

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# **O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO**

**81119**

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 29.09.1970 (P. 143558)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1975

Kl. 39b<sup>5</sup>, 51/74

MKP C08g 51/74

**CZYTELNIA**

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Bogdan Niemczewski, Andrzej Rumiński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,  
Warszawa (Polska)

## **Sposób utwardzania z jednoczesnym osuszaniem i spulchnianiem mieszanek z nienasyconych żywic poliestrowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania i osuszania z jednoczesnym spulchnianiem nienasyconych żywic poliestrowych, zmieszanych z innymi składnikami mieszanek żywicznych, jak np. wypełniacze rozpuszczalniki, pigmenty itp, zawierających wilgoć lub utwardzanych w wilgotnych warunkach.

Przy przetwarzaniu żywic poliestrowych używa się często w praktyce, zwłaszcza przy stosowaniu ich w budownictwie, różne wypełniacze proszkowe, na przykład: krzemionkę, talk, piasek, kredę itp. Zdarza się często, że wypełniacze te zawierają duży procent wilgoci. Konieczne było dotychczas suszenie takich wypełniaczy na drodze termicznej, ponieważ woda, przy stosowaniu znanych sposobów utwardzania, działa inhibującą na reakcję kopolimeryzacji. Praktycznym skutkiem wprowadzenia mokrego wypełniacza było znaczne zwolnienie żelowania żywicy i trwałe niedotwardzenie oraz pogorszenie charakterystyk wytrzymałościowych wyrobu. Podobnie rzecz się ma z innymi składnikami kompozycji, w skład których wchodzi żywice poliestrowe, jak również z samymi żywicami – zdarza się że zawierają one wyższy niż to być powinno procent wody, wpływającej niekorzystnie na utwardzanie. Bywa również, że środowisko, w którym stosuje się żywice poliestrowe jest wilgotne. Surowce nasiąkają wówczas wilgocią, co również powoduje wymienione wyżej trudności. Woda do mieszanki wprowadzana może być również w inny, nie wymieniony sposób.

Nieoczekiwanie okazało się, że omówione trudności z utwardzaniem żywicy można usunąć w sposób według wynalazku, polegający na dodaniu do mieszanki żywicznej płatkowego proszku aluminiowego. Powoduje to szybszy przebieg reakcji kopolimeryzacji i polepszenie własności wytrzymałościowych wytwarzanego wyrobu. Jako aluminiowy proszek płatkowy w sposobie według wynalazku stosować można zwykły, handlowy proszek, produkowany na przykład dla potrzeb lakiernictwa lub przemysłu betonów komórkowych. Korzystne jest stosowanie proszku o niewielkim okresie składowania od chwili jego wytworzenia. Ponadto korzystne również jest używanie proszków o dużym stopniu rozdrobnienia. W sposobie według wynalazku niewskazane natomiast jest stosowanie proszków aluminiowych, poddanych obróbce termicznej w temperaturach ponad 160°C. Termin „proszek aluminiowy” należy rozumieć jako obejmujący również proszki ze stopów aluminium z innymi metalami, na przykład z niewielką ilością: krzemu, miedzi, magnezu, żelaza lub innych. Jak wykazały przepro-

wadzone badania, mechanizm działania proszku aluminiowego jest następujący: po zmieszaniu z żywicą warstewka stearyny, pokrywająca powierzchnię płatków proszku aluminiowego, rozpuszcza się, umożliwiając żywicy dostęp do metalicznego aluminium. Jeżeli w mieszanke żywicznej zawarta jest woda, to reaguje ona z aluminium z wydzielaniem wodoru. Wydzielający się atomowy wodór ma, jak nieoczekiwanie stwierdzono, podobną zdolność utwardzania żywicy, jak powstające przy rozpadzie stosowanych zwykle utwardzaczy nadtlenkowych i wodoronadtlenkowych wolne rodniki. Jeżeli mieszanka żywiczna zawiera również tradycyjny utwardzacz, to wodór wspomaga jego działanie, przyspieszając kopolimeryzację.

Ponadto woda reagując z aluminium tworzy z nim wodorotlenek glinu, a więc przechodzi w inny związek chemiczny, nie wykazujący inhibitującego działania w stosunku do kopolimeryzacji żywic poliestrowych i mający postać ciała stałego. Aluminium działa więc również jako środek osuszający.

Trzecim, korzystnym w wielu wypadkach (na przykład w zastosowaniach budowlanych) zjawiskiem, jakie uzyskuje się przy stosowaniu sposobu według wynalazku, jest spulchnienie mieszanki przez wodór. Skutkiem tego jest zmniejszenie ciężaru właściwego utwardzonego wyrobu oraz lepsze wypełnienie przez mieszanke przestrzeni, w której jest ona utwardzana. Spulchniające działanie proszku aluminiowego było wykorzystywane dotychczas przy produkcji betonów komórkowych z tradycyjnych spoiw pochodzenia mineralnego, tam jednak był to główny i jedyny skutek, podczas gdy w sposobie według wynalazku spulchnianie jest jedynie skutkiem dodatkowym, obok utwardzania i osuszania.

Korzystnym jest przy stosowaniu sposobu według wynalazku, o ile pozwala na to skład mieszanki, wprowadzanie do niej oprócz proszku aluminiowego również niewielkiej ilości kwasu zdolnego tworzyć roztwory wodne o pH poniżej 3 korzystnie poniżej 1. Ilość kwasu zależy od ilości zawartej w mieszanke wody i winna być tak wyliczona, aby spowodowała obniżenie się pH środowiska wodnego poniżej 3, korzystnie poniżej 1. Kwas najlepiej jest wprowadzać w postaci mieszaniny z którymś ze składników mieszanki, nie reagującym z kwasami. Dodatek kwasu powoduje znaczne podwyższenie efektywności reakcji wody z aluminium.

Silne zasady również mają zdolność podwyższania efektywności reakcji, ale w mniejszym stopniu niż kwasy i tylko przy bardzo małych albo bardzo dużych stężeniach. Przy stężeniach średnich (na przykład dla NaOH przy 2,5–25%) działanie ich jest odwrotne – obniżają one efektywność reakcji. Z uwagi na mniejszą aktywność i konieczność dokładnego wyliczenia stężenia zasady w środowisku wodnym mieszanki, stosowanie dodatku kwasu w sposobie według wynalazku jest bardziej zalecane.

Zwiększanie efektywności reakcji przez kwasy i zasady spowodowane jest prawdopodobnie rozpuszczaniem nierozpuszczalnego w naturalnym środowisku wodnym wodorotlenku glinu.

Kwas i zasadę w sposobie według wynalazku można również wprowadzać pod postacią składników mieszanki, mających silnie kwaśny lub silnie zasadowy charakter odczynu.

Sposób według wynalazku dotyczy mieszanek żywicznych, zawierających wodę w ilości wyższej (w stosunku do ciężaru zawartej w mieszanke żywicy), niż normalne, śladowe ilości wody zawarte zwykle w żywicach poliestrowych, które nie mają większego wpływu na utwardzanie żywic. Jak wykazał N.C.W. Judd (Plastics and Polymers, 1968, t. 36, nr 121, str. 51–52), zawartość w żywicy poliestrowej do 0,25–0,30% wilgoci (w stosunku do ciężaru żywicy) ma niewielki wpływ na jej czas żelowania po dodaniu wodoronadtlenkowego inicjatora i kobaltowego aktywatora. W zakresie jednak od 0,3 do 1,0–1,5% zawartości wilgoci czas żelowania powiększa się około 10-krotnie i to zarówno przy stosowaniu normalnych jak i podwyższonych dawek utwardzaczy. Powyżej 1,5% zawartości wilgoci czas żelowania żywicy utrzymuje się już na stałym, bardzo znacznie podwyższonym poziomie. Tak więc za normalną, maksymalnie dopuszczalną i nie wpływającą na żelowanie żywicy ilość wilgoci uznać należy 0,3%. Zawartości wilgoci powyżej 0,3%, a szczególnie powyżej 1% mają wybitnie niekorzystny wpływ na proces przetwarzania żywicy i za normalne nie mogą być uznane.

Sposób według wynalazku obejmuje więc mieszanki żywiczne zawierające powyżej 0,3% zwłaszcza powyżej 1% wilgoci w stosunku do ciężaru żywicy.

Jeżeli przy stosowaniu sposobu według wynalazku nie wprowadza się dodatkowo kwasu, jak to jest zalecane, to korzystnym jest, aby ilość wilgoci w mieszanke zawarta była w granicach 1,5–4,0% w stosunku do ciężaru żywicy, chociaż możliwe są również i inne zawartości wilgoci.

Zalecenie powyższe nie dotyczy tych przypadków, kiedy obok proszku aluminiowego dodaje się również kwas.

Proszek aluminiowy w sposobie według wynalazku korzystnie jest stosować obok znanych utwardzaczy, na przykład inicjatorów nadtlenkowych lub wodoronadtlenkowych, które można dodawać wraz z aktywatorami lub bez użycia aktywatorów. Dodatek aktywatorów (sole kobaltu lub aminy) w sposobie według wynalazku nie odgrywa tak poważnej roli jak w tradycyjnych sposobach utwardzania. Na skutek inicjowania kopolimeryzacji przez wydzielający się atomowy wodór możliwym jest często poważne zmniejszenie dodatku tradycyjnych

inicjatorów. W pewnych warunkach, zwłaszcza przy stosowaniu obok proszku alumiiniowego dodatku kwasu, możliwą bywa nawet całkowita rezygnacja z dodawania tradycyjnego inicjatora i stosowanie proszku alumiiniowego jako jedyne go utwardzacza.

Używane w niniejszym opisie terminy „mieszanki żywiczne” i „mieszanki z nienasyconych żywic poliestrowych” rozumieć należy jako obejmujące wszelkiego rodzaju mieszanki, w skład których wchodzi nienasycone żywice poliestrowe w dowolnej ilości, nawet takie mieszanki, w których żywice te występują obok innych spoiw, zarówno organicznych jak i nieorganicznych.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku dopuszczalnym, a nawet korzystnym jest używanie do poliestrowych mieszanek żywicznych mokrych wypełniaczy i innych surowców, oraz praca z mieszankami żywicznymi w wilgotnym otoczeniu. Szczególne znaczenie ma to zwłaszcza przy pracach budowlanych i remontowych (na przykład na wodzie lub na deszczu), ale może być istotnym również w innych dziedzinach, na przykład przy wytwarzaniu wyrobów z laminatów poliestrowo-szklanych.

Niżej podany przykład ilustruje korzyści osiągane dzięki stosowaniu sposobu według wynalazku.

P r z y k ł a d. Wykonano mieszaninę żywiczną o składzie:

|                                                                                                                                          |                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Przesiany piasek rzeczny zawierający 20% wilgoci                                                                                         | — 50 części wagowych |
| Żywica poliestrowa Polimal 108 (roztwór styrenowy produktów polikondensacji bezwodników maleinowego i ftalowego z glikolem propylenowym) | — 48 części wagowych |
| Krzemionka koloidalna (Aerosil)                                                                                                          | — 2 części wagowe    |

Do jednakowych próbek wymienionej mieszanki wprowadzano następnie (w temperaturze 20°C) różne utwardzacze, zarówno według wynalazku, jak i tradycyjne, mierząc czas żelowania i czas utwardzania mieszanki. Za czas utwardzania przyjmowano czas liczony od chwili dodania utwardzaczy, po którym próbka była twarda pod naciskiem bagietki. Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli, gdzie utwardzacze podane są w procentach wagowych w stosunku do ciężaru próbek mieszanki.

| Nr próbki | Dodane utwardzacze                | Ilości utwardzaczy | Czas żelowania minuty | Czas utwardzania godziny |
|-----------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1         | Wodoronadtlenek metyloetyloketonu | 2,0                | 520                   | 16                       |
|           | Naftenian kobaltu                 | 0,3                |                       |                          |
| 2         | Wodoronadtlenek metyloetyloketonu | 2,0                |                       |                          |
|           | Naftenian kobaltu                 | 0,3                | 150                   | 7                        |
|           | Proszek alumiiniowy               | 10                 |                       |                          |
| 3         | Proszek alumiiniowy               | 10                 | 55                    | 4                        |
|           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,8                |                       |                          |
| 4         | Wodoronadtlenek metyloetyloketonu | 2,0                |                       |                          |
|           | Proszek alumiiniowy               | 10                 | 22                    | 2,5                      |
|           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,8                |                       |                          |
| 5         | Wodoronadtlenek metyloetyloketonu | 2,0                |                       |                          |
|           | Naftenian kobaltu                 | 0,3                | 15                    | 2                        |
|           | Proszek alumiiniowy               | 10                 |                       |                          |
|           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,8                |                       |                          |

Stosowany w doświadczeniu wodoronadtlenek metyloetyloketonu był około 50% roztworem tej substancji, występującym w handlu pod nazwą Ketonox. Naftenian kobaltu stanowił 1% roztwór (w przeliczeniu na kobalt metaliczny) w styrenie. Zastosowany proszek alumiiniowy był proszkiem lakierniczym o rozdrobnieniu poniżej 63 mikrony. Kwas siarkowy miał stężenie 96%.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób utwardzania z jednoczesnym osuszaniem i spulchnianiem mieszanek z nienasyconych żywic poliestrowych z innymi składnikami, zawierających wilgoć w ilości powyżej 0,3%, szczególnie powyżej 1% w stosunku do ciężaru żywicy, lub w wilgotnym otoczeniu, zwłaszcza w zastosowaniu do celów budowlanych i remontowych, znamienny tym, że jako utwardzacz, lub obok znanych utwardzaczy jako współutwardzacz, a jednocześnie jako środek osuszający i spulchniający, stosuje się płatkowy proszek alumiiniowy lub ze stopu aluminium z innymi metalami, ewentualnie z dodatkiem kwasu zdolnego tworzyć wodne roztwory o pH poniżej 3, korzystnie poniżej 1, zwłaszcza w ilości pozwalającej na obniżenie pH środowiska wodnego mieszanki żywicznej poniżej 3, korzystnie poniżej 1, lub z dodatkiem silnej zasady.