



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239486

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 08 06 84
(21) PV 4360-84

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 13/02
C 08 L 33/10
C 08 L 67/06

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

MOC MILOŠ ing.; KLÁTIL KAREL ing.; KŘIVÁNEK JIŘÍ ing.,
ÚSTÍ nad Labem

(54) Urychlovač vytvrzování

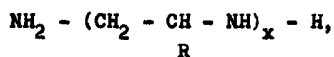
Urychlovač vytvrzování patří do oboru syntetických pryskyřic. Je řešen technický problém urychlení vytvrzování vzduchem inhibovaných akrylátových kompozic a nenasycených polyesterových pryskyřic. Podstatou vynálezu je urychlovač tvořený 0,001 až 99 % hmot. soli dvojmocného manganu a 1 až 99,999 % hmot. polyaminu, jehož použití je založeno na působení produktu jejich vzájemné reakce.

Vynález se týká urychlovače vytvrzování vzduchem inhibovaných akrylátových kompozic a nenasycených polyesterových pryskyřic.

V současné době se ve značném množství a pro řadu účelů vyrábí řada různých typů vzduchem inhibovaných akrylátových kompozic a polyesterových pryskyřic. Podstatou jejich použití je přeměna tekuté pryskyřice v pevnou hmotu, což se obvykle děje radikálovou polymerací nebo kopolymerací. K zahájení polymerační reakce jsou nutné volné radikály, které se získávají rozpadem vhodných iniciátorů, nejčastěji organických peroxidů. Aby rozpad iniciátoru probíhal dostatečně rychle za normální teploty, je třeba přídavku vhodného urychlovače. Jsou to obvykle látky s redukčními vlastnostmi. Nejčastěji používanými urychlovači jsou soli některých kovů, nejčastěji kobaltu (ale i vanadu, popřípadě manganu) nebo terciární aromatické aminy. Je však možné použít například i kvartérní amoniové soli, polyaminy, dienoly a řadu sloučenin obsahujících síru (např. merkaptany nebo deriváty thiomocoviny). Želatinační doba je doba, za kterou pryskyřice při vytvrzování ztrácí tekutost, se při použití uvedených urychlovačů pohybuje obvykle kolem 10 minut (podle množství urychlovače a jeho typu), což znemožňuje řadu aplikací, které vyžadují zgelování a dostatečné zpolyměrování pryskyřice v době několikrát kratší.

Tuto nevýhodu odstraňuje urychlovač podle vynálezu, který sestává z:
0,001 až 99 % hmot. soli dvojmocného manganu a anorganickou nebo jednosytnou organickou kyselinou a

1 až 99,999 % hmot. aminu obecného vzorce:



kde R = H nebo alifatický radikál $\text{C}_1 - \text{C}_5$,
 $x = 1 - 10$

nebo jeho soli s organickou kyselinou $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ nebo pro $x = 1$ jeho aduktu s epoxidovou nebo karboxylovou organickou sloučeninou $\text{C}_1 - \text{C}_{100}$.

Uvedený urychlovač se používá ve formě roztoku v organickém reaktivním nebo inertním rozpouštědle nebo změkčovaadle, přičemž vzduchem inhibovaná akrylátová kompozice nebo nenasycená polyesterová pryskyřice obsahuje organický peroxid nebo hydroperoxid (v množství obvykle 0,5 až 5 % hmot.) nebo je k ní přidán. Množství urychlovače vzhledem k pryskyřici je nejčastěji 0,001 až 1 %, přičemž molární poměr manganu k aminu je nejvhodnější 1 : 5 až 1 : 20 pro vytvrzování akrylátových kompozic a 1 : 10 až 1 : 80 pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic.

Urychlovače na bázi manganu nebo polyaminové urychlovače byly již popsány. Použití urychlovače podle vynálezu je založeno na působení produktu jejich vzájemné reakce, který může být ve směsi s jedinou ze složek. Tento urychlovač je mnohem účinnější než samotný mangan nebo polyamin a umožňuje několikanásobné zkrácení želatinační doby vzduchem inhibovaných akrylátových kompozic nebo nenasycených polyesterových pryskyřic. Jeho vysoká účinnost zejména vzhledem k akrylátovým pryskyřicím a kompozicím se projevuje i vzhledem k samotným akrylátovým monomerům (např. mono- nebo dimetakrylátům), jejichž vytvrzení nebo zgelování za normální teploty při použití běžných peroxidů a urychlovačů je obvykle nesnadné, zatímco při použití urychlovače podle vynálezu proběhne v krátké době. Urychlovač lze použít i k aktivizaci ploch nebo plniv, jež přijdou do styku s vytvrzovanou pryskyřicí nebo kompozicí.

Příklady

Byly připraveny roztoky urychlovačů smíšením 1 ml (nebo 1 g) aminu, 4 ml roztoku oktoátu manganatého (v toluenu) s obsahem 1 % Mn a 10 ml benzenu, 15 g vzduchem inhibované

akrylátové kompozice na bázi dianbisglycidyl dimetakrylátu a trimetylolpropantrimetakrylátu obsahující 3 % kumenhydroperoxidu a malé množství triethylaminu (Aldurit S 100) bylo smícháno s 0,5 ml roztoku urychlovače.

Želatinační doby uvádí tabulka:

amin	želat. doba (min)	amin	želat. doba (min)
izofoforondiamin	50	piperidin	32
fenylendiamin	70	benzidin	57
pikolin	23	xylylendiamin	63
fenylhydrazin	18	Versamid 935	5
aminoamid D 500	1	dietylenetriamin	0,3
chinolin	23	dietylamin	9
tetrametylendiamin	16	tetraetylenpenta-	0,3
		min	
trietylentetramin	0,3	tetrapropylen-	0,3
		pentamin	
etylendiamin	0,3	pentaetylenhe-	0,4
		amin	

Příklad 2

Byly připraveny roztoky urychlovačů dietylenetriaminu (DETA) a octoátu manganatého (5 % Mn), 20 g akrylátové kompozice jako v příkladu 1 (Aldurit S 100) nebo 20 g nenasycené polyesterové pryskyřice na bázi maleinanhydridu, ftalanhydridu a etylenglykolu ředěné styrenem (CHS Polyester 100), do níž bylo přidáno 3 % kumenhydroperoxidu, bylo smícháno s 1 ml roztoku urychlovače. Želatinační doby a složení urychlovačů uvádí tabulka:

číslo	1	2	3	4	5	6
DETA (ml)	2,5	1,2	0,75	0,5	0,4	0,2
Mn - 5 % (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
benzen (ml)	3	4,3	4,75	5	5,1	5,3
izopropanol (ml)	4	4	4	4	4	4
žel. d.-Poly- ester (min)	0,1	1,5	4,5	10,5	19,5	-
žel. d.-Aldurit (s)	14	18	17	17	15	21

Příklad 3

Byly připraveny roztoky urychlovačů smíšením několika složek (jako v příkladu 2) a doplněním směsí benzen izopropanol (1 : 1) na 10 ml. 20 g akrylátové kompozice jako v příkladu 1 (Aldurit S 100) bylo smícháno s 1 ml urychlovače.

Složení urychlovačů a želatinační dobu uvádí tabulka:

číslo	složení	želat. doba (s)
1	DETA 1,5 ml, Mn 5 % 1,5 ml, kys. okto- ová 3 ml	5
2	DETA 0,5 ml, Mn 5 % 0,5 ml, 2-etylhexyl- akrylát 1 ml	49
3	DETA 0,5 ml, Mn 5 % 0,5 ml, kumenhydro- peroxid 1 ml	14
4	DETA 1 ml, Mn 5 % 0,5 ml, kys. octová 0,5 ml	8
5	etylendiamin 0,5 ml, Mn 5 % ml, kys. octová 0,5 ml	10
6	DETA 0,5 ml, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,01g, aceton 4 ml	26

Příklad 4

20 g esteru kyseliny metakrylové bylo smícháno s 1 ml kumenhydroperoxidu a 1 ml urychlovače č. 1 z příkladu 3. Želatizační doby uvádí tabulka:

ester	želat. doba (min)	ester	želat. doba (min)
furfurylmetakrylát	5,0	cyklohexylme- takrylát	1,5
1,4-butandioldimetak.	0,3	2-hydroxyetyl- metakrylát	1,0
3-Cl-2-OH-propylmetak.	0,5		

Příklad 5

Byly připraveny roztoky urychlovačů o složení:

A: Mn 5 % 1,4 ml, benzen-izopropanol (3 : 1) 8,6 ml

B: DETA 6 ml, benzen-izopropanol (3 : 1) 4 ml

a jejich směsi. 20 g akrylátové kompozice (Aldurit S 100) bylo vytvrzeno 2 ml urychlovače:

č. pokusu	1	2	3	4	5	6	7
složka A (%)	100	—	90	50	10	99	1
složka B (%)	—	100	10	50	90	1	99
žel. doba (s)	530	460	3	4	6	5	7

Příklad 6

1,5 g urychlovače č. 1 z příkladu 3 bylo rozpuštěno v 5 g benzenu a tímto roztokem bylo neaktivováno 20 g práškového kopolymeru vinylchlorid-vinylacetát (Slovinyl KV 171). Po vytěžení rozpouštědla bylo smícháno 10 g aktivovaného plniva s 10 g vzduchem inhibované akrylátové kompozice na bázi dianbisglycidylmetakrylátu a trimetylolpropantrimetakrylátu, obsahující 3 % kumenhydroperoxidu a malé množství triethylaminu (Aldurit M 200), resp. s 10 g polyesterové pryskyřice jako v příkladu 2 (CHS Polyester 100), k níž bylo přidáno 0,4 g terobutylhydroperoxidu. Želatizační doby: Aldurit - 2 minuty, Polyester - 7 minut.

Příklad 7

1 ml roztoku urychlovače č. 1 bylo rozpuštěno v 9 ml benzenu. Zároveň byl připraven roztok oktoátu manganatého obsahující stejné množství manganu. Těmito roztoky byla naaktivována zkušební tělíska sestávající z ocelového válečku o průměru 30 mm, výšky 10 mm, s otvorem průměru 10 mm a ocelové hřídelky průměru 9,95 mm. Hřídelka do otvoru zatmelena akrylátovou kompozicí (Aldurit S 100):

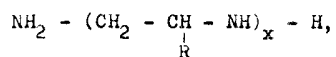
aktivátor	manipulační pevnost (min)	pevnost ve smyku po 24 h (MPa)
manganatý	30	21
směsný	1	23

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Urychlovač vytvrzování vzduchem inhibovaných akrylátových kompozic a nenasycených polyesterových pryskyřic, vyznačený tím, že sestává hmotnostně z:

0,001 až 99 % soli dvojmocného manganu s anorganickou nebo jednosytnou organickou kyselinou a

1 až 99,999 % aminu obecného vzorce



kde R = H nebo alifatický radikál C₁ - C₅

x = 1 - 10

nebo jeho soli s organickou kyselinou C₁ - C₁₀, nebo pro x > 1 jeho aduktu s epoxidovou nebo karboxylovou organickou sloučeninou C₁ - C₁₀₀.