

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64 974

Patent dodatkowy
do patentu _____

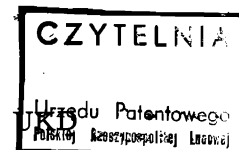
Zgłoszono: 26.X.1968 (P 129 752)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.VI.1972

Kl. 39 b⁵, 17/10

MKP C 08 g 17/10



Twórca wynalazku: Zofia Kłosowska-Wońkowicz

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania na zimno lub w podwyższonych temperaturach nienasyconych żywic i lakierów poliestrowych, to znaczy roztworów nienasyconych poliestrów dowolnego typu w monomerach winylowych, allilowych lub akrylowych.

Nienasycone żywice i lakiery poliestrowe utwardza się przez kopolimeryzację podwójnych wiązań w poliestrze i monomerze. Jest to reakcja wolnorodnikowa i zachodzi pod wpływem dodanych inicjatorów. Jako inicjatory kopolimeryzacji w znanych sposobach stosuje się nadtlarki lub wodoronadtlenki organiczne. Nadtlarki używa się przeważnie do utwardzania na gorąco w 80—120°C; przy utwardzaniu żywic w niskich temperaturach stosuje się prócz nadtlarków przyspieszacze, najczęściej trzeciorzędowe aminy aromatyczne. Wodoronadtlenki używa się przeważnie do utwardzania żywic w temperaturze pokojowej i przyspiesza się ich rozpad na wolne rodniki za pomocą soli kobaltu lub wanadu, ewentualnie z dodatkiem amin aromatycznych.

Znany sposób utwardzania żywic poliestrowych ma jednak wiele wad. Nadtlarki organiczne wprowadza się do żywicy w pastach lub roztworach w ilości 2—5%, z czego połowę stanowią plastyfikatory pogarszające własności fizyczne gotowego wyrobu. Nadtlarki organiczne są materiałami niebezpiecznymi, palnymi i wybuchowymi i wymagają specjalnej ostrożności w transporcie i składo-

2

waniu. Nadtlarki w postaci zawieszin i past ulegają sedymentacji i trudno rozpuszczają się w żywicach. Dodatkową wadą nadtlarków organicznych jest ich stosunkowo wysoki koszt i duże zużycie do utwardzania żywicy.

Nieoczekiwanie okazało się, że nienasycone żywice i lakiery poliestrowe utwardzają się bardzo dobrze, jeżeli jako inicjator zastosuje się wodny roztwór nadtlarku wodoru w ilości 0,001—5, a zwłaszcza 0,01—1 część wagowa H_2O_2 na 100 części wagowych żywicy, ewentualnie w mieszaninie ze znanyimi inicjatorami organicznymi, stosowanymi w ilościach mniejszych, niż ogólnie przyjęte dla żywic poliestrowych.

Do utwardzania żywic w temperaturze pokojowej oprócz nadtlarku wodoru należy używać przyspieszaczy kobaltowy lub wanadowy w ilościach takich samych jak w przypadku utwardzania wodoronadtlenkami organicznymi, na przykład 0,001—0,05% wagowych kobaltu licząc na ciężar żywicy. Żelowanie i kopolimeryzacja żywicy zachodzi ze znaczną szybkością, występuje duży efekt egzotermiczny utwardzania. Gotowe wyroby wykazują dobre własności mechaniczne już przy użyciu nadtlarku wodoru w ilości 20-krotnie mniejszej niż przyjęta dla nadtlarków organicznych, natomiast wpływ na skrócenie czasu żelowania kompozycji obserwuje się już przy dodatku nadtlarku wodoru w ilości 100 razy mniejszej niż przyjęta dla nadtlarków organicznych. Największe skrócenie czasu

żelowania następuje w wyniku synergistycznego działania nadtlenu wodoru z wodorotlenkiem kumenu, który sam, użyty nawet w największej ilości powoduje wielogodzinny czas żelowania żywicy.

Wodne roztwory nadtlenu wodoru są ogólnie dostępne i bezpieczne, tanie, niepalne i nie wybuchowe.

Przykład I. Przygotowuje się 65-procentowy roztwór poliestru maleinowo-ftalowo-propylenowego (stosunki molowe 1:1:2) w styrenie z dodatkiem 0,01% hydrochinonu.

Do 100 g otrzymanej żywicy poliestrowej dodaje się 0,4 ml roztworu styrenowego naftenianu kobaltu o zawartości 1% kobaltu, dokładnie miesza i dodaje się 0,2 g wodnego roztworu H_2O_2 o zawartości 20% tlenu aktywnego. Po dokładnym wymieszaniu żywicę przelewa się do 4-ch probówek o średnicy 18 mm i wysokości 180 mm i umieszcza w łaźni o temperaturze 20°C. Czas żelowania kompozycji wynosi 12 minut. Po 24 godzinach utwardzoną żywicę obrabia się do średnicy 10 mm i wysokości 15 mm i oznacza wytrzymałość na ściskanie, która wynosi 1300 kG/cm². Resztę żywicy z dodatkiem H_2O_2 i naftenianu kobaltu odlewa się w formach stalowych na kształtki do badań własności mechanicznych.

Wytrzymałość na zginanie wynosi 650 kG/cm², wytrzymałość cieplna według Martensa 60°C, wytrzymałość na rozciąganie 420 kG/cm², twardość według Brinella 18 kG/mm².

Przykład II. Do 1000 g żywicy według przykładu I dodaje się 2 ml wody utlenionej o stężeniu 30% H_2O_2 i dokładnie miesza. Następnie dodaje się 1 ml roztworu naftenianu kobaltu o zawartości 2% kobaltu oraz 0,2 ml dwumetyloaniliny. Czas żelowania kompozycji wynosi 15 minut. Po odlaniu żywicy w odpowiednich formach i przechowywaniu odlewów 7 dni w temperaturze pokojowej uzyskuje się następujące własności mechaniczne i elektryczne: wytrzymałość na zginanie statyczne 850 kG/cm², wytrzymałość na ściskanie 979 kG/cm², wytrzymałość na rozciąganie 466 kG/cm², odporność cieplna według Martensa 40°C, udarność 2,1 kGcm/cm², twardość według Brinella 15,6 kG/mm², opór właściwy skrośny $2 \cdot 10^{15}$ om · cm, opór właściwy powierzchniowy $1 \cdot 10^{15}$ om, wytrzymałość elektryczna 16 kV/mm, przenikalność dielektryczna (1 kHz) 3,4, współczynnik stratności dielektrycznej tg δ (1 kHz) 0,015.

Przykład III. 100 g żywicy według przykładu I miesza się z 1 ml wody utlenionej o stężeniu 30% H_2O_2 i kompozycję utwardza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C. Po ochłodzeniu odlewów twardość według Brinella wynosi 23 kG/mm², odporność cieplna według Martensa 62°C, wytrzymałość na ściskanie 1700 kG/cm².

Przykład IV. 1000 g żywicy według przykładu I miesza się z 1000 g mączki serecytowej, dodaje się 2 ml wody utlenionej o stężeniu 30% H_2O_2 , 1,0 ml roztworu naftenianu kobaltu o zawartości 1% kobaltu i 0,2 ml dwumetyloaniliny. Po utwardzeniu i wysezonowaniu odlewów w temperaturze pokojowej uzyskuje się następujące włas-

ności elektryczne: opór właściwy skrośny $1 \cdot 10^{14}$ om · cm, opór właściwy powierzchniowy $8 \cdot 10^{14}$ om, wytrzymałość elektryczna 22 kV/mm, przenikalność dielektryczna przy częstotliwości 0,07 kHz 4,1, współczynnik stratności dielektrycznej tg δ przy częstotliwości 0,07 kHz 0,039.

Przykład V. 100 g żywicy według przykładu I miesza się z 2 gramami nadtlenu metyloetyloketonu i 0,1 g naftenianu kobaltu o zawartości 2% Co. Czas żelowania kompozycji w 20°C wynosi 81 minut. Po dodaniu do wymienionej kompozycji: 0,05 g 30-procentowego wodnego roztworu H_2O_2 , co równa się 0,015 części wagowych H_2O_2 na 100 części wagowych żywicy, czas żelowania wynosi 62 minuty; 0,1 g roztworu H_2O_2 — czas żelowania wynosi 39 minut; 0,2 g roztworu H_2O_2 — czas żelowania wynosi 31 minut.

Twardość według Brinella w kG/mm² po przechowywaniu w temperaturze pokojowej wynosi:

Kompozycja	Dni				
	1	2	3	5	22
bez H_2O_2	3,8	6,3	7,7	10,1	15,5
0,015 części wagowych H_2O_2 na 100 części żywicy	4,1	7,5	8,7	10,5	16,3
0,06 części wagowych H_2O_2 na 100 części żywicy	5,5	9,1	10,4	11,6	17,1

Wytrzymałość na ściskanie w kG/cm² wynosi

Kompozycja	Po przechowywaniu 2 tygodnie w 20°C	Po utwardzeniu w ciągu 2 godzin w 120°C
bez H_2O_2	1100	1662
0,015 części wagowych H_2O_2	1116	1654
0,03 części wagowych H_2O_2	1129	1641
0,06 części wagowych H_2O_2	1138	1642

Przykład VI. Do 1000 g żywicy według przykładu I dodaje się 30 g wodoronadtlenku kumenu o stężeniu 85% oraz 4 ml styrenowego roztworu naftenianu kobaltu o zawartości 1% Co. Czas żelowania kompozycji wynosi 21 godzin. Dodatek znanego promotora N,N-dwumetyloaniliny w ilości 0,1 części wagowych na 100 części wagowych żywicy skrócił czas żelowania kompozycji

do 7,5 godzin, natomiast dodatek wodnego roztworu H_2O_2 o stężeniu 30% w ilości 0,25 części wagowych, co równa się 0,075 części wagowych H_2O_2 na 100 części wagowych żywicy, skrócił czas żelowania kompozycji do 85 minut. Własności mechaniczne żywicy utwardzonej z dodatkiem H_2O_2 wykazały znaczną wyższość układu z H_2O_2 nad znanymi układami utwardzającymi. Twardość odlewu żywicy utwardzonej wodoronadtlenkiem kumenu, oraz żywicy z dodatkiem dwumetyloaniliny dopiero po ośmiu dniach osiągnęła 4 kG/mm², podczas kiedy twardość żywicy z synergistycznie działającą mieszaniną z H_2O_2 osiągnęła po czterech dniach 13 kG/mm², zaś po ośmiu dniach 15 kG/mm².

Zwiększając zawartość kobaltu około dwudziestokrotnie można wprawdzie polepszyć własności mechaniczne i skrócić czas żelowania opisanej kompozycji z wodoronadtlenkiem kumenu do 2,5 godzin oraz z dodatkiem dwumetyloaniliny do 65 minut, jednak otrzymane odlewy mają bardzo ciemną barwę. I w tym ostatnim przypadku dodatek na 100 części wagowych żywicy 0,25 części wagowych wodnego roztworu H_2O_2 działającego synergistycznie skrócił czas żelowania kompozycji do 32 minut. Czas żelowania i twardość odlewów dla czterech znanych układów utwardzających, oraz dwu układów z dodatkiem H_2O_2 według patentu (kompozycje 3 i 6) porównano w tablicy i na załączonym rysunku. Rysunek przedstawia twardość żywicy poliestrowej po upływie czasu do 12 dni w temperaturze pokojowej. Numery krzywych są zgodne z numerami kompozycji w tablicy.

Tablica

Czas żelowania żywicy poliestrowej z dodatkiem na 100 części wagowych żywicy 3 części wagowych 85-procentowego wodoronadtlenku kumenu wobec różnych ilości przyspieszacza kobaltowego oraz znanego promotora — dwumetyloaniliny lub H_2O_2 .

Nr kompozycji	Zawartość kobaltu, części wagowe	Rodzaj i zawartość promotora, części wagowe	Czas żelowania w 20°C, minuty
1	0,004	0	1260
2	0,004	0,1 dwumetyloaniliny	450
3	0,004	0,075 H_2O_2	85
4	0,075	0	150
5	0,075	0,1 dwumetyloaniliny	65
6	0,075	0,075 H_2O_2	32

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utwardzania nienasyconych żywic i lakierów poliestrowych w temperaturze pokojowej lub podwyższonej przez wprowadzenie inicjatora i ewentualnie przyspieszacza kobaltowego lub wanadowego, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się wodny roztwór nadtlenku wodoru, ewentualnie w mieszaninie ze znanymi inicjatorami organicznymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadtlenek wodoru stosuje się w ilościach 0,001—5, a zwłaszcza 0,01—1 część wagowa na 100 części wagowych żywicy.

Errata do opisu patentowego nr 64974

łam 3, wiersz 2
jest: działania nadtlenku wodoru z wodorotlenkiem kumenu,
powinno być: działania nadtlenku wodoru z wodoronadtlenkiem kumenu,

