



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 136

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 03 81
(21) PV 1615 - 81

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/04

(40) Zveřejněno 26 02 82
(45) Vydáno 01 09 84

(75)
Autor vynálezu MLEZIVA JOSEF prof.dr.ing.DrSc., PARDUBICE
SVOBODA LUBOŠ ing., PRAHA
MILIČ RICHARD ing., HRADEC KRÁLOVÉ,
KADLEČEK FRANTIŠEK, USTÍ NAD LABEM

(54) Způsob vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vynález řeší způsob přípravy licích epoxidových pryskyřic ředěných nenasyce - nými monomery tak, aby bylo možné po přídavku aminových tvrdidel a organických peroxidů souběžné vytvrzení epoxidové pryskyřice i polymerace přítomného nenasyce - ného monomeru. Podstatou vynálezu je roz - puštění soli a/nebo koordinační sloučení - ny kovů I, až VIII. skupiny periodického systému a případně dalších urychlovačů reakce typu enolizovatelných beta-dikar - bonylových sloučenin, organických sirných sloučenin nebo terciárních aminů ve směsi epoxidové pryskyřice a nenasyčeného mono - meru

Předmětem vynálezu je způsob vytvrzování epoxidových pryskyřic řaděných reaktivními nenasyčenými monomery, schopných přejít chemickou reakcí ve vytvrzený stav, neobsahující větší množství nezreagovaných podílů.

V současné době se pro výrobu plastbetonů, licích podlahovin, odlitků, laminátů, tvářecích nástrojů apod. používají roztoky epoxidových pryskyřic v nenasyčených, polymerace schopných monomerech. Jako tvrdidlo epoxidové pryskyřice slouží sloučeniny s aminovými funkčními skupinami a pro zpolymerování nenasyčeného monomeru se používá organický hydroperoxid samotný nebo za přítomnosti organických sloučenin kovů IV., V., VII. nebo VIII. skupiny periodického systému, případně i v přítomnosti dalších promotorů (autorské osvědčení č. 202446). Známý je také postup vytvrzování spočívající v použití aminových tvrdidel obsahujících přechodný kov ve formě komplexu čili koordinační sloučeniny v kombinaci s organickými hydroperoxidy (autorské osvědčení č. 212008).

Zjistili jsme, že vytvrzení roztoku epoxidové pryskyřice v reaktivním nenasyčeném monomeru lze podstatně urychlit tím, že v tomto roztoku nejprve rozpustíme soli a nebo koordinační sloučeniny kovů I. až VIII. skupiny periodického systému v množství 0,01 až 0,1 % hmot., počítáno jako kov a vztaženo na přítomnou epoxidovou pryskyřici, případně i další urychlovače radikálové polymerace jako enolizovatelné - beta-dikarbonylové sloučeniny a teprve k dokonale zhomogenizovanému roztoku přidáme aminové tvrdidlo a organický peroxid.

Výhoda tohoto postupu proti známému stavu spočívá v tom, že v epoxidové pryskyřici zředěná reaktivním nenasyčeným monomerem lze rozpustit i takové účinné kovové sloučeniny, které se nerozpouštějí v aminovém tvrdidle ve smyslu autorského osvědčení č. 212008 nebo kde dochází k reakci s aminem za vzniku nerozpustných sraženin, jako je tomu např. u acetylacetonátu zinečnatého. Další výhodou postupu podle vynálezu je vyšší reaktivita při vytvrzování za pokojové teploty ve srovnání s postupem podle autorského osvědčení 212008 i při použití stejných aminových tvrdidel, peroxidů, kovových sloučenin a případných dalších urychlovačů. Naopak postup podle autorského osvědčení č. 212 008 má výhodu tam, kde je žádoucí delší doba zpracovatelnosti směsi, neboť zde při přípravě aminového tvrdidla předem proběhly reakce, které mají za následek uvolnění tepla a zvýšení rychlosti vytvrzování.

Novému postupu zůstávají zachovány výhody snažšího dávkování a vyloučení chyb při vytvrzování, neboť se jedná při vytvrzování o tříložkový systém: pryskyřice, aminové tvrdidlo a organický peroxid. Tyto tři složky lze mísit v libovolném pořadí, po částech i najednou.

Jako epoxidové pryskyřice pro tento vynález lze použít všechny sloučeniny obsahující více než jednu glycidyletherovou, glycidylesterovou nebo glycidylaminovou skupinu i produkty epoxidace nenasyčených sloučenin obsahující více než jednu oxiranovou skupinu v molekule.

Jako nenasyčený reaktivní monomer může být použit např. styren, jeho alkyl- nebo halogen-deriváty, estery kyseliny akrylové, estery kyseliny methakrylové, vinylacetát, akrylonitril, divinylbenzen, diallylftalát aj., zpravidla obsahující inhibitory radikálové polymerace k zajištění skladovací stability. Tyto nenasyčené monomery lze navzájem kombinovat, nebo je používat ve směsi s monoepoxidovými sloučeninami jako butyl-, fenyl-, kresyl-, laurylglycidyletherem apod.

Jako polyaminová tvrdidla pro epoxidové pryskyřice lze použít: alifatické polyaminy jako ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, dipropylentriamin, tripropylentetramin, tetraethylenpentamin, hexamethylendiamin a jeho methylderiváty, isofofondiamin, xylylendiaminy, cyklické alifatické diaminy jako 1,2 - bis (4-aminocyklohexyl) propan, bis (4-amino - 3 - methylcyklohexyl) methan a další polyaminy, dále modifikované polyaminy jako alkoxylované a kyanethylované alifatické polyaminy a jejich hydrogenované produkty, dále polyaminoamidy připravené z dimerních mastných kyselin a polyaminů, Mannichovy báze připravené z fenolů, aldehydu a dialkylaminu nebo polyaminů i jejich směsi.

Jako rozpustnou sloučeninu kovu I. až VIII. skupiny periodického systému lze použít např. soli kyseliny olejové, stearové, ricinolejové, 2-ethylhexanové, naftenových kyselin, koordinační sloučeniny těchto kovů s enolizovatelnými beta-diketony, např. s acetylacetonem, metaloceny jako např. ferrocen, složitější koordinační sloučeniny jako např. N, N'-ethylenbis (salicylidenediminato) kobaltnatý komplex, tetrathiokyanatokobaltnatý amonný, (cyklookta-

tetraen) - trikarbonylželezo aj. Množství organické kovové sloučeniny vztaženo na epoxi - dovou pryskyřici se může pohybovat v rozmezí 2,02 až 5 % hmot. Optimální množství se pohybuje mezi 0,01 a 0,1 % počítáno jako kov na epoxidovou pryskyřici. Lze použít i anorganické kovové sloučeniny, pokud vyhovují podmínce rozpustnosti v epoxidové pryskyřici. Z kovů se jeví nejvýhodnější CO, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr, Ni. Tyto sloučeniny kovů lze rozpustit v epoxidové pryskyřici, v nenasyceném monomeru, v jejich směsi, nebo k pryskyřici přidávat v podobě roztoku v organickém rozpouštědle.

K roztoku epoxidové pryskyřice v nenasyceném monomeru lze přidat i menší množství (do 5 % hmot.) beta-dikarbonylových enolizovatelných sloučenin jako 2,4-pentandionu, acetoc - tanu ethylnatého, 2-acetylcyklopentanonu, N-methyl-3-ethoxalyn-2-pyrrolidonu apod. Možný je i přídavekorganických sirných sloučenin jako tetraalkylthiuramdisulfidů, merkaptobenz - thiazolu, merkaptanů apod., ale jejich účinek je málo výrazný.

Takto připravené roztoky epoxidových pryskyřic lze rovněž kombinovat s nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi. Pryskyřice podle vynálezu lze rovněž plastifikovat známými postupy jako např. přídavkem změkčovadla, nebo částečnou esterifikací mastnými kyselinami s delším řetězcem, nebo dimerními mastnými kyselinami.

Jako změkčovadla lze použít estery kyseliny ftalové, fosforečné, epoxidované butyleste - ry nenasycených mastných kyselin, změkčující polyestery apod. Možný je i přídavek nereaktiv - ních ředidel jako aromatických nebo chlorovaných uhlovodíků v množství do 10 %.

Pro vytvrzení v kombinaci s polyaminovými tvrdidly lze použít organické peroxidy, zvlášt - ě hydroperoxydy obsahující na libovolném organickém zbytku skupinu - OOH.

Pryskyřice lze plnit běžnými plnivy jako např. mletým vápencem, křemičitým pískem, mletým barytem, práškovým polyvinylchloridem, anorganickými i organickými pigmenty a bar - vivy.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nujak neomezuje.

Příklad 1

77 hm. dílů epoxidové pryskyřice, připravené alkalickou kondenzací dianu s epichlorhy - drinem (obsah epoxidových skupin $0,317 \text{ g.mol}^{-1}$ ve 100 g) se při 80°C za míchání zředí 23 hm. díly styrenu stabilizovaného 0,01 % hydrochinonu a za míchání se přidá 0,15 hm. dílů bis (2,4 - pentandionato) kobaltnatého komplexu, $2 \text{ H}_2\text{O}$ a 1 hm. díl acetylacetonu. Vznikne čirá kapalina o viskozitě 750 mPa. s při 25°C , která je skladovatelná minimálně 3 měsíce.

Ke 100 g připravené pryskyřice se v kádince při 25°C přidá za míchání nejprve 7 g diet - hylentriaminu a pak 0,5 g terc. butylhydroperoxidu. Po 35 minutách dojde ke vzniku gelu za silného zahřátí. Vzorek po 15 dnech obsahuje 0,8 % hm. volného styrenu.

Ve srovnání s tím vzorek obsahující 77 g epoxidové pryskyřice (obsah epoxid.skupin $0,317 \text{ g.mol}^{-1}$ ve 100 g) a 23 g stabilizovaného styrenu po smíchání s 8,15 g aminového tvrdidla (sestávajícího ze 7 g diethylentriaminu, 1 g acetylacetonu a 0,15 g bis (2,4 - pentandionato) kobaltného komplexu, $2 \text{ H}_2\text{O}$) a 0,5 g terc. butylhydroperoxidu vykazující licí životnost 2,5 hodiny. Ke zgelování dojde asi za 3 hodiny. Vytvrzený vzorek po 14 dnech obsahuje 0,9 % hm. volného styrenu.

Příklad

K 770 g epoxidové pryskyřice podle příkladu 1 se při 90°C přidá 230 g stabilizovaného styrenu, 3 g acetylacetonátu zinečnatého a 10 g acetylacetonu. Získá se čirá kapalina o viskozitě 751 mPa.s při 25°C , skladovatelná minimálně 6 měsíců. Vytvrzení se provede za - mícháním 7 hm. % diethylentriaminu a pak 1 hm.% methanhydroperoxidu. Po 28 dnech stání při 20°C obsahuje vytvrzený vzorek 4,8 hm. % volného styrenu. Mez pevnosti v tahu je 51,7 MPa, tvarová stálost za tepla podle Vicata je 68°C .

Příklad 3

Pryskyřice se připraví smísením 77 hm. dílů základní epoxidové pryskyřice jako v příkladě 1, 10 hm. dílů bis (2-ethylhexyl) ftalátu, 0,3 hm. dílu xylenového roztoku oktoátu měďnatého s obsahem Cu 6 %, 1 hm. dílu acetoctanu ethylnatého a 1 hm. dílu 3 - metyl-2,4-pentandionu. Vzniklá pryskyřice je skladovatelná 6 měsíců. 100 g připraveného produktu se vytvrdí postupným zamícháním 5 g diethylentriaminu, 7 g aminoamidu připraveného z dimerních mastných kyselin a diethylentriaminu (aminové číslo 510 mg KOH/g) a 1 g methanhydroperoxidu (obsah aktivního kyslíku 4,70 %). Ke zgelování dojde při 20° C za 35 minut. Po 14 dnech obsahuje vytvrzený produkt 0,7 % volného styrenu, má mez pevnosti v tahu 54,5 MPa a tvarovou stálost za tepla dle Vicata 64 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob vytvrzování epoxidových pryskyřic ředěných nenasycenými monomery vyznačený tím, že se na homogenní roztok epoxidové pryskyřice, nenasyceného monomeru, soli a nebo koordinační sloučeniny kovů I. až VIII. skupiny periodického systému a případně i dalších urychlovačů reakce typu enolizovatelných beta-dikarbonylových sloučenin působí polyaminovými tvrdidly a organickými peroxidy.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že množství soli a nebo koordinační sloučeniny kovu je v rozmezí 0,01 až 0,1 % hmot. počítáno jako kov a vztaženo na přítomnou epoxidovou pryskyřici.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že přídavek beta-dikarbonylové enolizovatelné sloučeniny je v rozmezí 0,1 až 5 % hmot. na přítomnou epoxidovou pryskyřici.