriaminu a reakční směs se vyhřívá na 130°C , kdy se začíná vydělovat metanol. Teplota se postupně zvyšuje na 150°C , kdy vývoj metanolu končí. Reakční směs se ochladí na 120°C a zavede se na dobu 30 minut tlak 5,3 kPa. Adukt má viskozitu 5 354 mPa.s/ 25°C , střední molekulovou hmotnost 468, aminové číslo 672 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnost 45,2. 100 g epoxidové pryskyřice obsahující 0,535 mol/100g se mísí s 24,2 g aduktu a máčením se nanese na čisté sklo. Vytvrzený film je hladký, lesklý, bez závoje.

Příklad 3

Do aparatury popsané v příkladě 1 se předloží 210g (1 mol) diaminodicyklohexylmetanu a 200 g (2 moly) etylakrylátu. Po odeznění mírně exotermní reakce se teplota reakční směsi zvýší na 80°C a udržuje se 60 minut. Poté se k reakční směsi dodá 324 g (1,32 mly) tetrapropylenpentaminu a teplota se postupně zvyšuje až na 195°C , za souběžného oddestilování uvolněného etanolu. Po ukončení vývoje etanolu se reakční směs ochladí na 120°C a za sníženého tlaku se oddělí těkavé složky (1333 Pa). Produktem je kapalina o viskozitě 55 790 mPa.s/ 25°C , střední molekulové hmotnosti 1980, aminovém čísle 245 mg KOH/g a střední ekvivalentní hmotnosti 270.

Způsob přípravy aduktu obsahujícího primární a sekundární aminové skupiny o střední molekulové hmotnosti 200 až 2000, aminovém čísle 240 až 1200 mg KOH/g a ekvivalentní hmotnosti 38 až 270, reakcí metyl nebo etylesterů kyseliny akrylové s polyaminy o střední molekulové hmotnosti 60 až 250 vyznačený tím, že se nejprve 1 molový díl polyaminu nechá zreagovat při teplotě nejvýše 100°C se 2 molovými díly akrylátu, načež po odeznění reakce se k reakční směsi přidá ještě 1,32 až 2,60 molového dílu polyaminu nebo směsi polyaminů, teplota reakční směsi se zvýší na 110 až 200°C, nechá se proběhnout aminolýza a uvolněný alkohol se odstraňuje destilací.