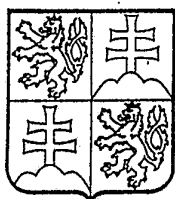


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 663

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 L 67/06

(21) PV 480-88.E

(22) Přihlášeno 26 01 88

(40) Zveřejněno 13 06 90

(45) Vydáno 25 11 91

(75) Autor vynálezu

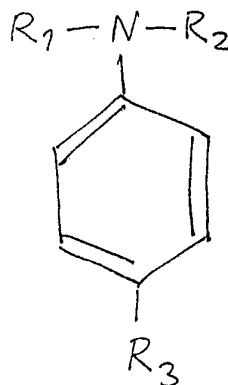
HORÁLEK JIŘÍ ing.,
KLABAN JIŘÍ ing. ČSc.,
KITZLER JAROSLAV ing.,
LUŇÁK STANISLAV ing. ČSc.,
DOBÁŠ IVAN ing. ČSc., PARDUBICE

(54)

Nenasycené polyesterové pryskyřice se zlepšeným
vytvrzováním

(57)

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou na bázi epoxidových sloučenin, α , β -nenasycených mono a/nebo dikarboxylových kyselin, nasycených mono a/nebo dikarboxylových kyselin, případně rozpuštěné v nenasycených polymerace schopných monomerech a obsahují v molekule chemicky vázané struktury obecného vzorce I, a to v takovém množství, aby obsah dusíku činil 0,001 až 5 % hmot. vztaženo na polyester. V obecném vzorci I představuje R_1 -CH₂CH(OH)CH₂, R_2 = R_1 , alkyl, aryl a R_3 = H, alkyl, halogen, -N(R₂)₂ neb -CH₂ph-N(R₂)₂, kde ph je fenylen a skupina -N(R₂)₂ je v p-poloze.



(I)

Vynález se týká nenasycených polyesterových pryskyřic se zlepšeným vytvrzováním na bázi epoxidových sloučenin, α , β -nenasycených mono- a/nebo dikarboxylových sloučenin, nenasycených mono- a/nebo dikarboxylových kyselin, popřípadě rozpuštěných v nenasycených polymerace schopných monomerech.

Terciární aromatické aminy, ze kterých technický význam mají zejména N,N-dimethylanilin, N,N-diethylanilin a N,N-dimethyl-p-toluidin, jsou vedle organických sloučenin Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a jiných kovů známými urychlovači vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic. Terciární aromatický amin v kombinaci s diacylperoxidem jako iniciační systém a jejich reakční mechanismy jsou řadu let známy (Brauer G.M. a kol.: Mod. Plast. 34, No.3, 153 (1956), Tobolsky A.V., Odricoll K.F.: J. Colloid Sci. 11, 244 (1956), Horner L., Schlenk E., Angew. Chem. 61, 411 (1949), Denmler K., Schlang J.: Kunststoffe 64, 78 (1974)). Amin se přidává ve formě 5 až 10% roztoku, například ve styrenu, dibutylftalátu a toluenu, přičemž optimální množství urychlovače je 2 až 4 % roztoku na pryskyřici (Mleziwa J. a kol.: Polyester, jejich výroba a zpracování, SNTL, Praha 1978).

Nevýhodou při použití těchto látek je především jejich neúplné zabudování do sítě makromolekuly. Podle hygienických norem stále značně vysoká koncentrace vyluhovaných dusíkatých látek do kapalných prostředí snižuje užité vlastnosti polyesterových pryskyřic a zabraňuje jejich jinak zajímavým aplikačním možnostem, například v obalové technice, ve skladovacích nádržích potrubí atd. Přímé távkování N,N-dimethylaninu nebo N,N-dimethyl-p-toluidinu při vlastním vytvrzování vede k přímému styku pracovníků v provozu s jedovatými látkami a tedy ke značnému hygienickému riziku a řadě v této souvislosti nutných organizačních opatření.

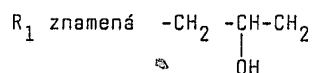
Řešení uvedeného problému lze spatřit v začlenění dusíkového urychlovače do molekuly v procesu syntézy polyesteru. Pryskyřice se zabudovaným N,N-bis(2-hydroxyethyl)anilem je například chráněna patenty fy Farbenfabriken Bayer/US 2 812 313 - 57/ nebo fy Bakelita GB 871 410). Tento dusíkový urychlovač je také velmi oblíben v SSSR a doporučován zvláště pro polyester obsahující chlor (Li P.Z., Michajlova Z.V., Kaganova E.L.: Plast. Massy 1963, No.8, 13). Problematice zabudování dusíkových urychlovačů potom věnují zvýšenou pozornost právě sovětsí autoři (Valgin A.D., Koršak V.V., Kutěpov D.F.: Vysokomol. sojed. 8, 188 (1966), Valgin A.D., Koršak V.V., Kutěpov D.F.: Plast. Massy 7, 5 (1966), Kutěpov D.F., Skubin V.K.: Plast. Massy 2, 18 (1972) a Skubin V.K., Kutěpov D.F.: Plast. Massy 5, 16 (1972)).

Je také znám urychlující vliv na proces vytvrzování u zabudovaných primárních aminů (JP 69 011 152). Vedle těchto látek lze do struktury pryskyřice zabudovat i aromatické monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny substituované skupinou -NRR' (Chem. Werke Written: DE 1 196 868). Zmínka o katalytickém efektu terciárních aminoskupin na vlastní syntézu nenasycené polyesterové pryskyřice se objevuje v práci autora Jady, který současně hodnotil vliv volného nebo do struktury pryskyřice chemicky zabudovaného N,N-bis(2-hydroxyethyl)anilinu jak na průběh syntézy polyesterové pryskyřice, tak i na proces jejího vytvrzování (Jada S.S.: Ind. Eng. Chem. 1983, 22, 14-19, Pittman Jr. CH.V., Jada S.S.: Ind. Eng. Chem. 1982, 21, 281-284, č.2). V neprospěch konečných vlastností pryskyřice polykondenzačního typu s chemicky zabudovaným N,N-bis(2-hydroxyethyl)-anilin hovoří mimo jiné skutečnost, že příprava urychlovačů na jeho bázi znamená kontrolovanou adici oxiranu na primární aromatický amin pro zajištění jednotného reakčního produktu s konstantním obsahem terciárního dusíku. Velmi reaktivní oxiran je také schopen adice na vzniklou hydroxyethylovou skupinu za vzniku lineárního polyethylenoxidového řetězce. Podle DE 919 431 lze vedle N,N-bis(2-hydroxyethyl)-anilinu do molekuly nenasycené polyesterové pryskyřice zavést i omezený počet je-

ho substitučních derivátů pomocí NH_2 a COOH skupin, které jsou součástí jeho struktury. N,N-bis(2-hydroxyalkyl)anilin lze dále reakcí s nenasycenou nebo nasycenou kyselinou převést na esterovou nebo s isokyanáty na urethanovou sloučeninu nebo pryskyřici a těmito adukty potom za studena a za přídavku diacylperoxidů vytvrzovat nenasycenou polyesterovou pryskyřici (DE 1 943 945 a 1 643 927). Jako urychlovače vytvrzovací reakce lze také dávkovat produkty N,N-bis(β -hydroxyalkyl)arylaninů s dikarboxylovými kyselinami nebo diisokyanáty (DE 1 943 954, 1 643 972). Podle EÚ 84 784 (DE 3 302 090) se jako aminových urychlovačů, které lze přidávat k tvrditelným pryskyřicím na bázi akrylátů, methakrylátů a nenasycených pryskyřic používá opět N,N-bis(β -hydroxyalkyl)-arylaminů, které se připravují reakcí primárních arylaminů v prvním stupni s bisepoxidy a ve druhém s monoepoxidy. Problematiku zabudování aminového urychlovače a s tím související jeho extrahovatelnost z vytvrzené kompozice řeší DE 3 345 102. V molekule terciárního aminu je zabudována terminální methylenová skupina, pomocí které se amin do struktury pryskyřice zabuduje opět až v průběhu vytvrzovacího procesu.

Všachny uvedené typy dusíkatých urychlovačů vytvrzování mají tak společný rys - dávají se k předem připravené nenasycené polyesterové pryskyřici ve formě roztoků, například ve styrenu až před vlastní vytvrzovací reakcí a teprve v jejím průběhu se zabudovávají do sítě makromolekuly.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou nenasycené polyesterové pryskyřice se zlepšeným vytvrzováním na bázi epoxidových sloučenin, α,β -nenasycených mono- a/nebo dikarboxylových kyselin, nasycených mono- a/nebo dikarboxylových kyselin, popřípadě rozpuštěné v nenasycených polymerace schopných monomerech. Podstata uvedeného vynálezu spočívá v tom, že nenasycené polyesterové pryskyřice obsahují v molekule chemicky vázané struktury $\text{R}_1 - \text{N} - \text{R}_2$, kde



R_2 znamená R_1 , alkyl, aryl, a

R_3 znamená H, alkyl, halogen, $\text{-N(R}_2)_2$ nebo $\text{-CH}_2\text{-}$  $\text{-N(R}_2)_2$.

a to v takovém množství, aby obsah dusíku činil 0,001 až 5 % hmot., vztaženo na polyester.

Výhody předloženého vynálezu spočívají v tom, že nenasycené polyesterové pryskyřice se vyznačují zlepšeným vytvrzovacím procesem za normální teploty, a to i ve srovnání s pryskyřicí, kde je shodná dusíkatá sloučenina (například N,N-diglycidylanilin) dávkována teprve před vlastní vytvrzovací reakcí. Naměřené vyšší hodnoty skelného přechodu T_g u nenasycených polyesterových pryskyřic podle předmětu vynálezu svědčí o vyšší hustotě sítě ve vytvrzené matrici; pryskyřice také vykazují vyšší materiálové charakteristiky mechanických, termomechanických i viskoelastických vlastností. Analýza procesu vytvrzování pomocí IČ spektroskopie potvrzuje vysokou konverzi fumarátových, akrylátových i styrenových dvojných vazeb.

Takto jsou nenasyceným polyesterovým pryskyřicím podle předmětu vynálezu dodány nové přednosti, které lze spatřit zejména

ve snížení energetické náročnosti přípravy nenasycené polyesterové pryskyřice, a tím dosažení výrazných ekonomických úspor,
 v možnosti přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic na stávajících výrobních zařízeních s využitím tuzemské surovinové báze,
 ve snížení počtu složek vytvrzovacího systému a vyšší účinnosti,
 v nižší toxicitě, a tím i v rozšíření aplikačních možností využití polyesterových pryskyřic.

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou syntetizovány přímo za přítomnosti specifických dusíkatých sloučenin. Použití dusíkatých sloučenin podle předmětu vynálezu lze z hlediska jejich funkčnosti rozdělit do dvou skupin.

První skupinu tvoří katalyzátory, které v průběhu syntézy nenasycené polyesterové pryskyřice vznikají reakcí epoxidových sloučenin například dianového typu o mol. hmotnosti 380 až 5000 s primárními nebo sekundárními aromatickými aminy nebo polyaminy za vzniku epoxidových sloučenin s chemicky zabudovaným terciárním aminem. Tyto látky vzniklé "in situ" se vyznačují výrazným katalytickým účinkem na průběh následných adičních, respektive polyadických reakcí v procesu syntézy nenasycené polyesterové pryskyřice.

Druhou skupinu tvoří katalyzátory původně glycidylového typu s obsahem terciárního dusíku, s výhodou N,N-diglycidylanilin, N,N-diglycidyl-p-toluidin, N,N,N',N'-tetraglycidyldiaminofenylmethan a jiné. Tyto katalyzátory jsou také součástí reakční směsi. Přítomný terciární amin ihned od počátku katalyzuje průběh polyadických reakcí, a tím se v procesu syntézy do struktury pryskyřice zabudovává.

Nenasycené polyesterové pryskyřice tak obsahují terciární amin, který má ve své struktuře dvojně vazby a terminální methylenové skupiny. Případné nedosažení 100% konverze epoxidových skupin vzniklého katalyzátoru nebo glycidylových skupin původního katalyzátoru zůstane na závadu. Tyto funkční skupiny jsou vedle dvojných vazeb i terminálních methylenových skupin v systému přítomných také schopny radikálové polymerace.

Použití výše uvedených katalyzátorů snižuje dobu vlastní přípravy až o 50 %. Nenasycené polyesterové pryskyřice podle předmětu vynálezu je tvrditelná pouhým přidáním diacylperoxidu, čímž dochází ke snížení počtu složek při přípravě tvrditelné kompozice. S tím souvisí i zpřesnění dávkování složek při přípravě tvrditelné kompozice, zejména s ohledem na kontinuální výrobu (konglomerovaného kamene, tažení laminátových profilů - pultruzi, na víjení velkoobjemových nádob a podobně).

Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

P ř í k l a d 1

K 800 g reakční směsi, sestávající z technického diandiglycidyletheru, kyseliny methakrylové a kyseliny fumarové se při teplotě 23 °C za míchání přidá 3,47 g p-toluidinu a za přidavku kvarterní amoniové báze a stabilizátoru se reakční směs vyhřeje na 100 °C. Obsah dusíku činí 0,05 % hmot., vztaženo na polyester. Reakce se ukončí při dosažení čísla kyselosti pod 5 mg KOH.g⁻¹. Doba přípravy činí 3,5 h., bez přítomnosti p-toluidinu činí doba přípravy 8 h. Připravený nenasycený polyester se při teplotě 80 °C naředí styrenem na 60% roztok. Připravené pryskyřice se vytvrzují pouze přidáním organického peroxidu, například dibenzoylperoxidu.

Vytvrzovací charakteristika podle ČSN 64 0345 při 25 °C za přídavku 2 % hmot. dibenzoylperoxidu k připravené nenasyčené polyesterové pryskyřici byla následující:

želatinační doba	11 minut
vytvrzovací doba	17,5 minut
max. teplota	171 °C

Pryskyřice slouží pro přípravu laminátů s vysokou chemickou odolností zejména vůči alkáliím.

P ř í k l a d 2

K 1 000 g reakční směsi, sestávající z technického diandiglycidyletheru, kyseliny akrylové, kyseliny fumarové a kyseliny benzoové se za intenzivního míchání při 25 °C přidá 112,8 g N,N-diglycidylanilinu a reakční směs se vyhřívá 4 hodiny na 115 °C. Obsah dusíku, vztaženo na polyester činí 0,75 % hmot. Po dosažení čísla kyselosti pod 15 mg KOH g⁻¹ se připravený polyester naředí styrenem při 80 °C na 55% roztok. Pryskyřice velmi dobře i při teplotách od + 5 °C po přídavku 3 % hmot. dibenzoylperoxidu vytvrzuje. Vytvrzovací charakteristika dle ČSN 64 0345 stanovená při 25 °C s výše uvedenou iniciací je následující:

želatinační doba	4,5 minuty
vytvrzovací doba	12 minut
maximální teplota	182 °C

Pryskyřice je vhodná pro přípravu chemicky odolných plastbetonů tmelů a podlahovin. Vysoký stupeň konverze fumarátových a styrenových vazeb při teplotě 25 °C, sledovaný pomocí IČ spektroskopie, dosahoval 97, respektive 96 %. Pryskyřici není nutno tepelně dotvrzovat.

P ř í k l a d 3

K 500 g reakční směsi sestávající z epoxidovaného krezolformaldehydového novolaku a kyseliny methakrylové se přidá 22,53 g N,N-diglycidyl-p-toluidinu. Reakční směs se vyhřívá při teplotě 100 °C až k dosažení čísla kyselosti pod 10 mg KOH g⁻¹. Po ochlazení reakční směsi na 80 °C se nenasyčený polyester naředí na 63% roztok. Připravená nenasyčená polyesterová pryskyřice vykazuje výbornou stabilitu při skladování. Vytvrzuje se přídavkem organického peroxidu. Vytvrzovací charakteristika stanovená dle ČSN 64 0345 u této pryskyřice po přídavku 2,5 % hmot. dibenzoylperoxidu při 25 °C byla následující:

želatinační doba	6 minut
vytvrzovací doba	12,5 minut
maximální teplota	188 °C

Pryskyřice po vytvrzení vykazuje velmi dobrou chemickou odolnost, odolnost na povětrnostní a vysokou tvarovou stálost za tepla, která činí 130 °C, stanovenou dle ČSN 64 0753. Pryskyřice je vhodná pro přípravu laminátů odolávajících agresivním chemikáliím při teplotě do 125 °C.

P ř í k l a d 4

K 1 000 g reakční směsi, sestávající z technického diandiglycidyletheru, kyseliny fumarové a kyseliny methakrylové se přidá 321 g N,N'-bis(methyl, 2-hydroxy-3-chlorpropyl/4,4'-diaminodifenylmethanu a reakční směs se vyhřeje na 110 °C. Obsah dusíku činí 0,5 % hmot. vztaženo na polyester. Reakce se ukončí při dosažení čísla kyselosti pod 10 mg KOH g⁻¹. Připravený nenasyčený polyester se při teplotě 80 °C naředí styrenem na 6% roztok.

Připravená nenasyčená polyesterová pryskyřice vykazuje výbornou stabilitu při skladování (6 měsíců) a vytvrzuje se přidavkem pouze jedné komponenty, kterou je organický peroxid typu dibenzoylperoxidu nebo dilaurylperoxidu.

Přídavek peroxidu činí pouze 1 % hmot. a takto nainiciovaná reakční směs vykazuje podle ČSN 64 0345 při 25 °C následující vytvrzovací charakteristiku:

želatinační doba	5 minut
vytvrzovací doba	8,5 minuty
maximální teplota	186 °C

Pryskyřice podle uvedeného příkladu velmi rychle vytvrzuje, její homogenizace s peroxidem je rychlá a jednoduchá.

Pryskyřice je vhodná pro přípravu gel-coatových vrstev laminátových výrobků s vysokou chemickou odolností a odolností proti povětrnosti.

P ř í k l a d 5

K 1 000 g reakční směsi, sestávající z technického diandiglycidyletheru, kyseliny akrylové, 3,5-di-terc-butylbenzoové a fumarové se při teplotě 60 °C přidá 0,455 g N-methyl-p-chloranilinu, což činí 0,003 % dusíku, vztaženo na polyester a reakční směs se za intenzivního míchání dále vyhřívá až na 110 °C. Při této teplotě se reakční směs udržuje až do poklesu čísla kyselosti pod 10 mg KOH.g⁻¹, potom se přidá 0,02 % hmot. hydrochinonu a polyester se naředí styrenem na 55% roztok. Doba přípravy polyesterové pryskyřice za katalytického účinku N-methyl-p-chloranilinu činí 5 hodin.

Polyesterová pryskyřice se za teploty 23 °C vytvrzuje přidavkem 3 % hmot. dibenzoylperoxidu a doba gelace činí 40 minut.

Pryskyřice je vhodná pro výrobu velkoobjemových nádob navíjením. Navíjený laminát vykazuje vysokou chemickou odolnost vůči alkáliím a ropným produktům.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Nenasycené polyesterové pryskyřice se zlepšeným vytvrzováním na bázi epoxidových sloučenin, α, β -nenasycených mono a/nebo dikarboxylových kyselin, nasycených mono a/nebo dikarboxylových kyselin, popřípadě rozpuštěné v nenasycených polymerace schopných monomerech,

vyznačující se tím, že obsahují v molekule chemicky vázané struktury $R_1 - N - R_2$, kde



R_1 znamená $-CH_2 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} - CH_2 -$,

R_2 znamená R_1 , alkyl, aryl a

R_3 znamená H, alkyl, halogen, $-N(R_2)_2$ nebo $-CH_2 -$  $-N(R_2)_2$,

a to v takovém množství, aby obsah dusíku činil 0,001 až 5 % hmot., vztaženo na polyester.