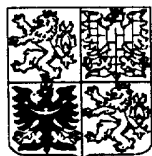


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **5326-89**

(22) Přihlášeno: **18. 09. 89**

(40) Zveřejněno: **13. 01. 93**
(Věstník č. 1/93)

(47) Uděleno: **23. 02. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 08 F 283/01

(73) Majitel patentu:

SYNPO a.s., Pardubice, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Luňák Stanislav ing. CSc., Pardubice, CZ;

Kitzler Jaroslav ing., Pardubice, CZ;

Hájek Karel ing., Pardubice, CZ;

Bandžuch Jan ing. CSc., Pardubice, CZ;

Drábek Jan ing., Pardubice, CZ;

Mach Miroslav ing., Pardubice, CZ;

Šíma Milan ing., Pardubice, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Nenasycené polyesterové pryskyřice se
zvýšenou houževnatostí po vytvrzení**

(57) Anotace:

Pryskyřice sestávají z 15 až 60 % hmot. reaktivních vinylických rozpouštědel a 40 až 85 % hmot. nenasycených polyesterů z jednomocných až trojmocných alkoholů a monokarboxylových až trikarboxylových kyselin nebo jejich funkčních derivátů. Nenasycené polyesterů obsahují 1 až 30 % hmot. esterově vázaných karboxylových kyselin, připravených reakcí α,β -nenasycených dikarboxylových kyselin a/nebo jejich funkčních derivátů s alkeny o obsahu 8 až 80 atomu uhlíku v mol. poměru 0,5 : 1 až 10 : 1, a případně i s nenasycenými acyklickými monokarboxylovými kyselinami o obsahu 12 až 36 atomů uhlíku nebo s rostlinnými oleji tyto kyseliny obsahujícími v mol. poměru k alkenům 0,2 : 1 až 5 : 1.

Nenasycené polyesterové pryskyřice se zvýšenou houževnatostí po vytvrzení

Oblast techniky

Nenasycené polyesterové pryskyřice tohoto typu lze použít při přípravě kompozit, laminátů, lisovacích hmot, nátěrových hmot a tmelů, prepregů a premixů, zalévacích, licích a impregnačních hmot.

Dosavadní stav techniky

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou roztoky nenasycených polyesterů v reaktivních síťujících monomerech, nejčastěji ve styrenu. Složení polyesterů ovlivňuje významně konečné vlastnosti pryskyřic po vytvrzení. Obvykle jde o nenasycený polyester, připravený kondenzací směsí nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin nebo anhydridů s glykoly, případně dioly. Nejčastěji se používají ftalanhydrid nebo kyselina isoftalová, maleinanhidrid, ethylen-glykol, propylenglykol nebo jejich směsi. Tyto typy polyesterových pryskyřic jsou po vytvrzení poměrně křehké. Křehkost se projevuje zejména v nízké rázové houževnatosti a nízkém protažení při přetržení, tvarová stálost za tepla se pohybuje od 50 do 70 °C. Pro zvýšení houževnatosti byly nasycené aromatické anhydridy částečně zaměňovány alifatickými dikarboxylovými kyselinami, jako kyselinou adipovou, pimelovou, dimerizovanými mastnými kyselinami apod. (J. Mleziva aj.: Polyester, SNTL, Praha 1978, str. 353; Penczek P., Klosowska Z. a kol.: Plaste Kaut. 10, 262 (1963); Li P. Z., Sedov L. N.: Plast. Massy 1963, No 9, 12; brit. pat. č. 890 704; pat. NDR č. 44 195). To však má za následek, že se zvýšením houževnatosti klesá významně tvarová stálost za tepla, takže jsou často tyto pryskyřice pro náročnější aplikace nepoužitelné.

Podstata vynálezu

Uvedené problémy odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou nenasycené polyesterové pryskyřice se zvýšenou houževnatostí po vytvrzení, které sestávají z 15 až 60 % hmotn. reaktivních vinylických rozpouštědel a 40 až 85 % hmotn. nenasycených polyesterů na bázi reakčních produktů jednomocných až trojmocných alkoholů s monokarboxylovými až trikarboxylovými kyselinami nebo jejich funkčními deriváty. Podstata vynálezu spočívá v tom, že přítomné nenasycené polyesterové obsahují 1 až 30 % hmotn. esterově vázaných karboxylových kyselin, připravených reakcí α,β -nenasycených dikarboxylových kyselin a/nebo jejich funkčních derivátů s alkeny o obsahu 8 až 80 uhlíkových atomů v mol. poměru 0,5:1 až 10:1. K přípravě esterově vázaných karboxylových kyselin lze použít jako třetí komponentu ještě nenasycené acyklické monokarboxylové kyseliny s obsahem 12 až 36 atomů uhlíku nebo rostlinné oleje obsahující tyto kyseliny, a to v mol. poměru k alkenům 0,2:1 až 5:1.

Použití reakčních produktů alkenů nebo směsí alkenů a acyklických nenasycených kyselin či rostlinných olejů tyto kyseliny obsahujících s nenasycenými dikarboxylovými kyselinami pro modifikaci nenasycených polyesterů má řadu výhod. Vedle zmíněné zvýšené houževnatosti při malé změně tvarové stálosti za tepla po vytvrzení mají tyto polyesterové zlepšenou rozpustnost a mísitelnost se styrenem, nízkou viskozitu a po vytvrzení mají sníženou navlhavost.

Jako alkeny jsou vhodné především 1-alkeny, tj. α -olefiny, získané polymerací ethylenu Zieglerovými katalyzátory, a rovněž tak jejich izomery s dvojnou vazbou uprostřed řetězce, získané např. izomerizací při teplotách 250 až 300 °C za přítomnosti sloučenin kovů alkalických zemin. Lze použít i oligomery dalších monomerů, jako propylenu a zejména isobutylenu. Nižší homology jsou kapalné, vyšší jsou parafinického charakteru. Jako α,β -nenasycené dikarboxy-

lové kyseliny lze použít kyseliny maleinovou, fumarovou, citrakonovou, ithakonovou, případně jejich anhydridy, estery nebo také amidy. Výhodný je např. snadno dostupný dibutylmaleinát. Jako acyklické nenasycené monokarboxylové kyseliny se mohou dobře uplatnit kyseliny linolenová, 9,12-linolová, olejová, 9,11-ricinenová, α -eleostearová, jejich estery nebo přírodní oleje tyto kyseliny obsahující, např. lněný, sojový, ricinový, dehydratovaný ricinový, řepkový aj. Vhodné jsou i kyseliny nebo oleje upravené, např. dimerní kyseliny, polymerované oleje apod. Jako katalyzátory, resp. iniciátory adice slouží organické peroxidy, jako dibenzoylperoxid, cyklohexanonhydroperoxid, methylcyklohexanonperoxid aj.

Polyhydroxylovou složkou při přípravě polyesterů mohou být následující sloučeniny nebo jejich směsi: ethylenglykol, 1,2-propylenglykol, 1,3-propylenglykol, neopentylglykol, 1,2-butylenglykol, 1,3-butylenglykol, 1,4-butylenglykol, 1,6-hexandiol, 1,10-dekandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, dipropylenglykol, cyklohexandiol, xylylenglykoly, nížemolekulární polyalkylenglykoly a substituční deriváty jmenovaných diolů. Z výšemocných alkoholů lze pak použít glycerol, trimethylolpropan, trimethylolethan a pentaerythritol.

Z nasycených kyselin a jejich funkčních derivátů přichází v úvahu ftalanhydrid, kyseliny isoftalová, tereftalová, adipová a sebaková, tetrahydroftalanhydrid, endomethylen-tetrahydroftalanhydrid, anhydrid kyseliny trimellitové nebo dianhydrid kyseliny pyromellitové. Z α,β -nenasycených dikarboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů jsou vhodné zejména kyseliny maleinová, fumarová, maleinanhydrid, jejich halogen- a alkyl-deriváty, kyseliny ithakonová, citrakonová a jejich deriváty apod. Jako modifikující složky lze použít nížemolekulární a středněmolekulární epoxidové pryskyřice, fenolické a isokyanátové sloučeniny. Jako inhibitor samovolné polymerace se používá nejčastěji hydrochinon nebo terc.butylpyrokatechin. Dále se používají 2,6-dichlor-p-benzochinon, 3,6-di-n-propylpyrokatechin, chinhydron a také sloučeniny fosforu nebo síry, jako např. kyseliny fosforité, trifenylfosfát, thiofenol, fenthiasin, a také sloučeniny mědi.

Reaktivní monomery, které tvoří s nenasycenými polyesterami roztoky, tj. nenasycené polyesterové pryskyřice, jsou olefinicky nenasycené monomery, zejména styren a jeho halogen- či alkyl-deriváty, methylmethakrylát, butylmethakrylát, akrylonitril, akrylamid, diallylftalát, diallylfumarát, triallylkyanurát a mnohé další.

Jako iniciátory polymerace nenasycených polyesterových pryskyřic se používají organické peroxidy, zejména typu hydroperoxidů, jako je terc.butylhydroperoxid, α -hydroxy- a α -peroxyhydroperoxidy, peroxidy, jako jsou ketonperoxidy a aldehydperoxidy, di-terc.butylperoxid, dále peroxyestery, jako např. terc.butylperoxybenzoát, a diacylperoxidy, jako např. dibenzoylperoxid. Jako urychlovače radikálové polymerace se používají zejména soli kobaltu s organickými kyselinami, jako je kobaltnaftenát nebo kobaltoktoát, dále vanadová mýdla a terciární aromatické aminy.

Při přípravě uvedených nenasycených polyesterových pryskyřic se v podstatě postupuje tavným nebo azeotropním postupem s případným využitím barbotáže, a to za atmosférického nebo za sníženého tlaku.

Nenasycené polyesterové pryskyřice popsaného typu lze použít při přípravě kompozit, laminátů, lisovacích hmot, nátěrových hmot a tmelů, prepregů a premixů, zalévacích, licích a impregnačních hmot.

V následujících příkladech jsou uvedeny výsledky přípravy a hodnocení podle ČSN.

Příklady provedení

- 5 Příprava reakčních produktů α,β -nenasycených kyselin a jejich derivátů s nenasycenými komonomery.

Produkt A

10

252 kg (1 kgmol) 1-alkenu, obsahujícího v molekule 18 atomů uhlíku (frakce získaná polymerací ethylenu, obsahující 98 % hmotn. 1-oktadecenu) se zahřívá s 98 kg (1 kgmol) maleinanhydridu při 180 až 200 °C po dobu cca 10 hodin za míchání pod zpětným chladičem, až obsah volného maleinanhydridu klesne pod 1 % hmotn. Vznikne viskózní, tmavá kapalina, která po ochlazení

15

ztuhne na polotuhou hmotu, tající cca při 60 až 80 °C.

Produkt B

20

180 kg (1,7 kgmolu) 1-dodecenu se zahřívá za míchání pod zpětným chladičem a pod dusíkem při postupně se zvyšující teplotě od 140 do 180 °C s 98 kg (1 kgmol) maleinanhydridu po dobu 16 hodin. Obsah volného maleinanhydridu (MA) klesá přibližně takto:

25

čas [h]	volný MA [% hmotn.]
10	1,50
12	0,70
14	0,23
16	0,10

30

Získaná žlutohnědá kapalina se predestiluje při tlaku 2 mm Hg za vzniku žluté, středně viskózní kapaliny, která časem zkrystaluje na voskovitou látku.

35 Produkt C

1000 kg nízkomolekulárního polymeru isobutylenu o molekulové hmotnosti 950, obsahujícího 68 atomů uhlíku a jednu dvojnou vazbu v řetězci, se zahřívá při 200 °C se 120 kg kyseliny fumarové po dobu 8 hodin. Vznikne vysokoviskózní medovitá hnědá hmota o čísle kyselosti cca

40

100 mg KOH/g.

Produkt D

45

170 kg frakce, obsahující 96 % hmotn. 1-dodecenu, se zahřívá se 117,6 kg maleinanhydridu a 33 kg anhydridu kyseliny citrkonové při teplotách 120 až 180 °C po dobu 12 hodin. Potom se přidá 140 kg mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje a zahřívá se při 180 °C po dobu 2 hodin. Vznikne žlutohnědá, viskózní kapalina, prakticky neobsahující volné nenasycené anhydridy.

Příklad 1

V reaktoru se připraví následující směs monomerů:

5	ftalanhydrid	385,7 kg	2,603 kgmolu	35,81 % hmotn.
	maleinanhydrid	253,6 kg	2,58 kgmolu	23,4 % hmotn.
	produkt B	72,7 kg	0,27 kgmolu	6,75 % hmotn.
	ethylenglykol	365,0 kg	5,9 kgmolu	33,9 % hmotn.

- 10 Směs se vyhřeje za míchání pod chladičem a kolonou na 180 až 200 °C a kondenzuje se za oddestilování vody po dobu 4 h, až číslo kyselosti poklesne pod 30 mg KOH/g. Produkt se ochladí na 120 °C, přidá se 0,01 % hmotn. hydrochinonu a zředí se styrenem na 67 % roztok. Takto připravená pryskyřice má viskozitu 680 mPa.s při 25 °C, barvu 3 mg J, snášlivost se styrenem 12 ml styrenu/100 g. Vytvrzovací charakteristiky (3 % hmotn. ketonperoxidu, 1 % hmotn. kobaltoktoátu) při 25 °C:

želatinační doba	12 minut
vytvrzovací doba	20 minut
max. teplota	170 °C

20

Po vytvrzení stejným vytvrzovacím systémem a dotvrzování 4 h při 86 °C má připravená pryskyřice (a) v porovnání s pryskyřicí bez použití reakčního produktu B (b) následující mechanické vlastnosti: a b

25	pevnost v ohybu, MPa	80	78
	modul pružnosti, MPa	2780	2950
	pevnost v tahu, MPa	49	30
	protažení, %	3,7	1,2
	pevnost v ohybu rázem, kJ/m ²	4,0	2,5
30	tvarová stálost za tepla, °C	57	59

Pryskyřici lze použít jako pojivo pro lamináty připravované ručním kladením při normální teplotě.

35

Příklad 2

V reaktoru se připraví následující směs monomerů:

40	ftalanhydrid	385,7 kg	2,603 kgmolu	30,9 % hmotn.
	maleinanhydrid	253,6 kg	2,58 kgmolu	20,3 % hmotn.
	produkt A	175,0 kg	0,50 kgmolu	13,9 % hmotn.
	propylenglykol	433,7 kg	5,7 kgmolu	34,8 % hmotn.

- 45 Směs se vyhřeje za míchání pod chladičem a kolonou na 180 až 210 °C a kondenzuje za oddělování vody. Během 7 až 8 h poklesne číslo kyselosti na 29 mg KOH/g. Potom se reakční směs ochladí na 120 °C, přidá se 0,02 % hmotn. hydrochinonu a pak se zředí styrenem na 70 % roztok. Po ochlazení na 30 °C se roztok dořadí methylnmethakrylátem na sušinu 65 % hmotn. polyesteru ve směsi styrenu s methylnmethakrylátem.

50

Získaná pryskyřice má viskozitu 350 mPa.s při 25 °C a barvu 2 až 3 mg J. Použije se jako pojivo pro světlopropustné skelné lamináty pro střešní krytinu. Vytvrzené lamináty mají světlopropustnost v tloušťce 1,5 mm 86 %, vysoké mechanické parametry a nízkou navlhavost.

Příklad 3

V reaktoru se připraví následující směs monomerů:

5	ftalanhydrid	296,4 kg	2 kgmoly	14,9 % hmotn.
	maleinanhydrid	245,7 kg	2,5 kgmolu	12,3 % hmotn.
	produkt C	535,0 kg	0,5 kgmolu	26,8 % hmotn.
	dibromneopentylglykol	786,0 kg	3,0 kgmoly	39,4 % hmotn.
10	ethylenglykol	130,2 kg	2,1 kgmolu	6,5 % hmotn.

Směs se vyhřeje za míchání pod refluxní kolonou na 160 až 180 °C a kondenzuje se za oddestilování vody po dobu 14 h. Za tuto dobu poklesne číslo kyselosti na 21 mg KOH/g. Teplota se potom sníží na 125 °C, přidá se 0,01 % hmotn. hydrochinonu a produkt se zředí styrenem na 66 % roztok. Teplota se dále sníží na 35 °C a přidají se 2 % hmotn. tributylfosfátu.

Vzniklá pryskyřice má viskozitu 1600 mPa.s při 25 °C. Po vytvrzení systémem methylethylketonperoxid-oktoát kobaltu vznikne hmota s vysokou rázovou houževnatostí (10,0 kJ/m²) a tvarovou stálostí za tepla 52 °C. Pryskyřici lze použít jako pojivo pro rázuvzdorné nehořlavé kompozity.

Příklad 4

V reaktoru se připraví tato směs monomerů:

25	ftalanhydrid	148,11 kg	1 kgmol	25,8 % hmotn.
	maleinanhydrid	147,1 kg	1,5 kgmolu	25,6 % hmotn.
	produkt D	92,12 kg	0,2 kgmolu	16,0 % hmotn.
30	ethylenglykol	186,20 kg	3,0 kgmoly	32,5 % hmotn.

Směs se vyhřeje za míchání pod refluxní kolonou na 180 až 200 °C a udržuje se při této teplotě v inertní atmosféře dusíku po dobu 4 h do poklesu čísla kyselosti na hodnotu 27 mg KOH/g. Potom se teplota sníží na 110 °C, přidá se 0,005 % hmotn. hydrochinonu a produkt se zředí směsí styrenu s α -methylstyrenem (10:2) na sušinu 62 % hmotn. Vzniklá pryskyřice má viskozitu 420 mPa.s při 25 °C a barvu 3 až 4 mg J.

Po vytvrzení peroxidickým iniciačním systémem poskytuje hmoty s vysokou rázovou houževnatostí (8 kJ/m²) a vysokou pevností v tahu (45 MPa) i protažením (3,8 %). Lze ji použít jako pojivo pro výrobu brusných houževnatých tmelů, aplikovatelných v oblasti nátěrových hmot.

Příklad 5

45 Do reaktoru se předloží 433,7 kg 1,2-propylenglykolu, 126 kg α -olefinu s 18 atomy uhlíku v molekule a za míchání se přidá 385,7 kg taveného ftalanhydridu a 302,6 kg taveného maleinanhydridu. Reakční směs se za intenzivního míchání vyhřívá na 200 °C. Během 3 hodin se dosáhne poklesu čísla kyselosti reakční směsi pod 120 mg KOH/g. Do reaktoru se potom připustí 50 kg xylenu na azeotropickou destilaci a reakce se vede do dosažení čísla kyselosti pod 40 mg KOH/g. Připravený polyester se při teplotě 150 °C stabilizuje přidávkem 0,03 % hmotn. (vztaheno na výtěžek) hydrochinonu a při teplotě 100 °C se naředí styrenem na 65 % roztok.

Vytvrzená pryskyřice vykazuje tažnost 4 % a tvarovou stálost za tepla 85 °C.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Nenasycené polyesterové pryskyřice se zvýšenou houževnatostí po vytvrzení, sestávající
10 z 15 až 60 % hmotn. reaktivních vinylických rozpouštědel a 40 až 85 % hmotn. nenasycených
polyesterů na bázi reakčních produktů jednomocných až trojmocných alkoholů s mono-
karboxylovými až trikarboxylovými kyselinami nebo jejich funkčními deriváty,
15 **vyznačující se tím**, že nenasycené polyesterové obsahují 1 až 30 % hmotn. esterově
vázaných karboxylových kyselin, připravených reakcí α,β -nenasycených dikarboxylových
kyselin a/nebo jejich funkčních derivátů s alkeny o obsahu 8 až 80 atomů uhlíku v mol. poměru
0,5:1 až 10:1.

2. Nenasycené polyesterové pryskyřice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že
20 nenasycené polyesterové obsahují 1 až 30 % hmotn. esterově vázaných karboxylových kyselin,
připravených reakcí α,β -nenasycených dikarboxylových kyselin a/nebo jejich funkčních
derivátů s uvedenými alkeny v mol. poměru 0,5:1 až 10:1 a s nenasycenými acyklickými
monokarboxylovými kyselinami o obsahu 12 až 36 atomů uhlíku nebo s rostlinnými oleji
obsahujícími tyto kyseliny v mol. poměru k alkenům 0,2:1 až 5:1.

25

Konec dokumentu

30