



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204 612

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 03 79
(21) PV 2110-79

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/16

(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 01 07 83

(75) Autor vynálezu MLEZIVA JOSEF prof.dr.ing.DrSc., PARDUBICE, SVOBODA LUBOŠ ing., PRAHA
A HANZLÍK MIROSLAV, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob výroby tvrditelných pryskyřic obsahujících epoxidové skupiny a reaktivní dvojné vazby

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby epoxyakrylátových tvrditelných pryskyřic, obsahujících jak epoxidové, tak i reaktivní dvojné vazby, rozpuštěných v reaktivních, nenasyčených ředidlech. Z těchto roztoků pryskyřic se připravují rychle tvrditelné kompozice, které se snadno zpracovávají a po vytvrzení kombinací polyadičních tvrdidel a radikálových iniciátorů poskytují hmoty se zdokonalenými chemickými a fyzikálními vlastnostmi.

Významné použití epoxidových pryskyřic jako licích hmot zpracovatelných za normální nebo mírně zvýšené teploty vyžaduje snížení viskozity přidávkem vhodných ředidel. Lze použít buď nízkoviskózní rozpouštědla nebo výševiskózní změkčovadla. Daleko lepších výsledků lze dosáhnout použitím tzv. reaktivních ředidel, která jsou schopna během vytvrzování přejít do makromolekulárního stavu. Nejčastěji se jako reaktivní ředidla používají monoepoxidové sloučeniny nebo nízkoviskózní epoxidové pryskyřice. V technické praxi se rovněž pro ředění epoxidových pryskyřic používají nenasyčené monomery jako styren, methylnmethakrylát aj., přičemž se předpokládá, že nenasyčené monomery použité jako ředidla mohou za přítomnosti peroxidů polymerovat. Nejčastěji se pro tyto účely doporučuje jako tvrdidlo diethylentriamin v kombinaci s dibenzoylperoxidem a předpokládá se, že polyamin vyvolá zesíťování epoxidové pryskyřice a peroxid radikálovou polymerací nenasyčeného monomeru. Zjistili jsme, že takový vytvrzovací systém je zcela nevhodný a že "vytvrzená" epoxidová pryskyřice obsahuje velké množství nezpolymerovaného nenasyčeného monomeru, jehož

204 812

přítomnost je ve výrobcích závadná jak z technického, tak z hygienického i požárního hlediska.

Pro odstranění této závady je podle předloženého vynálezu vhodné esterifikovat část epoxidových skupin α, β -nenasycenou monokarboxylovou kyselinou, nejlépe kyselinou akrylovou nebo methakrylovou v takovém poměru, aby na 1 epoxidový val připadlo 0,02 až 0,39 valu karboxylové skupiny, s výhodou 0,1 až 0,25 valu. Takto částečně esterifikovanou epoxidovou pryskyřici rozpuštěnou v reaktivním nenasyceném monomeru lze pak za normální nebo zvýšené teploty vytvrdit kombinací polyadičního tvrdidla a vhodného radikálového iniciačního systému tak, že se získá zesíťovaný, nelepivý a tvrdý produkt, který neobsahuje ve větším množství nezreagovaný nenasycený monomer.

Se zvyšováním stupně esterifikace epoxidových skupin nad poměr 1 val epoxidové skupiny k 0,25 valu karboxylové skupiny se vlastnosti vytvrzených produktů zvolna zhoršují a při esterifikaci 40 a více procent přítomných epoxidových skupin již pryskyřice ztrácí schopnost vytvrzovat za přítomnosti vzduchu v tenkých vrstvách na nelepivé filmy.

Je totiž běžně známo, že radikálovou polymerací nenasycených monomerů inhibuje vzdušný kyslík. Následkem této inhibice zůstává povrch takových produktů vytvrzovaných při teplotách do 60 °C trvale měkký a lepkavý. Pouze ve spodních vrstvách, kam kyslík neprodifundoval, může dojít k polymeraci. Odstranění následků kyslíkové inhibice je v předkládaném vynálezu založeno na použití dalšího mechanismu vytvrzování vedle radikálové polymerace, který není ovlivňován vzdušným kyslíkem. Tím je v navrhovaném případě mechanismus reakce epoxidových skupin s polyadičními tvrdidly, nejlépe alifatickými polyaminy. Ve vrstvách kam kyslík neprodifundoval probíhají obě vytvrzovací reakce vedle sebe.

Aby povrch pryskyřičné vrstvy nebyl měkký a lepkavý následkem vzdušné inhibice, je zapotřebí, aby druhý mechanismus vytvrzování proběhl v dostatečném rozsahu. Pro zajištění toho je třeba, aby více než 60 % epoxidových skupin z původní epoxidové pryskyřice zůstalo zachováno pro síťování polyadičním mechanismem.

Při esterifikaci 40 a více procent epoxidových skupin monokarboxylovou kyselinou je rozsah síťování polyadičními tvrdidly (tj. druhým mechanismem neovlivňovaným kyslíkem) tak nízký, že v tenkých vrstvách ve styku se vzduchem vznikají měkké až lepkavé povrchy, pro technickou potřebu jako lící podlahoviny, nátěry aj. málo použitelné. Nelze proto pro tyto účely s úspěchem použít např. postup podle autorského osvědčení 189068, který zahrnuje také přípravu pryskyřic esterifikací epoxidových sloučenin karboxylovými kyselinami v poměru valů epoxidových skupin ke karboxylovým 1 : 0,4 až 1 : 2.

Výchozí surovinou jsou epoxidové sloučeniny o relativní molekulové hmotnosti 86 až 3800 a obsahu epoxidových skupin 0,03 až 2,3 valu/100 g, obsahující alespoň 2 epoxidové skupiny v molekule. Patří sem především kondenzační produkty epichlorhydrinu, případně β -methylepichlorhydrinu s polyhydroxysloučeninami jako jsou dvojmocné, trojmocné a čtyřmocné fenoly a alkoholy, např. 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan, dále s fenolickými novolaky, organickými dikarboxylovými kyselinami, aminy, amidy a dalšími látkami obsahujícími aktivní vodíkové atomy. Rovněž jsou vhodné produkty epoxidace dvojných vazeb nenasycených sloučenin. Uvedené epoxidové sloučeniny se používají jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Použitá epoxidová pryskyřice může být např. i plastifikována ve smyslu čs. pat. 159668 reakcí s dikarboxylovou alifatickou kyselinou.

Jako α, β -nenasycené monokarboxylové kyseliny lze použít kyselinu akrylovou, methakrylovou, krotonovou a skořicovou i kyselé estery α, β -nenasycených dikarboxylových kyselin a monoalkoholů, nebo směsi těchto α, β -nenasycených monokarboxylových kyselin s nasycenými monokarboxylovými kyselinami nebo plastifikujícími dikarboxylovými kyselinami.

Reakce epoxidových sloučenin s α, β -monokarboxylovými kyselinami, probíhající při teplotě 40 až 160 °C, se urychlují přidávkem 0,01 až 5 hmot.% katalyzátorů. Vhodné jsou kvarterní amoniové sloučeniny (např. tetraethylamoniumhydroxid, benzyltriethylamoniumchlorid, kvarterní amoniové styren-divinylbenzenové anxy), terciární aminy (triethylamin, triethanolamin, dimethylanilin, pyridin), sekundární aminy (piperidin), sloučeniny alkalických a dvojmocných typů kovů alkoholátů, fenolátů, halogenidů, uhličitánů, hydroxidů, oktoátů, Friedelovy-Craftsovy katalyzátory, triarylfosfiny, triarylstibiny aj.

K zabránění předčasné polymerace použitých nenasyčených sloučenin a vznikajících meziproductů se do výchozí reakční směsi a dále i do konečné pryskyřice přidávají inhibitory. Velmi účinné jsou inhibitory fenolického typu (hydrochinon, p-terc.butylpyrokatechol, 4-methoxyfenol), chinonového typu (1,4-benzochinon, chloranil), aminového typu (fenyl- β -naftylamin), sirného typu (fenothiazin, thiofenol), sloučeniny fosforu (trifenylofosfit) a mědi. Z plynných látek vykazuje inhibiční účinek též kyslík a kysličníky dusíku.

Při přípravě se pracuje buď v tavenině výchozích reakčních složek, nebo s výhodou v přítomnosti 1 až 50 hmot.% reaktivních nenasyčených ředidel. Jako reaktivní nenasyčená ředidla lze použít např. vinylové monomery (styren, vinyltoluen, chlorstyreny, divinylbenseny, vinylacetát), akrylové a methakrylové monomery (methylmethakrylát, butylmethakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát, butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, 2-hydroxyethylakrylát, ethylenglykol- a polyethylenglykoldiakryláty a dimethakryláty, trimethylolpropantriakrylát, hexandioldiakrylát, neopentylglykoldiakrylát, akrylonitril, kyselina akrylová a methakrylová), allylové monomery (diallylftalát, diallylfumarát, triallylisokyanurát) apod. Lze použít i přídavek nereaktivního rozpouštědla (toluenu, xylenu, methylethylketonu, ethylacetátu), které lze po skončení přípravy oddestilovat. Při přípravě lze současně i plastifikovat pryskyřici ve smyslu čs.pat. 159668 tak, že vedle α, β -nenasycené monokarboxylové kyseliny se použije současně dikarboxylová kyselina s delším alifatickým řetězcem a o počtu uhlíků v molekule 6 až 40 v takovém množství, aby součet valů obou kyselin (α, β -nenasycené monokarboxylové a dikarboxylové) nepřesáhl hodnotu 0,39 valu na 1 epoxidový val použité epoxidové pryskyřice a podíl α, β -nenasycené monokarboxylové kyseliny nebyl menší než 0,02 valu na 1 epoxidový val. Totéž platí i pro možné spolupoužití nasycené monokarboxylové kyseliny.

Příprava v tavenině nebo v roztoku se sleduje nejlépe pomocí stanovení čísla kyselosti. Po dosažení žádaného čísla kyselosti se připravený reakční produkt případně doředí reaktivními nenasyčenými ředidly na koncentraci 30 až 95 hmot.%. Rovněž lze přidat vhodná aditiva, pigmenty, plniva, barviva a ztužující plniva.

204 812

Tvrditelné pryskyřice připravené podle tohoto vynálezu se vytvrzují kombinací běžných polyadičních tvrdidel s běžnými iniciačními systémy vhodnými pro radikálovou polymeraci. Z polyadičních tvrdidel epoxidových pryskyřic lze uvést polyaminy jako ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, dipropylentriamin, hexamethylendiamin a jeho methyl-deriváty, isoforondiamin, xylylendiaminy, cykloalifatické jedno- i vícejaderné diaminy (např. bis(4-amino-3-methylcyklohexyl)methan, 2,2-bis(4-aminocyklohexyl)propan), aromatické diaminy jednojaderné i vícejaderné, polyaminoamidy z dimerních mastných kyselin a polyalkylenpolyaminů, polyaminoamidy z kopolymerů nenasycených mastných kyselin se styrenem a z polyalkylenpolyaminů, polymerkaptosloučeniny, produkty připravené kondenzací fenolů s formaldehydem a dimethylaminem, adukty ethylenoxidu, akrylonitrilu, akrylových esterů nebo glycidyletherů na polyalkylenpolyaminy, anhydridy polykarboxylových kyselin, 2-ethyl-4-methylimidazolín aj. Lze použít i tvrdidel vyvolávajících iontovou polymeraci epoxidových sloučenin jako benzyl-dimethylamin, BF_3 -etherát aj.

Jako iniciační systémy pro radikálovou polymeraci přítomných nenasycených monomerů a jejich kopolymeraci s částečně esterifikovanou epoxidovou pryskyřicí je vhodný přídavek organických peroxidů typu diacylperoxidů (dilauroylperoxid), dialkylperoxidů (di-terc. butylperoxid), alkylhydroperoxidů (kumenylhydroperoxid), peroxyesterů (terc. butylperbenzoát) a směsných keton- a aldehydperoxidů (cyklohexanonperoxid), azosloučenin (azobisisobutyronitril), redoxních systémů sestávajících z kombinace peroxidů s redukovačy (např. organickými sloučeninami Co, Fe, Zr, V, Mn, komplexy těchto kovů, terc. aromatickými aminy), případně i za přítomnosti dalších aktivátorů jako jsou α, β -diketony, sírné sloučeniny aj.. Vhodné je i fotochemické iniciování polymerace viditelným či ultrafialovým zářením za přítomnosti fotoiniciátorů jako např. alkyletherů benzoinu, benzildialkylketalů, aromatických sulfonylchloridů, aromatických disulfidů, kombinací aromatických ketonů či diketonů nebo thioxanthonu s terc. aminy apod.

Při vytvrzování pryskyřic připravených podle předmětu vynálezu probíhá vedle sebe síťování epoxidových skupin polyadičními tvrdidly a zesíťování akrylátových, methakrylátových nebo podobných skupin s reaktivním nenasyceným monomerem použitým jako ředidlo a získá se tak produkt s hustou polymerní sítí, neobsahující větší množství volného monomeru, který by mohl negativně působit z hlediska zdravotní i požární bezpečnosti, a který by snižoval fyzikální i chemické vlastnosti vytvrzeného produktu.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady, jimiž se však jeho rozsah nikterak neomezuje. Uvedené díly (d.) a procenta jsou míněny jako hmotnostní.

Příklad 1

Do reaktoru se vnese 500 d. nízkomolekulární epoxidové pryskyřice připravené alkalickou kondenzací 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)propanu s epichlorhydrinem (obsahující 0,3 valu epoxyskupin/100 g), 21,6 d. kyseliny akrylové a 21,1 d. kyseliny olejové (poměr epoxidových skupin ke karboxylovým skupinám souhrnně 1 : 0,25), 292,2 d. styrenu, 0,07 d. 4-methoxyfenolu a 0,5 d. dimethylanilinu a zahřívá se za míchání na 100 °C do poklesu čísla kyselosti pod 2 mg KOH/g. Získá se nažloutle zbarvený roztok pryskyřice o viskozitě

510 mPa.s (20 °C) s obsahem 0,135 valů epoxyskupin/100 g a sušiny 65 %. Pryskařice se vytvrdí přidávkem 5,4 % 2,2,4-trimethylhexamethylendiaminu, 2 % terc.butylhydroperoxidu a 0,8 % roztoku kobaltoktoátu (obsah Co 2 %) ve vrstvě 1 mm na skleněné podložce. Po 24 h je povrch filmu hladký, tvrdý a nelepivý, po 14 dnech uložení je obsah volného styrenu 1,1 %, tvrdost podle Brinella (10 s) 66,3 MPa.

Pro srovnání byl připraven vzorek ze stejných surovin a stejným postupem s 1,8násobným množstvím kyseliny akrylové a olejové (poměr epoxidových skupin ke karboxylovým 1 : 0,45) zředěný rovněž na 65 %ní roztok ve styrenu a vytvrzovaný úměrně menším množstvím 2,2,4-trimethylhexamethylendiaminu (3,7 %) a stejným množstvím redoxního systému jako v základním příkladu. Vzorek je ještě po 14 dnech částečně lepidivý a tvrdost podle Brinella (10 s) je pod 10 MPa.

Příklad 2

500 d. technického diglycidyletheru připraveného alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s bis(4-hydroxyfenyl)methanem (o obsahu epoxidových skupin 0,55 val/100 g) se za míchání zahřívá s 71,7 d. kyseliny methakrylové a 27,5 d. kyseliny laurové (poměr epoxidových a karboxylových skupin 1 : 0,35) za přítomnosti 0,5 d. benzyltriethylamoniumchloridu a 0,1 d. hydrochinonu 110 °C do poklesu čísla kyselosti na 2 mg KOH/g. Produkt se rozpustí v 300,1 d. styrenu a 100 d. butylmethakrylátu na 60 %ní roztok o viskozitě 355 mPa.s (20 °C), obsahují 0,174 valu epoxidových skupin/100 g. Pryskařice se vytvrdí přidávkem 7 % isoforondiaminu, 0,5 % p-methanhydroperoxidu, 0,6 % roztoku kobaltnaftenátu (obsah Co 1 %) a 2 % 2-acetylcyklopentanonu. Po 14 dnech uložení při 20 °C vykazuje vytvrzený produkt tvrdost podle Brinella (10 s) 143 MPa, modul pružnosti v ohybu 1520 MPa. Jeho povrch je hladký a lesklý.

Obdobně připravený produkt s poměrem epoxidových a karboxylových skupin 1 : 0,45 a obdobně vytvrzovaný s potřebným množstvím stejných tvrdidel vykazoval po 14 dnech tvrdost podle Brinella (10 s) 74 MPa a modul pružnosti v ohybu 811 MPa, povrch, který byl ve styku se vzduchem, byl lepkavý.

Příklad 3

350 d. technického diglycidyletheru připraveného alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s bis(4-hydroxyfenyl)methanem (obsah epoxidových skupin 0,55 val/100 g) se zahřívá s 52 d. kyselého esteru připraveného reakcí 1 molu maleinanhydridu s 1 molem butanolu, 5 d. dimerních mastných kyselin sojového oleje (poměr epoxidových a karboxylových skupin 1 : 0,162), 0,5 d. benzyldimethylaminu, 176,6 d. vinyltoluenu a 0,1 d. p-terc.butylpyrokatecholu na 110 °C do poklesu čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g. Získá se čirá, nažloutlá pryskařice o viskozitě 830 mPa.s (20 °C) s obsahem 0,275 valu epoxidových skupin ve 100 g a sušiny 69,85 %. Pryskařice se vytvrdí přidávkem 9 % tripropylentetraminu, 0,5 % kumenylhydroperoxidu, 0,5 % tetrathiokyanatokobaltnatanu amonného (obsah Co 3 %) a 1 % pentandionu v 1 mm tlusté vrstvě na skle. Po 24 j je povrch tvrdý, lesklý a nelepivý, tvrdost podle ČSN 67 3075 3H.

204 812

Ve srovnání s tím produkt připravený stejným způsobem esterifikací 132,6 d. kyselého butylmaleinátu a 10 d. dimerních mastných kyselin (poměr epoxidových a karboxylových skupin 1 : 41) a zředěný vinyltoluenem na 70 %ní roztok a vytvrzovaný 5 % tripropylentetraminu a stejným množstvím redoxního systému jako v základním příkladu 2 je ještě po 14 dnech lepivý, tvrdost neměřitelná.

Příklad 4

Do reaktoru se vnese 575 d. technického diandiglycidyletheru (3 valy epoxid. skupin), 25,8 d. kyseliny methakrylové (0,3 valu karboxyl. skupiny), 0,7 d. 1,4-benzochinonu, 1,0 d. lauryldimethylbenzylamoniumbromidu a směs se při 90 °C míchá do poklesu čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g. Vzniklý produkt se zředí 100 d. styrenu a 52,8 d. 2-ethylhexylakrylátu na 80 %ní roztok. Produkt má světle nahnědlou barvu a viskozitu 1300 mPa.s (20 °C). Vytvrdí se přidávkem 1 % dibenzoylperoxidu a 45 % hexahydroftalanhydridu zahříváním na 120 °C po dobu 5 h. Obsah těkavého monomeru je nižší než 0,5 %.

Příklad 5

Do reaktoru se předloží 364 d. nízkomolekulární epoxidové pryskyřice připravené alkalickou kondenzací dianu s epichlorhydrinem (obsahující 0,3 valu epoxidových skupin/100 g), 11 d. kyseliny akrylové, 125 d. styrenu, 0,05 d. hydrochinonu a 0,5 d. benzyltriethylamoniumchloridu a zahřívá se za míchání na 120 °C do poklesu čísla kyselosti pod 2 mg KOH/g. Získá se žlutavě zbarvená pryskyřice o viskozitě 990 mPa.s (20 °C), s obsahem sušiny 25 % a obsahem epoxidových skupin 0,19 val/100 g. Pryskyřice se vytvrdí přidávkem 2 % diethylentriaminu, 15 % polyaminoamidu připraveného z dimerních mastných kyselin sojového oleje a diethylentriaminu (aminové číslo 210 mg KOH/g), 1 % kumenylhydroperoxidu a 0,5 % desetiprocentního roztoku naftenátu kobaltnatého ve směsi s 0,5 % 2-acetylcyklopentanonu. Vzorek natřený ve filmu 0,5 mm na skleněné podložce je za 24 h tvrdý a nelepivý. Vzorek odlitý do desky má po 30 dnech uložení obsah styrenu 0,75 %, tvrdost podle Brinella (10 s) 165 MPa, modul pružnosti v ohybu 2976 MPa.

Ve srovnání s tím produkt připravený stejným způsobem esterifikací s 39,42 d. kyseliny akrylové (poměr epoxidových a karboxylových skupin 1 : 0,5), zředěný na 75 %ní roztok ve styrenu a vytvrzovaný vzhledem k nižšímu obsahu epoxidových skupin odpovídajícímu množství směsi polyaminu a polyaminoamidu a stejným množstvím redoxního systému, je i po 1 týdnu ve filmu na povrchu měkký a lepivý. Vzorek odlitý do desky má tvrdost podle Brinella (10 s) 56 MPa, modul pružnosti v ohybu 1563 MPa.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob výroby tvrditelných pryskyřic obsahujících epoxidové skupiny a reaktivní dvojnásobné vazby reakcí epoxidové pryskyřice obsahující alespoň dvě epoxidové skupiny v molekule s α, β -nenasycenou monokarboxylovou kyselinou samotnou nebo ve směsi s nasycenou monokarboxylovou kyselinou anebo dikarboxylovou kyselinou, v tavenině nebo za přítomnosti reaktivního nenasyceného ředidla, katalyzátorů a inhibitorů při teplotě 40 až 160 °C

a s případným následným zředěním reakčního produktu reaktivními ředidly vyznačený tím, že poměr epoxidových a karboxylových skupin je 0,02 až 0,39.