



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 198 800

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 06 78
(21) PV 3672 - 78

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/16

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 04 82

(75)
Autor vynálezu

K L Á T I L Karel ing.,
a M O C Miloš ing.,

D Ě Č Í N
Ú S T Í nad L A B E M

(54) Způsob přípravy strukturně modifikovaných epoxiakrylátových pryskyřic

1

Estery α , β -nenasycených alifatických monokarboxylových kyselin s epoxidovými pryskyřicemi o nízké nebo střední molekulové hmotnosti slouží jako základ pro přípravu nejrozličnějších akrylátových kompozic, jejichž vytvrzování je inhibováno vzdušným kyslíkem nebo epoxiakrylátových pryskyřic jednoduchých nebo modifikovaných typů.

Modifikovanými typy rozumíme pryskyřice, u kterých jsou v základní struktuře molekule zabudovány nejen epoxidová pryskyřice a α , β -nenasycené alifatické monokarboxylové kyseliny, ale i tzv. modifikační složka, která ovlivňuje užité vlastnosti nevytvrzené nebo vytvrzené hmoty, např. rozpustnost, viskozitu, pružnost, pevnost, hustotu síťování a podobně. Jako modifikujících kyselin lze s výhodou použít zejména mastné kyseliny C_4 až C_{18} , nenasyčené mastné kyseliny C_{16} až C_{18} , dimerované nenasyčené kyseliny mastné, např. dimerované ricinenové kyseliny, kyseliny benzoovou, ftalovou, adipovou, sebakovou, maleinovou, fumarovou, endometylentetrahydroftalovou, tetrahydroftalovou, hexahydroftalovou a podobně.

Vzduchem inhibované kompozice jsou v podstatě tvořeny roztokem esteru α , β -nenasycené alifatické monokarboxylové kyseliny s epoxidovou pryskyřicí ve vícefunkčních akrylátech nebo metakrylátech a epoxiakrylátové pryskyřice roztokem uvedených esterů v jednofunkčních reaktivních ředidlech, jako je styren nebo metylmetakrylát. Pro speciální

použití (laky, penetrační nátěry a podobně) se připravují i roztoky těchto esterů v inaktivních rozpouštědlech, která se při vytvrzování pryskyřice nenavazují do struktury polymeru.

Základní operací pro přípravu uvedených pryskyřičných materiálů je esterifikace α, β -nenasycených alifatických monokarboxylových kyselin modifikovanou epoxidovou pryskyřicí. Protože konvenční esterifikace vede k polymeraci jak vzniklého esteru, tak i nezreagované kyseliny, je nutno současně použít inhibitor polymerace, z nichž nejběžnější jsou fenolické sloučeniny např. hydrochinon, p-terciární butylpyrokatechin a podobně. Protože se pracuje při teplotách kolem 100 °C, aby doba reakce nebyla neúnosně dlouhá, je třeba přidavku inhibitoru polymerace v koncentracích řádově několik desetin procenta. I přesto je příprava značně riziková a v řadě případů dojde k želatinaci (polymeraci) reakční směsi. Uvedená vysoká koncentrace inhibitoru polymerace se objeví i v konečném výrobku a zhoršuje jeho vytvrzovací parametry, tj. prodlužuje dobu začátku želatinace, vyžaduje vyšší dávky iniciátoru a urychlovače při dosažení nižšího stupně zesíťování polymeru.

Z literatury je známo opatření, při kterém je přítomen plyn obsahující kyslík v reakčním prostoru nad hladinou reakční směsi. Toto opatření může podle dostupných pramenů zabránit polymeraci na povrchu reakční směsi, nemůže však podle našich zjištění zabránit nutnosti přidat do reakční směsi vysoké množství dalšího inhibitoru (pevného), které je pro další fázi aplikace nežádoucí.

Nyní bylo zjištěno, že výrobu umožňuje a uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy strukturně modifikovaných epoxiakrylátových pryskyřic esterifikací α, β -nenasycených alifatických monokarboxylových kyselin aduktem epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 200 až 6 000 s monokarboxylovou a/nebo dikarboxylovou alifatickou a/nebo cyklickou nenasycenou a/nebo nasycenou kyselinou C_4 až C_{36} , ve kterém na 1 mol epoxidové pryskyřice připadá 0,07 až 0,7 molu kyseliny, za přítomnosti terciárních aminů jako urychlovačů esterifikace, fenolických inhibitorů polymerace, popřípadě za přítomnosti plynů obsahujících kyslík nad hladinou reakční směsi, podle vynálezu, který spočívá v tom, že se esterifikace provádí při teplotách v rozmezí 50 až 170 °C, za kombinovaného synergického působení fenolického inhibitoru v maximálním množství 0,1 % hmot., s výhodou 0,005 až 0,02 % hmot., vzduchu a/nebo kyslíku uváděného pod hladinu reakční směsi a 5 až 60 % hmot. rozpouštědel zvolených ze skupiny sestávající z vinylických monomerů, aromatických uhlovodíků, halogenovaných alifatických uhlovodíků, ketonů, esterů a jejich směsí, s bodem varu za normálního tlaku 50 až 170 °C a/nebo 0,01 až 1 % hmot. chelátotvorného činidla, s výhodou dvojsodné soli kyseliny etylendiaminotetraoctové nebo acetylacetonu.

S výhodou lze použít např. styren, vinyltoluen, metylmetakrylát, dichlormetan, trichloretylen, aceton, metyletylketon, butylacetát a podobně. Přítomnost rozpouštědla usnadňuje esterifikaci epoxidových pryskyřic se střední molekulovou hmotností ze střední a konce uvedeného intervalu, neboť příznivě ovlivňuje viskozitu reakční směsi, usnadňuje transport kyslíku nebo vzduchu do celé reakční směsi a pomáhá zvládnout exotermní průběh

reakce odváděním tepla z reakční směsi prostřednictvím kondenzujících par do zpětného chladiče. Volba rozpouštědla se řídí jednak požadovaným složením konečného produktu, jednak reakční teplotou, při které chceme reakci provádět, aby mohlo rozpouštědlo fungovat svým varem jako pojistka proti překročení zvolené teploty.

Protože všechny suroviny obsahují ve stopovém množství kovové ionty, např. železa, těžkých kovů apod., které mají negativní vliv na stabilitu reakčních složek, neboť mohou působit jako urychlovače polymerace, je výhodné jejich aktivitu několikanásobně snížit převedením do formy chelátu přidávkou výše uvedených látek. Rovněž se do velké míry potlačí rozkladný účinek kovových iontů, který se projevuje tmavnutím pryskyřic během reakce.

K přípravě epoxiakrylátových pryskyřic podle vynálezu je možno použít způsobu, kdy je činitelem podporujícím inhibici reakční směsi, neboli promotorem inhibice, současně 5 až 60 % hmot. rozpouštědel zvolených ze skupiny sestávající z vinylických monomerů, aromatických uhlovodíků, halogenovaných alifatických uhlovodíků, ketonů, esterů a jejich směsí s bodem varu za normálního tlaku při teplotě od 50 do 170 °C a 0,01 až 1 % hmot. chelátotvorného činidla, s výhodou dvojsodné soli kyseliny etylendiaminotetraoctové nebo acetylacetonu, k zajištění všech uvedených výhod současně.

Jako fenolického inhibitoru lze s výhodou použít např. hydrochinon, p-terciární butylpyrokatechin, hydrochinonmonometyléter aj. Pro esterifikaci jsou vhodné epoxidové pryskyřice jak běžného dianového typu, tak i epoxidové pryskyřice na bázi alifatických diolů. Jako α, β -nenasycené alifatické monokarboxylové kyseliny přicházejí v úvahu především kyseliny akrylová a metakrylová nebo jejich směs. Porovnáním účinků působení fenolického inhibitoru polymerace bez a za současného působení vzduchu a/nebo kyslíku, a porovnáním samotného působení vzduchu a/nebo kyslíku bylo zjištěno, že kombinované synergické působení malé koncentrace fenolického inhibitoru se vzduchem a/nebo kyslíkem dokonale zabránilo polymeraci dvojných vazeb α, β -nenasycených alifatických monokarboxylových kyselin i při teplotách u horní hranice uvedeného teplotního intervalu, což nelze docílit použitím jednoho nebo druhého způsobu zvlášť.

Tímto je dosaženo mnohem vyššího účinku proti dosavadním způsobům, kdy se mnohdy používá ještě uvádění inertního plynu (N_2 nebo CO_2) do reakční směsi, čímž se nebezpečí její polymerace dále zvyšuje. Způsob podle vynálezu odstraňuje nebezpečí polymerace a dovoluje zachovat obvyklé množství inhibitorů (tj. cca 0,005 % hmot.) i v konečných esterech, takže jejich vytvrzování probíhá bez potíží a v kratších časových intervalech. Postup podle vynálezu tedy umožňuje provádět přípravu epoxiakrylátových pryskyřic bezpečným způsobem s ohledem na technologické podmínky a jakost výsledného výrobku, přičemž dovoluje využít vyšších teplot při reakci a tím zkrátit dobu přípravy.

Pro esterifikaci jsou vhodné adukty epoxidových pryskyřic jak běžného dianového typu, tak i epoxidových pryskyřic na bázi alifatických diolů, se zmíněnými typy modifikujících kyselin. Jako α, β -nenasycené alifatické monokarboxylové kyseliny přicházejí v

úvahu především kyseliny akrylová a metakrylová nebo jejich směs.

Při esterifikaci zpracovávané suroviny (kyseliny akrylová a metakrylová) a vznikající produkty jsou náchylné k polymeraci. Odolnost proti zželatínování reakční směsi se poněkud snižuje s klesajícím obsahem reaktivních (vinylových) skupin, jejichž koncentrace je dána druhem esterifikované epoxidové pryskyřice. Při zpracování epoxidových pryskyřic s vyšší molekulovou hmotností je koncentrace reaktivních skupin nižší než při esterifikaci epoxidových pryskyřic s nízkou molekulovou hmotností a také vyvíjené reakční teplo je nižší. Z těchto faktů plyne i způsob vedení teplotního režimu procesu podle druhu zpracovávané epoxidové pryskyřice. Při esterifikaci epoxidové pryskyřice s molekulovou hmotností 1200 a vyšší je možno pracovat již od počátku reakce s teplotou při horní hranici udávaného rozmezí; s nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi je nutná jistá opatrnost při počátku reakce. Před zreagováním hlavního podílu α, β -nenasycené alifatické monokarboxylové kyseliny je vhodné začínat s teplotou reakce do 90 °C a udržovat ji pod 120 °C a teprve pro zesterifikování zbytků kyseliny použít teplot vyšších.

Při reakčních teplotách do 80 °C postačí většinou pouhý inhibiční účinek vzduchu a/nebo kyslíku a fenolických inhibitorů polymerace, obsažených v používaných surovinách (kyseliny akrylová i metakrylová jsou z výroby stabilizovány 0,003 až 0,005 % hmot. hydrochinonu). Při vyšších teplotách, vyšších koncentracích polymerovatelných (vinylových) skupin a nižších koncentracích promotorů inhibice je nutné bránit polymeraci dalším přídavkem fenolického inhibitoru až do celkové maximální koncentrace 0,1 % hmot. pro epoxidové pryskyřice s nejnižší střední molekulovou hmotností a pro teploty na horní hranici udávaného rozmezí reakčních teplot. Potřebné dávkování fenolického inhibitoru je tedy určováno použitou epoxidovou pryskyřicí, koncentrací a druhem promotoru inhibice a způsobem vedení esterifikace, především teplotou, při které bude esterifikace probíhat. Pro vyšší teploty a epoxidové pryskyřice s nižší molekulovou hmotností je nutný přídavek inhibitoru. Inhibiční účinek kyslíku je vyšší než účinek vzduchu. Proto při použití kyslíku je možno provádět esterifikaci za vyšších teplot nebo snižovat přídavek inhibitoru, popřípadě zvyšovat reakční teplotu při nižším obsahu inhibitoru oproti reakcím, kde je používán pouze vzduch.

Příklad 1

Do sulfurační baňky o obsahu 3 litry opatřené zpětným chladičem, kontrolním teploměrem, míchadlem a kapilárou pro přívod vzduchu bylo předloženo 1000 g epoxidové pryskyřice a modifikující mono nebo dikarboxylová kyselina podle tab. 1a a 10 g benzyldiethylaminu. Na olejové lázni byla směs vyhřáta na 120 °C a modifikace byla prováděna až do čísla kyselosti reakční směsi pod 1 mg KOH/g. Do této reakční směsi se začal kapilárou uvádět vzduch nebo kyslík, přidalo se 0,15 g hydrochinonu, dalších 5 g benzyldimethylaminu, kyselina akrylová nebo metakrylová a rozpouštědlo s bodem varu 50 až 170 °C v množství podle tab. 1b. Teplota byla z počáteční hodnoty cca 90 až 100 °C postupně zvyšována až na hodnotu, na které se autoregulací kondenzujících par rozpouštědla ustálila. Průběh reakce byl

kontrolován poklesem čísla kyselosti reakční směsi, konec adice indikovala nepřítomnost epoxidových skupin při pyridinové zkoušce. Navážky a druh surovin, reakční dobu, konečné číslo kyselosti a viskozitu produktu udávají tabulky 1a a 1b.

Tabulka 1a

Navážky a druh surovin pro přípravu modifikované epoxidové pryskyřice

EP		MK		Molární	Označení
navážka /g/	SMH	navážka /g/	typ	poměr MK/EP	MEP
1 000	385	135,7	sebaková	0,3	I
1 000	385	229,0	maleinová	0,7	II
1 000	385	178,0	malaiianhydrid	0,7	IIa
1 000	1 910	28,0	olejová	0,2	III
1 000	1 050	15,5	maleinová	0,2	IV
1 000	385	728,0	dimerované kyseliny ricinenového oleje	0,5	V

Tabulka 1b

Navážky a charakteristiky surovin a produktů

Pokus	MEP	MAK	AK	ČK	R	T	RD	V
druh	navážka/g/							
1	I	1 145	313	-	9,6	TO	150 158	2,5 17 600
2	II	1 239	134	-	7,2	MM	350 126	5,5 6 400
3	III	1 038	-	60	10,7	ST	500 130	4,0 1 950
4	IV	1 025	-	110	6,8	MM	600 121	8,5 1 710
5	V	1 738	224	-	13,1	C ₂ HCl ₃	150 137	3,5 21 000

Legenda k tab. 1a a 1b

- EP = epoxidová pryskyřice
 MK = modifikační kyselina
 MEP = modifikovaná epoxidová pryskyřice
 SMH = střední molekulová hmotnost použité EP
 MAK = navážka kyseliny metakrylové v g
 AK = navážka kyseliny akrylové v g
 R = druh a navážka rozpouštědla v g
 TO = toluen
 ST = styren
 MM = metylmetakrylát
 C₂HCl₃ = 1,1,2-trichlorethylen
 ČK = konečné číslo kyselosti (mg KOH/g)
 T = nejvyšší reakční teplota (°C)
 RD = reakční doba (hod,)
 V = viskozita konečného produktu (mPa.s/25 °C)

Příklad 2

Do zařízení podle příkladu 1 bylo předloženo 1239 g modifikované epoxidové pryskyřice IIa, připravené postupem podle příkladu 1, 134 g kyseliny metakrylové, 15 g triethylaminu, 0,12 g hydrochinonu a Chelaton III nebo acetylaceton. Reakce byla provedena postupem uvedeným v příkladu 1. Navážky surovin, podmínky a výsledky pokusů uvádí tabulka 2.

Tabulka 2

Navážky a charakteristiky surovin, podmínky a výsledky pokusů

Pokus	ChIII	AA	T	ČK	RD	V	B
6	0,15	-	120	9,2	7,5	990	50
7	0,45	-	127	8,7	6,0	875	19
8	4,50	-	129	7,7	5,0	810	10
9	-	3,00	125	5,1	6,5	705	8

Legenda k tab. 2

Ch III = navážka Chelatonu III (dvojsodná sůl kyseliny etylendiamintetraoctové) v g

AA = navážka acetylacetonu v g

V = viskozita 60%ního roztoku hotové pryskyřice ve styrenu (mPa.s/25 °C)

B = barva 60%ního roztoku ve styrenu (mg.J₂/100 g)

Ostatní symboly jako v legendě k tabulkám 1a a 1b.

Příklad 3

Do baňky o obsahu 3 litry, podle příkladu 1, bylo naváženo 1145 g modifikované epoxidové pryskyřice I, připravené postupem podle příkladu 1, a 313 g kyseliny metakrylové. Do reakční směsi byl za míchání uváděn vzduch. Potom bylo přidáno 0,15 g hydrochinonu, 2 g Chelatonu III, 243 g metylmetakrylátu a 10 g tributylaminu. Reakční směs byla zahřívána na olejové lázni k varu až do 140 °C a bylo sledováno číslo kyselosti. Od dosažení čísla kyselosti 15 mg KOH/g byla prováděna pyridinová zkouška na přítomnost epoxidových skupin. Po negativním výsledku pyridinové zkoušky při čísle kyselosti 11,2 mg KOH/g bylo přerušeno zahřívání, bylo přidáno 729 g styrenu a reakční směs byla za míchání ochlazená. Sušina výsledného produktu byla 60,2 %, číslo kyselosti 6,9 mg KOH/g, barva 6 mg J₂/100 g a viskozita 460 mPa.s/25 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy strukturně modifikovaných epoxiakrylátových pryskyřic esterifikací α, β -nenasycených alifatických monokarboxylových kyselin aduktem epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 200 až 6 000 s monokarboxylovou a/nebo dikarboxylovou alifatickou a/nebo cyklickou nenasycenou a/nebo nasycenou kyselinou C₄ až C₃₆, ve kterém na

1 mol epoxidové pryskyřice připadá 0,07 až 0,7 molu kyseliny, za přítomnosti terciárních aminů jako urychlovačů esterifikace, fenolických inhibitorů polymerace, popřípadě za přítomnosti plynů obsahujících kyslík nad hladinou reakční směsi, vyznačený tím, že se esterifikace provádí při teplotách v rozmezí 50 až 170 °C, za kombinovaného synergického působení fenolického inhibitoru v maximálním množství 0,1 % hmot., s výhodou 0,005 až 0,02 % hmot., vzduchu a/nebo kyslíku uváděného pod hladinu reakční směsi a 5 až 60 % hmot. rozpouštědel zvolených ze skupiny sestávající z vinylických monomerů, aromatických uhlovodíků, halogenovaných alifatických uhlovodíků, ketonů, esterů a jejich směsí, s bodem varu za normálního tlaku 50 až 170 °C a/nebo 0,01 až 1 % hmot. chelátotvorného činidla, s výhodou dvojsodné soli kyseliny etylendiaminotetraoctové nebo acetylacetonu.