

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66956

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵, 51/74

Zgłoszono: 17.III.1969 (P 132 388)

MKP C08g 51/74

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. IV. 1973

UKD

Twórca wynalazku: Zofia Kłosowska-Wońkowicz

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania w temperaturze pokojowej lub podwyższonej nienasyconych żywic i lakierów poliestrowych tzn. roztworów nienasyconych poliestrów dowolnego typu w monomerach winylowych, allilowych i akrylowych, albo też mieszanin oligoestrów lub prepolimerów allilowych i akrylowych.

W znanych sposobach jako inicjatory kopolimeryzacji stosuje się nadtlarki lub wodoronadtlenki organiczne. Nadtlarki używa się przeważnie do utwardzania żywic na gorąco w 80—120°C; przy utwardzaniu żywic w temperaturze pokojowej stosuje się oprócz nadtlarków przyspieszacze, najczęściej trzeciorzędowe aminy aromatyczne. Wodoronadtlenki używa się przeważnie do utwardzania żywic i lakierów 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 o zawartości 5—15% tlenu aktywnego. Rozpuszczalnikami są przeważnie plastyfikatory, pogarszające własności fizyczne gotowego wyrobu. Dodaje się je ponieważ nadtlarki organiczne są materiałami niebezpiecznymi, palnymi i wybuchowymi i wymagają specjalnej ostrożności w transporcie i składowaniu. Dodatkową wadą nadtlarków orga-

2

nicznych jest ich stosunkowo wysoki koszt i duże zużycie do utwardzania żywicy.

Nadtlenki i wodoronadtlenki organiczne z przyspieszaczami metalicznymi — kobaltem i wanadem nie utwardzają żywicy poliestrowych w środowiskach wilgotnych i w temperaturach 0°C, zaś nadtlarki z przyspieszaczami aminowymi dają w środowiskach wilgotnych znacznie słabsze własności mechaniczne kompozycji niż w środowiskach suchych. Z tego powodu nie można utwardzać znanych inicjatorami żywicy poliestrowych w budownictwie w warunkach polowych, w niskich temperaturach, żywicy z mokrymi napełniaczami, w wilgotnych kopalniach, w czasie deszczu oraz nie można nakładać powłok poliestrowych na świeży wilgotny beton. Ponadto żywice utwardzone nadtlarkami organicznymi wykazują skurcz do 8% objętościowych co utrudnia ich stosowanie jako odlewów lub do spoinowania.

Nieoczekiwanie okazało się, że nienasycone żywice poliestrowe utwardzają się bardzo dobrze również w środowiskach wilgotnych, jeżeli w roli inicjatora zastosuje się nieorganiczne nadtlarki metali I i II grupy układu okresowego, zwłaszcza nadtlarki magnezu i wapnia i/lub ich mieszaniny z innymi inicjatorami. Mogą być używane handlowe postaci nadtlarków nieorganicznych zawierające wyjściowe tlenki metali I i II grupy układu okresowego. Handlowe nadtlarki zawierają do 40% tlenu aktywnego i do utwardzania w temperatu-

rach podwyższonych używa się ich znacznie mniej niż nadtlentków organicznych.

Do utwardzania żywic w temperaturze pokojowej i niższych oprócz wymienionych nadtlentków stosuje się znane przyspieszacze, zwłaszcza kobaltowy lub wanadowy w ilościach takich samych jak w przypadku utwardzania wodoronadtlenkami organicznymi np. 0,001—0,05% wagowych kobaltu, licząc na ciężar żywicy.

Żelowanie i kopolimeryzację żywic w temperaturze pokojowej i niższych korzystnie jest prowadzić w obecności wody lub wilgotnych napelnaczy.

Sposób ten daje nieoczekiwane korzyści techniczne. Kompozycję żywicy z napelnaczem suchym np. cementem można mieszać z nadtlentkami nieorganicznymi i kobaltem i kompozycja taka jest stabilna i może być przerabiana i przechowywana w betoniarnie w ciągu kilku dni, natomiast po dodaniu do niej wody zaczyna utwardzać się po godzinie jednocześnie żywica z inicjatorem i cement z wodą. Kompozycja sucha może być długo składowana, zaś po nałożeniu jej na wilgotne podłoże w formie szpachlówki rozpoczyna się polimeryzacja poliestru w ciągu pół godziny. Tak samo można przyspieszyć polimeryzację poliestru przez dodanie do kompozycji wilgotnego kruszywa. Kompozycje utwardzane nadtlentkami nieorganicznymi w środowisku wilgotnym wykazują już w 0°C znacznie większą szybkość polimeryzacji niż kompozycje z nadtlentkami organicznymi.

Żywice utwardzone nadtlentkami nieorganicznymi nie wykazują skurczu objętościowego w czasie polimeryzacji i mogą być stosowane do spoinowania w budownictwie prefabrykowanym w warunkach zawilgoconych styków. Kompozycje utwardzone nadtlentkami nieorganicznymi z dodatkiem cementu i wody czyli polimerobeton nadają się do remontu nawierzchni drogowych, na wykładziny antykorozyjne w warunkach zawilgoconego podłoża, do obudowy szybów w nawodnionych kopalniach i do innych zastosowań.

Przykład I. Przygotowuje się 65%-owy 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 0,5 g nadtlentu magnezu o zawartości 26% tlenku aktywnego. Po dokładnym wymieszaniu żywicę przelewa się do próbek o wymiarach 18×180 mm i umieszcza w łaźni o temperaturze 120°C. Czas żelowania kompozycji wynosi 3 minuty. Po 2 godzinach utwardzania żywicę ochładza się. Wycina się kształtki o wymiarze Ø 10×15 mm i oznacza wytrzymałość na ściskanie, która wynosi 1600 kG/cm².

Przykład II. 100 g żywicy według przykładu I z dodatkiem 0,5 g nadtlentu wapnia, 1 ml H₂O i 0,4 ml naftianu o zawartości 1% kobaltu odlewa się w formach stalowych na kształtki do badań własności mechanicznych.

Wytrzymałość na zginanie wynosi 600 kG/cm²

Wytrzymałość cieplna według Martensa 55°C

Wytrzymałość na rozciąganie 400 kG/cm²

Twardość 18 kG/mm².

Przykład III. Przygotowuje się 65%-owy roztwór poliestru maleinowo-tereftalowo-propylenowego (stosunki molowe 1:1:2) w styrenie z dodatkiem 0,01% hydrochinonu. 78 g żywicy miesza się z 20 g ciężkiego włókna szklanego, 1 g stearynianu cynku i 1 g nadtlentu wapnia. Z przygotowanej kompozycji prasuje się kształtki 10×15×120 mm w temperaturze 130°C pod ciśnieniem 150 atm. Wytrzymałość na zginanie R_g wyprasek tłoczywa wynosi 1570 kG/cm². Podobne kształtki przygotowane z dodatkiem 1 g nadtlentu benzoilu zamiast nadtlentu wapnia mają wytrzymałość na zginanie R_g 1320 kG/cm².

Przykład IV. 60 g żywicy według przykładu I miesza się z 40 g cementu, 1 g nadtlentu wapnia i 1 ml styrenowego roztworu naftianu kobaltu o zawartości 1% Co. Kompozycja jest stabilna 24 godziny. Po dodaniu 10 g wody i 200 g piasku kompozycja żeluje po 1 godzinie i po 1 tygodniu składowania w temperaturze pokojowej wykazuje następujące własności przy beleczkach normowych 40×40×160 mm: wytrzymałość na ściskanie R_c 292 kG/cm², wytrzymałość na zginanie R_g 83 kG/cm². Kompozycja polimerozaprawy z układem utwardzającym złożonym z 2 g nadtlentu benzoilu i 0,5 ml styrenowego roztworu dwumetyloaniliny o zawartości 10% dwumetyloaniliny (zamiast nadtlentu wapnia i naftianu kobaltu) jest stabilna tylko w ciągu 1/2 godziny. Po dodaniu 10 g wody kompozycja z piaskiem po takim samym czasie składowania wykazała wytrzymałość na ściskanie R_c 220 kG/cm² i wytrzymałość na zginanie R_g 57 kG/cm².

Przykład V. Przygotowano plastoaprawę ze 100 g żywicy poliestrowej według przykładu I i 700 g kruszywa o wilgotności 3%. Plastoaprawa utwardzana za pomocą 2 g nadtlentu wapnia i 1 ml styrenowego roztworu naftianu kobaltu o zawartości 1% Co, po 7 dniach dojrzewania miała wytrzymałość na ściskanie 338 kG/cm², wytrzymałość na zginanie 63 kG/cm². Plastoaprawa utwardzana za pomocą 2 g nadtlentu benzoilu i 0,5 ml styrenowego roztworu dwumetyloaniliny o zawartości 10% dwumetyloaniliny po 7 dniach dojrzewania miała wytrzymałość na ściskanie 252 kG/cm², wytrzymałość na zginanie 42 kG/cm². Kompozycja przed dodaniem wilgotnego napelnacza miała stabilność w przypadku nadtlentu wapnia z naftianem kobaltu — 20 godzin, w przypadku nadtlentu benzoilu z dwumetyloaniliną — tylko 1/2 godziny.

Przykład VI. Przygotowano kompozycję 100 g żywicy poliestrowej według przykładu I, 0,5 g nadtlentu magnezu, 0,5 ml wody utlenionej o stężeniu 30% H₂O₂ oraz 0,4 ml styrenowego roztworu naftianu kobaltu o zawartości 1% Co. Kompozycję utwardzono w temperaturach 0° i 20°C. Wytrzymałość na ściskanie i twardość odlewów wynosiła odpowiednio po 10 dniach w 0°C — 324 kG/cm²; 5,5 kG/mm² w 20°C — 1130 kG/cm²; 21,2 kG/mm² po 23 dniach w 0°C — 456 kG/cm²; 10,4 kG/mm² w 20°C — 1310 kG/cm²; 22,1 kG/mm²

Wytrzymałość na ściskanie i twardość odlewów

z kompozycji, w której użyto 4 g nadtlenku metyloetyloketonu i 0,4 ml roztworu naftenianu kobaltu, wynosiła odpowiednio:

po 10 dniach w 0°C — 235 kG/cm²; 5,1 kG/mm²
w 20°C — 926 kG/cm²; 14,8 kG/mm²

po 23 dniach w 0°C — 320 kG/cm²; 9,0 kG/mm²
w 20°C 1215 kG/cm²; 15,7 kG/mm².

Przykład VII. Przygotowano kompozycję 100 g żywicy według przykładu I, 100 g mączki serecytovej, 1 g nadtlenku magnezu, 0,5 ml roztworu naftenianu kobaltu o stężeniu 1% Co. Kompozycja miała stabilność 5 dni. Z kompozycji wykonano powłoki spoinujące płyty betonowe zawilgocone w temperaturze pokojowej około 20°C.

Na wilgotnym podłożu powłoki żelowały po 2 godzinach i po 2 tygodniach osiągnęły wytrzymałość na ściskanie 687 kG/cm² i twardość 19,5 kG/mm².

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utwardzania nienasyconych żywic i lakierów poliestrowych w temperaturze pokojowej lub podwyższonej przez wprowadzenie inicjatora ewentualnie w obecności znanych przyspieszaczy, **znamienny tym**, że jako inicjatory stosuje się nieorganiczne nadtlenki metali I i II grupy układu okresowego, zwłaszcza nadtlenki magnezu i wapnia ewentualnie w mieszaninie z innymi inicjatorami, korzystnie w obecności wody lub wilgotnych wypełniaczy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadtlenki nieorganiczne stosuje się w postaciach handlowych zawierających do 40% tlenu aktywnego w ilościach 0,001 — 5 części wagowych na 100 części wagowych żywicy, korzystnie 0,1 — 1 części wagowych na 100 części wagowych żywicy.