



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198 798

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 06 78
(21) PV 3670 - 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.,
a K L Á T I L Karel ing.,

Ú S T Í nad L A B E M
D Ě Č Í N

(54) Způsob přípravy epoxiakrylátových pryskyřic

1

Estery α, β -nenasycených alifatických monokarboxylových kyselin s epoxidovými pryskyřicemi o nízké nebo střední molekulové hmotnosti, slouží jako základ pro přípravu nejružnějších 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 inhibitory polymerace, z nichž nejběžnější jsou fenolické sloučeniny např. hydrochinon, p-terciární butylpyrokatechin apod. Protože se pracuje při teplotách kolem 100 °C, aby doba reakce nebyla neúnosně dlouhá, je třeba použít přísadku 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, 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 výrobu umožňuje a uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy epoxiakrylátových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 200 až 6 000 s α, β -nenasyčenými alifatickými monokarboxylovými kyselinami, za přítomnosti 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, ketonů, esterů a jejich směsí, sbodem varu za normálního tlaku 50 až 170 °C a/nebo 0,01 až 1 % hmot. chelátotvorného činidla, s výhodou dvojsodné soli kyseliny ethylendiaminotetraoctové 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 středu 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 a pod., které mají negativní vliv na stabilitu reakčních složek, neboť mohou působit jako urychlovače polymerace, je výhodné jejich aktivitu několikanásobně snížit převedním do formy chelátu přidávkou výše uvedených látek. Rovněž se do velké míry potlačí rozkladný účinek kovových iontů, který se projevuje tmavnutím pryskyřice během reakce.

K přípravě epoxiakrylátových pryskyřic podle vynálezu je možno použít způsobu, kdy je 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-terc.butylpyrokatechin, hydrochinonmonometyléter a j. 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 zabrání 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 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.

Při esterifikaci zpracovávané suroviny (kyselina 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 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 a 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, případně 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 1 000 g epoxidové pryskyřice, kyselina metakrylová nebo akrylová nebo jejich směs, 15 g trimethylaminu, hydrochinon a rozpouštědlo. Reakční směs byla za stálého míchání a probublávání vzduchem vyhřívána olejovou lázní na teplotu nejprve 90 °C. S postupem reakce byla teplota průběžně zvyšována. Průběh reakce byl kontrolován sledováním čísla kyselosti. Při zpomalení poklesu čísla kyselosti byla prováděna pyridinová zkouška na obsah epoxidových skupin. Při negativním výsledku této zkoušky byla reakce ukončena. Navážky a charakteristiky surovin, konečné číslo kyselosti, reakční dobu a viskozitu výsledné pryskyřice uvádí tab. 1.

Tabulka 1

Navážky a charakteristiky surovin, podmínky a výsledky pokusů

Pokus	SMH	MAK	AK	H	R	T	ČK	RD	V
1	385	-	385	0,75	ST 600	92	2,2	16,0	752
2	385	-	385	0,15	TO 156	162	1,8	2,0	22 000
3	385	465	-	0,15	MM 370	103	5,4	9,0	9 580
4	385	465	-	0,30	CL 630	151	3,2	2,0	1 490
5	1 050	170	-	0,07	BA 295	132	1,9	3,5	11 600
6	1 050	170	-	0,15	MM 295	103	3,9	8,0	12 900
7	4 762	-	50	0,30	ST 710	135	2,7	4,5	9 600
8	256 ^{x)}	740	-	0,75	AC 440	106	6,3	9,0	630
9	256 ^{x)}	370	310	0,50	MM 425	103	1,7	9,0	575

Legenda k tab. 1

- SMH = střední molekulová hmotnost použité epoxidové pryskyřice dianového typu
^{x)} střední molekulová hmotnost použité epoxidové pryskyřice alifatického diolového typu
 MAK = navážka kyseliny metakrylové v g
 AK = navážka kyseliny akrylové v g
 H = navážka hydrochinonu v g

- R = druh a navážka rozpouštědla v g
 ST = styren
 TO = toluen
 MM = metylmetakrylát
 CL = perchloretylen
 BA = butylacetát
 AC = aceton
 T = nejvyšší reakční teplota (°C)
 ČK = konečné číslo kyselosti (mg KOH/g)
 RD = reakční doba (hod.)
 V = viskozita výsledné pryskyřice (mPa.s/25 °C)

Příklad 2

Do zařízení podle příkladu 1 bylo předloženo 1 000 g epoxidové pryskyřice se střední molekulovou hmotností 385, dále 465 g kyseliny metakrylové, 15 g trimethylaminu, 0,15 g hydrochinonu a Chelaton III nebo acetylaceton. Reakce byla provedena postupem uvedeným v příkladu 1. Navážky surovin, podmínky a výsledky pokusů udává tabulka 2.

Tabulka 2

Navážky a charakteristiky surovin, podmínky a výsledky pokusů

Pokus	CA	AA	T	ČK	RD	V	Barva
10	0,15	-	117	5,1	8,0	482	18
11	0,45	-	126	8,9	6,5	530	8
12	4,50	-	131	6,3	7,0	468	6
13	-	3,0	118	1,9	9,0	506	6

Legenda k tab. 2

- CA = navážka Chelatonu III v g
 AA = navážka acetylacetonu v g
 T = nejvyšší reakční teplota (°C)
 ČK = konečné číslo kyselosti (mg KOH/g)
 RD = reakční doba (hod.)
 V = viskozita 60%ního roztoku hotové pryskyřice ve styrenu (mPa.s/25 °C)
 Barva = barva 60%ního roztoku ve styrenu (mg J/100 g)

Příklad 3

Do sulfurační baňky o obsahu 6 litrů, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a kapilárami pro přívod vzduchu a kyslíku bylo předloženo 3 000 g epoxidové pryskyřice se střední molekulovou hmotností 385, dále 1 155 g kyseliny akrylové, 40 g triethylaminu, 1 g hydrochinonu, 8 g Chelatonu III a 1 050 g metylmetakrylátu. Za stálého míchání a probublávání vzduchem a kyslíkem byla reakční směs vyhřívána postupně až na 165 °C. Po zreagování epoxidových skupin byla reakce ukončena při čísle kyselosti 7,9 mg KOH/g po

2,5 hod. od začátku vyhřívání. 712 g výsledné pryskyřice bylo naředěno 290 g styrenu na roztok se sušinou 60 %. Tento roztok měl viskozitu 395 mPa.s/25 °C a barvu 8 mg J/100 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy epoxiakrylátových pryskyřic esterifikací epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 200 až 6 000 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 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 ethylendiamino-tetraoctové nebo acetylacetonu.