



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198 797

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 06 06 78

(21) PV 3669 - 78

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/16

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 30 04 82

(75)

Autor vynálezu

M O C Miloš ing.,

Ú S T Í nad L A B E M

a K L Á T I L Karel ing.,

D Ě Č Í N

(54)

Způsob přípravy epoxiakrylátových pryskyřic

1

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

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 apod.) 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 epoxidové pryskyřice α, β -nenasycenou alifatickou monokarboxylovou kyselinou. 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 použít přísadku inhibitoru v koncentraci řádově několik desetin procenta. I přesto je příprava značně

riziková a v řadě případů dojde k želatinaci (polymeraci) reakční směsi. Uvedená vysoká koncentrace inhibitoru se objeví i v konečném výrobku a zhoršuje jeho vytvrzovací parametry, tj. prodlužuje dobu začátku želatinace, požaduje 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 přípravu epoxiakrylátových pryskyřic esterifikací epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 200 až 2 100 s α , β -nenasycenými alifatickými monokarboxylovými kyselinami, za přítomnosti terciárních aminů jako urychlovačů esterifikace, fenolických inhibitorů polymerace, popřípadě za přítomnosti plynů obsahujících kyslík nad hladinou reakční směsi, lze uskutečnit způsobem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se esterifikace provádí při teplotách v rozmezí 50 až 150 °C, za uvádění vzduchu a/nebo kyslíku pod hladinu reakční směsi a za přítomnosti fenolického inhibitoru v maximálním množství 0,1 % hmot., s výhodou 0,005 až 0,02 % hmot.

Tímto je dosaženo mnohem většího 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 mnohem 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 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.

Při esterifikaci zpracovávané suroviny (kyseliny akrylová a metakrylová) a vznikající produkty jsou náchylné k polymeraci. Odolnost proti zželatinování 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 1 200 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

začátku reakce. Před zreagováním hlavního podílu α, β -nenasycené alifatické monokarbo-xylové 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 kyslíku a fenolických inhibitorů, obsažených v používaných surovinách (kyseliny akrylová a metakrylová jsou z výroby stabilizovány 0,003 až 0,005 % hmot.hydrochinonu). Pro vyšší teploty a vyšší koncentrace polymerovatelných (vinylových) skupin je nutné bránit polymeraci dalším přídavkem fenolického inhibitoru až do celkové maximální koncentrace 0,1 % hmot.pro epoxidové pryskyřice s nejnižší molekulovou hmotností a pro teploty na horní hranici udávaného rozmezí. Potřebné dávkování fenolického inhibitoru je tedy určováno použitou epoxidovou pryskyřicí a způsobem vedení esterifikace, především teplotou, při které bude esterifikace probíhat. Pro vyšší teploty a epoxidové pryskyřice s nižší molekulovou hmotností je nutný větší přídavek inhibitoru a naopak.

Inhibiční účinek kyslíku je vyšší než účinek vzduchu. Proto je možno při použití kyslíku provádět esterifikaci za vyšších teplot nebo snižovat přídavek fenolického inhibitoru, popřípadě zvyšovat reakční teplotu při nižším obsahu fenolického inhibitoru oproti reakcím, kde pro inhibici polymerace je používán pouze vzduch.

Příklad 1

Do sulfurační baňky o obsahu 3 litry, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, kontaktním teploměrem a kapilárou pro přívod vzduchu bylo předloženo 1 000 g epoxidové pryskyřice, kyselina metakrylová nebo akrylová, nebo směs těchto kyselin, dále 50 mg hydrochinonu a urychlovač adice. Reakční baňka byla vyhřívána olejovou lázní za stálého míchání a probublávání vzduchem. Teplota reakční směsi byla ze začátku udržována na 80 °C, a byla postupně zvyšována. Průběh reakce byl kontrolován sledováním čísla kyselosti reakční směsi. Při zpomalení poklesu čísla kyselosti byla provedena pyridinová zkouška na obsah epoxidových skupin. Při negativním výsledku této zkoušky byla reakce ukončena a 600 g reakční směsi bylo rozpuštěno ve 400 g styrenu. Navážky surovin, reakční dobu, konečné číslo kyselosti a viskozity 60%ního roztoku ve styrenu udává tab. 1.

Tabulka 1

Navážky a charakteristiky surovin a produktů

Pokus	MAK	AK	SMH	UR	ČK	T	RD	V
1	515	-	345 ^{x)}	T 15	12,4	95	24	405
2	-	430	345 ^{x)}	T 15	5,6	91	18	205
3	462	-	385	T 15	8,9	95	21	475
4	-	385	385	T 15	5,8	89	17	230
5	154	257	385	P 15	6,1	90	27	282
6	288	-	625	B 20	13,1	100	18	635
7	165	-	1 050	T 12	7,9	105	14	1 980
8	100	-	1 910	T 11	8,3	106	15	4 310

Legenda k tab. 1

- MAK = navážka kyseliny metakrylové v g
 AK = navážka kyseliny akrylové v g
 SMH = střední molekulová hmotnost epoxidové pryskyřice doanového typu
 x) střední molekulová hmotnost epoxidové pryskyřice alifatického diolového typu
 UR = typ urychlovače a jeho navážka v g
 T = triethylamin
 P = N-methyl piperidin
 B = benzildimethylamin
 ČK = konečné číslo kyselosti v mg KOH/g
 T = maximální teplota reakce (°C)
 RD = reakční doba v hodinách
 V = viskozita 60%ního roztoku ve styrenu (mPa.s/25 °C)

Příklad 2

Do zařízení podle příkladu 1 bylo předloženo 1 000 g epoxidové pryskyřice, kyselina akrylová nebo metakrylová, 15 g triethylaminu a hydrochinon. Reakční banka byla vyhřívána olejovou lázní za stálého míchání a uvádění vzduchu do reakční směsi. Reakce byla sledována a ukončena postupem podle příkladu 1. Charakteristické údaje udává tab. 2.

Tabulka 2

Navážky a charakteristiky surovin, výsledky pokusů

Pokus	MAK	AK	SMH	H	ČK	T	RD	V
9	-	385	385	0,1	7,8	125	11	242
10	462	-	385	0,1	3,5	129	11	460
11	462	-	385	0,3	8,2	136	6	472
12	462	-	385	0,9	7,8	149	3	545
13	288	-	625	0,1	6,3	132	4,5	620
14	165	-	1 050	0,2	11,2	146	3	2 130

H = navážka hydrochinonu v g - ostatní symboly jako v tab. 1

Příklad 3

Do sulfurační banky o obsahu 6 litrů bylo předloženo 3 000 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 385, dále 1 390 g kyseliny metakrylové, 45 g triethylaminu a 0,5 g hydrochinonu. Za stálého míchání a probublování vzduchem a kyslíkem byla reakční směs vyhřívána na teplotu 140 °C a po dobu reakce udržována při této teplotě. Při negativním výsledku pyridinové zkoušky byla reakce ukončena při čísle kyselosti 6,6 mg KOH/g po dobu 5 hod. od začátku vyhřívání. 600 g reakční směsi pak bylo rozpuštěno ve 400 g styrenu. Tento roztok měl viskozitu 482 mPa.s při 25 °C.

Příklad 4

Do sulfurační banky o obsahu 6 litrů bylo předloženo 4 000 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 1 050, dále 665 g kyseliny metakrylové, 45 g triethylaminu a 0,25 g hydrochinonu. Reakce byla provedena postupem podle příkladu 3. Konečné číslo kyselosti bylo 9,3 mg KOH/g, po 4 hod.od počátku vyhřívání. 60%ní roztok ve styrenu měl viskozitu 2 150 mPa.s při 25 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy epoxiakrylátových pryskyřic esterifikací epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 200 až 2 100 s α, β -nenasycenými alifatickými monokarboxylovými kyselinami, 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 150 °C, za uvádění vzduchu a/nebo kyslíku pod hladinu reakční směsi a za přítomnosti fenolického inhibitoru v maximálním množství 0,1 % hmot., s výhodou 0,005 až 0,02 % hmot.