



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 446

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 02 79
(21) PV 865-79

(51) Int. Cl.
C 08 L 63/10

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 01 06 83

(75)

Autor vynálezu MLEZIVA JOSEF, prof.dr.ing.DrSc., PARDUBICE A SVOBODA LUBOŠ, ing., PRAHA

(54) Způsob vytvrzování epoxidových pryskyřic zředěných reaktivním nenasyceným monomerm

1

Vynález se týká iniciačního systému pro polymeraci nenasycených monomerů použitých jako reaktivní ředidla epoxidových pryskyřic vytvrzovaných aminovými tvrdidly.

V současné době se pro výrobu licích podlahovin, plastbetonů, výrobu odlitků, tvářecích nástrojů apod. používá roztoků epoxidových pryskyřic ve styrenu nebo v esterech kyseliny akrylové či methakrylové, kde jako tvrdidlo slouží alifatické polyaminy nebo polyaminoamidy ve směsi s dibenzoylperoxidem. Tyto systémy byly navrženy za předpokladu, že kombinací dibenzoylperoxidu s alifatickým polyaminem vzniká účinný redoxní systém, který umožní rychlou radikálovou polymeraci přítomného nenasyceného monomeru. Zjistili jsme, že tento systém je pro polymeraci styrenu a dalších nenasycených monomerů neúčinný a že v epoxidové pryskyřici vytvrzované polyaminy zůstává i za přítomnosti dibenzoylperoxidu trvale nezpolymerovaný nenasycený monomer, který samozřejmě negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti vznikajícího produktu, snižuje jeho odolnost ohni i teple a jeho přítomnost je závažná i z hlediska hygienického.

Zjistili jsme, že styren i další nenasycené monomery použité jako reaktivní ředidla epoxidových pryskyřic lze radikálově polymerovat za pokojové teploty i za přítomnosti polyaminového či polyaminoamidového tvrdidla pomocí organických hydroperoxidů typu ROOH, a to primárních $R-CH_2OOH$, sekundárních R_2CHOOH i terciárních R_3COOH , samotných, nebo lépe za přítomnosti organických sloučenin kovů IV, V, VII a VIII. skupiny periodického systému.

202 448

Tímto způsobem lze dosáhnout zvýšení mechanických vlastností odlitků, neboť volný styren působící jako změkčovadlo se převede v polystyren, dále dojde k likvidaci hygienických závad, neboť vzniklý produkt obsahuje jen nízké množství volného styrenu a rovněž se zlepší i tepelná odolnost a odolnost proti ohni.

Jako epoxidové pryskyřice pro tento vynález lze použít všechny sloučeniny obsahující více než jednu glycidyletherovou, glycidylesterovou nebo glycidylaminovou skupinu a produkty epoxidace nenasycených sloučenin obsahujících více než jednu oxiranovou skupinu v molekule.

Jako nenasycený monomer může být použit např. styren, jeho alkyl- nebo halogenderiváty, estery kyseliny akrylové, estery kyseliny methakrylové, vinylacetát, akrylonitril, divinylbenzen, diallylftalát aj., zpravidla obsahující inhibitory radikálové polymerace k zajištění skladovací stability. Tyto nenasycené monomery lze navzájem kombinovat, nebo je používat ve směsi s monoepoxysloučeninami jako butyl-, fenyl-, kresyl-, laurylglycidyletherem apod.

Jako polyaminových tvrdidel pro epoxidové pryskyřice lze použít: alifatické polyaminy jako ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin, propylendiamin, dipropylentriamin, tripropylentetramin, hexamethylendiamin a jeho di- a trimethylderiváty, isoforondiamin, xylylendiaminy, cyklické alifatické diaminy jako 2,2-bis-(4-aminocyklohexyl)propan, bis(4-amino-3-methylcyklohexyl)methan, bis(4-amino-3-ethylcyklohexyl)methan a další polyaminy, dále modifikované alifatické aminy jako aminové adukty, alkoxylované aminy, kyanethylované produkty a jejich hydrogenované produkty, dále polyaminoamidy připravené z dimerních mastných kyselin a polyaminů, Mannichovy báze připravené z fenolů, formaldehydu a dialkylaminu a jejich směsi.

Pro polymeraci nenasycených monomerů za přítomnosti epoxidových pryskyřic a výše uvedených aminových tvrdidel jsou podle tohoto vynálezu vhodné organické hydroperoxydické jako např. α -kumenylhydroperoxid, terc.butylhydroperoxid, 2,5-dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 1-hydroxy-1'-hydroperoxy-dicyklohexylperoxid a jeho methylderiváty, hydroperoxydické methyl-ethylketonu apod. Pro urychlení polymerace těmito peroxydickými je vhodná přítomnost organických sloučenin kovů IV., V., VII. a VIII. skupiny periodického systému, např. ve formě solí kyseliny linolové, 2-ethylhexoové, naftenových kyselin apod., ve formě metallocenů jako ferrocenu, kobaltocenu, vanadocenu, chromocenu a jejich derivátů, ve formě koordinačních sloučenin těchto kovů, např. bis(2,4-pentandionato)kobaltnatého komplexu apod.

Další urychlení polymerace nenasycené složky ve směsi pomocí hydroperoxydické a organické sloučeniny kovů IV., V., VII. a VIII. skupiny periodického systému se docílí přidáním malého množství (do 2 % vztaženo na hmotnost nenasyceného monomeru) terc. aromatických aminů jako dimethylanilinu, dimethyl-p-toluidinu, organických sloučenin síry jako různých alkylmerkaptanů, merkaptobenztiazolu, merkaptobenzimidazolu, tetraalkylthiuramdisulfidu nebo přidáním β -dikarboxylové enolizovatelné sloučeniny jako acetylacetonu, acetoctanu ethylnatého, 2-hydroxymethylcyklohexanonu, 2-acetylcyklopentanonu, N-methyl-3-ethoxalylpyrolidonu-2, nebo přidáním kyseliny askorbové.

Vytvrzování lze urychlit zvýšením teploty. Uvedené systémy, sestávající z epoxidové pryskyřice, nenasyceného monomeru, aminového tvrdidla epoxidové pryskyřice, organického hydroperoxidu a organických sloučenin kovů IV., V., VII. a VIII. skupiny periodického systému, případně i dalších promotorů, jsou vhodné zejména jako pojiva pro lící podlahoviny, plastbetony a jiné lící směsi. Uvedená pryskyřičná pojiva je možné běžným způsobem plnit, pigmentovat a barvit za použití anorganických i organických plniv, pigmentů a barviv. Je možné také použít vyztužujících plniv jako skleněných, asbestových, čedičových nebo jiných minerálních vláken. Množství organického hydroperoxidu v těchto směsích má být v rozmezí 0,1 až 7 hmot.% na hmotnost přítomného nenasyceného monomeru. Množství organické sloučeniny kovů IV., V., VII. a VIII. skupiny periodického systému má být v rozmezí 0,005 až 2,0 hmot.% počítáno jako kov a vztaženo na hmotnost přítomného nenasyceného monomeru.

Tento iniciační systém umožňuje i kombinaci epoxidové pryskyřice s nenasycenou polyesterovou pryskyřicí pro vytvrzování za normální i zvýšené teploty.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nijak neomezuje.

Příklad 1

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice na dianové bázi (obsah epoxidových skupin 0,35 gekv./100 g) se zředí 20 díly styrenu stabilizovaného hydrochinonem. Ke styrenovému roztoku pryskyřice se přidá 9,5 hmot. dílů diethylentriaminu, 0,1 hmot. dílu dimethylanilinu, 0,5 hmot. dílu kumenylhydroperoxidu a 0,5 hmot. dílu desetiprocentního roztoku naftenátu kobaltu. Po důkladném zamíchání se připravená směs odlije do formy, kde vytvrdne při pokojové teplotě během 24 h. Vytvrzení lze urychlit zahřátím na teplotu 100 °C po 4 h.

Příklad 2

Ke směsi sestávající z 50 hmot. dílů dianové epoxidové pryskyřice (obsah epoxidových skupin 0,38 gekv./100 g), 50 hmot. dílů dianové epoxidové pryskyřice plastifikované dibutylftalátem (obsah epoxidových skupin 0,32 gekv./100 g, obsah dibutylftalátu 10 %) a 20 hmot. dílů styrenu se přimíchá 100 hmot. dílů jemného sušeného písku, 5 hmot. dílů zinečnaté běloby, 10 hmot. dílů dipropylentriaminu a 0,7 hmot. dílů 2,5-dimethylhexan-2,5-dihydroperoxidu, 0,01 hmot. dílů ferrocenu a 0,01 hmot. dílu tetramethylthiuramdisulfidu. Po dobrém promíchání se směs natře na betonový podklad v tloušťce 7 mm a nechá vytvrdnout při pokojové teplotě.

Příklad 3

80 dílů epoxidové pryskyřice na bázi bis(4-hydroxyfenyl)-methanu a epichlorhydrinu (obsah epoxidových skupin 0,375 gekv./100 g), rozpuštěné ve 20 dílech butylmethakrylátu se smíchá se 100 díly nenasycené polyesterové pryskyřice propylenglykolmaleinátftalátového typu obsahující 30 % styrenu, obarví 1 dílem Versalové žlutí a vytvrdí přidávkem 4 dílů diethylentriaminu, 4 dílů aminoamidové pryskyřice připravené z dimerních mastných

202 438

kyselin a diethylentriaminu (aminové číslo 195 mg KOH/g), 2 díly kumenylhydroperoxidu (70%ního) a odlije do připravené formy. Po 24 h se dotvrdí zahřátím na 120 °C po dobu 2 j.

Příklad 4

100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice na dianové bázi (obsah epoxidových skupin 0,36 gekv./100 g) se zředí 25 díly vinylacetátu stabilizovaného hydrochinonem. K tomuto roztoku se přidá 14 hmot. dílů trimethylhexamethyldiaminu (směs izomerů), 0,5 hmot. dílů terc. butylhydroperoxidu, 0,5 hmot. dílů roztoku oktoátu kobaltu v toluenu o obsahu 1 % Co a 0,5 hmot. dílů 2,4-pentadionu. Po důkladném zamíchání se směs s 300 hmot. díly jemného sušeného písku a nanese na betonový podklad v tloušťce 10 mm a nechá vytvrdnout při pokojové teplotě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob vytvrzování epoxidových pryskyřic zředěných reaktivním nenasyceným monomerem vinylového, akrylového, allylového či methakrylového typu pomocí polyaminových tvrdidel, vyznačený tím, že se pro zpolymerování nenasyceného monomeru použije hydroperoxid typu RCH_2OOH , R_2CHOOH nebo R_3COOH v množství 0,1 až 7,0 hmot. procent a to samotný nebo za přítomnosti organických sloučenin kovů IV., V., VII. nebo VIII. skupiny periodického systému v množství 0,005 až 2,0 hmot. procent aktivního kovu, obojí vztaheno na přítomný nenasycený monomer, případně i v přítomnosti dalších promotorů jako terciárních aromatických aminů, organických sírnych sloučenin anebo enolizovatelných β -dikarbonylových sloučenin.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že ve směsi s epoxidovou pryskyřicí je také nenasycená polyesterová pryskyřice.