



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

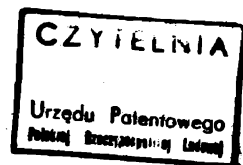
Zgłoszono: 10.10.79 (P. 218901)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1985

Int. Cl.³
C08G 59/18



Twórcy wynalazku: Tadeusz Matynia, Teresa Bartnik

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin
(Polska)

Sposób wytwarzania utwardzonych żywic epoksydowo-akrylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania utwardzonych żywic epoksydowo-akrylowych z zastosowaniem utwardzaczy stosowanych do żywic epoksydowych i poliestrowych.

Handlowe gatunki żywic epoksydowych często charakteryzują się dużą lepkością uniemożliwiającą bezpośrednie ich stosowanie.

Celem zmniejszenia lepkości żywic w znanych sposobach, dodaje się rozcieńczalniki, takie jak styren czy metakrylan metylu, po czym żywicę poddaje się utwardzaniu. Wymienione wyżej rozcieńczalniki, nawet jeżeli polimeryzują, to nie wbudowują się w sieć przestrzenną usieciowanego polimeru, co w konsekwencji obniża właściwości utwardzonych kompozycji.

Znane są również sposoby pozwalające na związanie chemiczne dodanego rozcieńczalnika, polegające na utwardzaniu rozcieńczonych żywic mieszaniną bezwodników, z których jeden posiada wiązanie nienasycone zdolne do kopolimeryzacji z dodanym rozcieńczalnikiem.

Najbliższy stanem techniki jest sposób wytwarzania i utwardzania zdolnych do polimeryzacji lub kopolimeryzacji żywic nienasyconych znany z opisu patentowego PRL nr 110 740.

Według tego sposobu, do żywicy epoksydowej przyłącza się najpierw związek nienasycony zawierający grupę karboksylową, jak na przykład kwas akrylowy lub metakrylowy w ilości zbliżonej do stechiometrycznej w przeliczeniu na zawartość grup

2

epoksydowych, a następnie przed polimeryzacją lub kopolimeryzacją ugrupowań nienasyconych zawartych w cząsteczce produktu przyłączenia lub podczas tej polimeryzacji, otrzymany ester akrylowy poddaje się reakcji z izocyjanianem zawierającym co najmniej dwie grupy — NCO w cząsteczce. W wyniku tej reakcji otrzymuje się żywicę będącą kopolimerem estru z monomerami winylowymi. Żywice te charakteryzują się zwiększoną odpornością na korozyjne działanie czynników chemicznych i można je utwardzać typowymi układami inicjator — przyspieszacz stosowanymi do żywic poliestrowych.

Obecnie stwierdzono, że żywice epoksydowe zdolne do kopolimeryzacji można utwardzać przy zastosowaniu dowolnych utwardzaczy stosowanych do utwardzania żywic epoksydowych i poliestrowych, jeżeli do reakcji z izocyjanianem stosuje się ester zawierający obok ugrupowań akrylowych, ugrupowania epoksydowe.

Wytwarzanie utwardzonych żywic według wynalazku, polega w pierwszym etapie na przyłączeniu do żywicy lub związków epoksydowych kwasu akrylowego i/lub metakrylowego w ilości do 1/2 gramorównoważnika na 1 gramorównoważnik grup epoksydowych, następnie poddaniu reakcji uzyskanego hydroksyestru ze związkiem zawierającym co najmniej jedną grupę —NCO w ilości od gramorównoważnikowej grup —NCO w stosunku do dodanego kwasu, do ilości stechiometrycznej obliczo-

nej na podstawie zawartości grup hydroksylowych w hydroksyestrze.

Proces prowadzi się korzystnie w atmosferze gazu obojętnego lub tlenu azotu.

Otrzymane opisanym wyżej sposobem żywice poddaje się następnie utwardzaniu, korzystnie utwardzaczem zawierającym grupy bezwodnikowe lub aminowe, stosowanym do utwardzania żywic, w obliczonej ilości, z dodatkiem inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej.

Korzystnie jest poddawać utwardzaniu żywice uzyskane w wyniku reakcji związku zawierającego grupę -NCO z hydroksyeterem — produktem przyłączenia kwasu akrylowego i/lub metakrylowego do żywic, rozpuszczonych w związku zawierającym co najmniej jedno wiązanie podwójne, a zwłaszcza w styrenie dwuwinylobenzenie metakrylanie metylu czy akrylonitrylu.

Korzystnie jest również do otrzymanych żywic epoksydowych przed ich utwardzeniem dodać znane napelniacze i pigmenty.

Uzyskane sposobem według wynalazku żywice epoksydowo-akrylowe charakteryzują się bardzo dobrą odpornością chemiczną i niewielkim skurczem po utwardzeniu.

Przykład I. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną zamkniętą hydraulicznie i rurkę doprowadzającą tlenek azotu wprowadzono 100 g żywicy epoksydowej typu estru glicydylowego bisfenolu A o liczbie epoksydowej 0,52 gramorównoważnika grup epoksydowych/100 g i ogrzano do temperatury 140°C przy jednoczesnym przepuszczaniu tlenu azotu. Do ogrzanej żywicy wprowadzono następnie 22,3 g kwasu metakrylowego w takim tempie, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 150°C. Po zakończeniu reakcji (pobrana próbka nie zawierała wolnych grup karboksylowych) do mieszaniny reakcyjnej ochłodzonej do temperatury 100°C wprowadzono porcjami 22,6 g i 2,4 toluilodwuiizocyjanianu również w takim tempie, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 110°C. Otrzymaną żywicę 144,9 g poddano utwardzeniu przez dodanie w temperaturze 90°C, 40 g bezwodnika kwasu cykloheksanodwukarboksylowego 1,2, zawierającego 2 g nadtlenu benzoilu. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w podanej temperaturze przez sześć godzin, a następnie temperaturę podniesiono do 140°C i dotwardzano przez 16 godzin. Otrzymano utwardzoną żywicę odznaczającą się zwiększoną odpornością termiczną.

Przykład II. Otrzymaną jak w przykładzie I hydroksyester ochłodzono do temperatury 60°C i rozpuszczono w 26 g styrenu. Do otrzymanego

roztworu dodano 22,6 g mieszaniny technicznej toluilodwuiizocyjanianów w takim tempie, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 70°C w atmosferze gazu obojętnego (azotu). Otrzymaną żywicę ostudzoną do temperatury pokojowej, poddano utwardzeniu przez dodanie 5 g trójetylenoczteroaminy i 3 g nadtlenu metyloetyloketonu we ftalanie butylu. Utwardzanie prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres sześciu godzin, a następnie dotwardzano przez okres dziesięciu godzin w temperaturze 100°C.

Przykład III. Otrzymaną jak w przykładzie I żywicę epoksydową w ilości 144,9 g zdolną do reakcji kopolimeryzacji rozpuszczono w 50 g styrenu i poddano utwardzeniu przez dodanie 5 g trójetylenoczteroaminy i nadtlenu metyloetyloketonu we ftalanie butylu. Utwardzanie prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres sześciu godzin, a następnie dotwardzano przez okres dziesięciu godzin w temperaturze 100°C.

Przykład IV. Otrzymaną jak w przykładzie I żywicę epoksydową zdolną do reakcji kopolimeryzacji w ilości 144,9 g rozpuszczono w mieszaninie składającej się z 35 g styrenu i 15 g metakrylanu metylu i poddano utwardzeniu jak w przykładzie III.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania utwardzonych żywic epoksydowo-akrylowych przez reakcję żywicy lub związku epoksydowego z kwasem akrylowym i/lub metakrylowym, reakcję uzyskanego związku ze związkiem zawierającym grupy -NCO, korzystnie po uprzednim rozpuszczeniu w związku sieciującym i w atmosferze gazu obojętnego lub tlenu azotu, a następnie przez wprowadzenie utwardzaczy i środków pomocniczych, **znamienny tym**, że żywicę lub związek epoksydowy poddaje się reakcji z kwasem akrylowym i/lub metakrylowym w ilości do 1/2 gramorównoważnika na 1 gramorównoważnik grup epoksydowych, następnie otrzymany hydroksyester zawierający grupę epoksydową obok grupy akrylowej, korzystnie po rozpuszczeniu w związku zawierającym co najmniej jedno wiązanie podwójne, poddaje się reakcji ze związkiem posiadającym grupy -NCO, stosując co najmniej jedną grupę -NCO w ilości stechiometrycznie obliczonej na podstawie zawartości grup hydroksylowych w hydroksyestrze, po czym powstałą żywicę, korzystnie po dodaniu napelniaczy i pigmentów utwardza się stosując korzystnie utwardzacz zawierający grupy aminowe lub bezwodnikowe oraz z dodatkiem inicjatorów i przyspieszaczy polimeryzacji wolnorodnikowej.