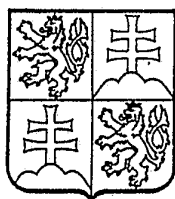


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 662

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁵

C 08 L 67/06

(21) PV 479-88.T

(22) Přihlášeno 26 01 88

(40) Zveřejněno 13 06 90

(45) Vydáno 25 11 91

(75) Autor vynálezu

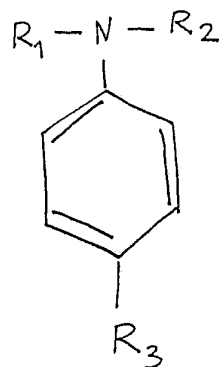
KLABAN JIŘÍ ing.CSc.,
HORÁLEK JIŘÍ ing.,
KITZLER JAROSLAV ing.,
LUŇÁK STANISLAV ing. CSc.,
DOBÁŠ IVAN ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Nenasycené polyesterové pryskyřice se zdokonaleným vytvrzováním

(57)

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou na bázi α, β -nenasycených dikarboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů, aromatických a/nebo alifatických a/nebo cykloalifatických mono a/nebo polykarboxylových kyselin a hydroxylových sloučenin s 1 až 4 hydroxylovými skupinami, případně rozpuštěné v nenasycených polymerace schopných monomerech. Tyto pryskyřice obsahují v molekule chemicky vázané struktury obecného vzorce I v takovém množství, aby obsah dusíku činil 0,001 až 5 % hmot. vztaženo na polyester. V obecném vzorci I představuje R_1 - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -, R_2 = R_1 alkyl, aryl a R_3 = H, alkyl, halogen, $-\text{N}(\text{R}_2)_2$ nebo $-\text{CH}_2$ - $-\text{pk} - \text{N}(\text{R}_2)_2$, kde pk = fenylen a skupina $-\text{N}(\text{R}_2)_2$ je v p-poloze.



(I)

Vynález se týká nenasyčených polyesterových pryskyřic polykondenzačního typu se zdokonaleným vytvrzováním. Tyto pryskyřice jsou na bázi α, β - nenasyčených dikarboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů, aromatických a/nebo alifatických a/nebo cykloalifatických mono- a/nebo polykarboxylových kyselin a hydroxylových sloučenin s 1 až 4 hydroxylovými skupinami, popřípadě rozpuštěné v nenasyčených polymerace schopných monomerech.

Terciární aminy jsou dobře známy jako katalyzátory rozpadu diacylperoxidů (USA pat.č. 2480 928) i jako ko-katalyzátory (ko-urychlovače) při rozpadu dalších typů peroxidů, které se rozpadají účinkem některých kovových sloučenin, například kobaltoktoátu (Mleziwa J. a kol.: Polyester, jejich výroba a zpracování, SNTL Praha, 1978). Mají proto velký technický význam při vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic v souvislosti s jejich zpracováním v oblasti sklolaminátů a obecně kompozitních materiálů. V technické praxi se běžně pro tyto účely používá N,N-di-methylanilin a s výhodou N,N-dimethyl-p-toluidin, jakožto katalyzátor podstatně účinnější. Tyto látky, ostatně jako všechny terciární aminy, však patří do skupiny látek toxicky nebezpečných a jedovatých. Proto manipulace s nimi musí být pod hygienickou kontrolou, což s sebou ve výrobě nese celou řadu organizačních opatření a komplikací, jako například zaškolení pracovníků pro práci s jedy, speciální způsob skladování těchto látek jako jedů, zvýšenou opatrnost při manipulaci atd.

Navíc tyto látky nemají možnost se chemicky do struktury vytvrzené pryskyřice zabudovat a mohou proto z vytvrzeného materiálu uvolňovat a činit tak konečný výrobek hygienicky závadným.

Odstranění uvedených problémů lze spatřit v začlenění dusíkového katalyzátoru do struktury polyesteru. Studium možnost chemického zabudování dusíkového katalyzátoru do struktury nenasyčeného polyesterové pryskyřice se ubírá třemi základními směry. První cestou je adice primárních, respektive sekundárních aminů na dvojnou vazbu nenasyčené polyesterové pryskyřice (Sung Ki Lee: J. Polymer Sci, Part C, 24, /1968/ 39). Tento způsob však s sebou nese řadu nevýhod. Adice alifatických aminů je sice rychlejší ve prospěch dvojně vazby v polymerním řetězci oproti dvojně vazbě α, β -nenasyčeného monomeru. Vzniklý terciární dusík s alkylovou strukturou však málokdy dosahuje účinnosti stávajícího N,N-dimethylanilinu. Aromatické aminy reagují velmi nesnadno, teprve za vyšších teplot a v přítomnosti katalyzátorů (Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band 11/1, Stiskstoffverbindungen II., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961; Odsu T., Toyoda N.: Makromol Chem. Rapid Commun. 2, 79, 1981; Narita T., Yamaguchi T.: Bull. Chem. Soc. Japan 46, 3825, 1973; Baeckvall J.E., Bjorkman E.E.: J. Org. Chem. 45, 2893, 1980; Fumitaka A., Hiroshi M.: J. Org. Chem. 45, 2359, 1980). Tak například adice N-fenylpiperazinu na dvojnou vazbu nenasyčené polyesterové pryskyřice trvá cca 16 až 24 h při dosažení 90 % konverze C=C vazeb (Tanzi M.C., Pornaro F., Miuccio A., Grassiil, Danusso F.: J. Appl. Pol. Sci. 31, 1083, 1986). Tento způsob zabudování dusíkového katalyzátoru do struktury UP pryskyřice nese s sebou nebezpečí vedlejší reakce - aminolýzy esterových vazeb. Vznik amidických skupin potom vede k nekontrolovatelnému snížení obsahu terciárního dusíku jako katalyzátoru i ke znehodnocení vlastní nenasyčené polyesterové pryskyřice.

Druhou cestou je použití monomerních látek s obsahem terciárního dusíku a z hlediska polyesterifikace i dalších reaktivních funkčních skupin. Je známo například použití aromatických monokarboxylových a dikarboxylových kyselin substituovaných skupinou -NRR' (Chem. Werke Witten: NSR pat. 1 196 868). Z hlediska vzniklého typu substituce aromatického jádra, a tím i výrazně nižšího katalytického účinku na proces vytvrzování se ukazuje zavádění terciárního dusíku do kyselé složky polyesteru jako méně vhodné. Nejúčinnějšími jsou totiž terciární aromatické aminy, substituované v poloze meta nebo para k aminovému dusíku, pro-

tože působí jako donory elektronů.

Nejdůležitější třetí cestou je z hlediska polyesterifikace i účinnosti katalyzátoru zavedení katalyzátoru zavedení reaktivních funkčních skupin do struktury primárních aminů za současného vzniku terciárního dusíku. Známým a využívaným katalyzátorem je N,N-bis(2-hydroxyalkyl)anilin, který lze reakcí s nasycenými nebo nenasycenými kyselinami převést na polyesterovou nebo s diisokyanáty na polyuretanovou pryskyřici a těmito produkty potom za přídavku diacylperoxidů vytvrzovat za studena nenasycenou polyesterovou pryskyřici (NSR pat. 4 1943 945, NSR pat.č. 1 643 927). Dále je známo, že N,N-bis(2-hydroxyalkyl)arylaminy reagují s dikarboxylovými kyselinami na polyester nebo s diisokyanáty na polyuretan a získané produkty lze potom používat jako urychlovače vytvrzovací reakce, které se přidávají k nenasycené polyesterové pryskyřici (NSR pat.č. 1 943 954, NSA pat. č. 1 643 972).

Známý je také postup přípravy N,N-bis(2-hydroxy-ethyl)anilinu adicí plynného oxiranu na anilin Jada S.S.: Ind. Eng. Chem. 22, 14-19, 1983; Pittman Jr Ch. V., Jada S.S.: Ind. Eng. Chem. 21, 281-284, č.2, 1982; Brit. pat.č. 871 410 - 1961; Li P.Z., Michajlova Z.V., Kaganova E.L.: Plast. massy 8, 3, 1963). Podle NSR pat.č. 919 431 lze do struktury nenasyceného polyesteru zabudovat terc. amin pomocí OH, NH₂ a COOH skupin, které jsou součástí terc. aminu. V neprospěch konečných vlastností pryskyřice s chemicky zabudovaným N,N-bis(2-hydroxyethyl)anilinem hovoří zejména skutečnost, že příprava urychlovačů na jeho bázi představuje komplikace při kontrolované adici plynného oxiranu na primární aromatický amin z hlediska 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.

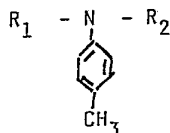
Podle NSR pat. č. 2 649 268 je pro aplikace na tmely vhodné z hlediska jejich zpracovatelnosti a brousitelnosti použít jako urychlovačů směsi: Polyesteru nebo polyuretanu se zabudovaným terciárním aminem, připraveným dle NSR pat. č. 1 943 954 a NSR pat. č. 1 643 972 a terc. aminového urychlovače podle NSR pat. č. 919 431. Problém barevné stability nevytvrzeného tmelu řeší terciární aminový urychlovač se zabudovaným halogenovým atomem v m- a p-poloze podle NSR pat. č. 3 136 292. Podle evropského pat. č. 84 784 (ekv. NSR pat. č. 3 302 090) se jako aminových urychlovačů, které lze přidávat k tvrditelným pryskyřicím na bázi akrylátů, methakrylátů a nenasycených pryskyřic, používá derivátů N,N-bis(2-hydroxyalkyl)arylamínů, které se připravují reakcí primárních arylaminů v prvním stupni s bisepoxydy a ve druhém s monoepoxydy.

Problematikou zabudování aminového urychlovače a s tím související jeho extrahovatelnosti ve vytvrzené kompozici řeší NSR pat. č. 3 345 102, podle kterého je v molekule terciárního aminu zabudována akrylová nebo methakrylová dvojná vazba, pomocí které se terciární amin do struktury pryskyřice chemicky zabuduje v průběhu vytvrzovacího procesu.

Základní charakteristikou výše zmíněných postupů je, že terciární amin jako katalyzátor nebo ko-katalyzátor vytvrzovací reakce s peroxidy je dávkován ve formě nízkomolekulárních nebo vysokomolekulárních sloučenin před vlastní vytvrzovací reakcí, což představuje pro zpracovatele navíc dávkování a manipulaci s materiálem s vysokou koncentrací toxických sloučenin. Navíc při tomto postupu se využívá katalytického efektu terciárního pouze při vlastní vytvrzovací reakci.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou nenasycené polyesterové pryskyřice polykondenzačního typu se zlepšeným vytvrzováním na bázi α, β - nenasycených dikarboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů aromatických a/nebo alifatických

kých mono- a/nebo polykarboxylových kyselin a hydroxylových sloučenin s 1 až 4 hydroxylovými skupinami, popřípadě rozpuštěné v nenasycených polymerace schopných monomerech. Podstata uvedeného vynálezu spočívá v tom, že nenasycené polyesterové pryskyřice obsahují v molekule chemicky vázané struktury



kde R_1 znamená $-\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$,

R_2 znamená R_1 , alkyl, aryl a

R_3 znamená H, alkyl, halogen, $-\text{N}(R_2)_2$ nebo $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(R_2)_2$,

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

Výhody předloženého vynálezu spočívají v tom, že lze zkrátit dobu polykondenzace a dosáhnout tak energetických úspor, lze snížit teplotu polykondenzace a dosáhnout šetrnějších podmínek, které umožňují použití tepelně méně odolných složek, přičemž lze při syntéze využít běžně používaného, neupraveného výrobního zařízení. Nenasycená polyesterová pryskyřice po skončené syntéze obsahuje chemicky zabudovaný terciární amin, což přináší výhody ve sníženém počtu navažovaných nebo odměřovaných složek a vyloučení manipulace s koncentrovanými toxickými aminy před vytvrzovacím procesem. Po vytvrzení nenasycené polyesterové pryskyřice je toxická aminová struktura zabudována chemicky a nelze ji extrahovat, což má význam v potravinářských a medicínských aplikacích. Vytvrzené pryskyřice se zabudovaným terciárním dusíkem vykazují některé zlepšené vlastnosti: Vyšší hodnotu skelného přechodu a s tím související vyšší hustoty sítě vytvrzeného materiálu, zlepšení mechanických, termomechanických a viskoelastických vlastností.

Terciární amin je v průběhu syntézy do struktury nenasycené polyesterové pryskyřice chemicky zabudován. Toho se dosahuje tím, že epoxidové sloučeniny, nebo jejich deriváty obsahující terciární amin jsou součástí násady nebo se přidávají na počátku polykondenzační reakce. Zabudování těchto sloučenin do struktury pryskyřice se děje v podstatě dvěma způsoby. První způsob je založen na polyadiční reakci epoxidových sloučenin obsahujících epoxidový kruh. Při této reakci dochází k otevření epoxidového kruhu reakcí s volnými karboxylovými skupinami přítomných kyselin, a tím k zabudování terciárního aminu do řetězce polyesterové pryskyřice. Druhý způsob je založen na polykondenzační reakci sekundární hydroxylové skupiny, vznikající po otevření epoxidového cyklu buď přímo v reakční směsi, nebo kterou již obsahuje dávkovaný terciární amin.

Obě reakce jsou s výhodou katalyzovány přítomnou strukturou terciárního aminu. Z hlediska typu funkčnosti, způsobu dávkování a chemického zabudování do struktury pryskyřice lze definované katalyzátory rozdělit do několika základních skupin. Jsou to katalyzátory halogenhydrinového, alkoxyhydrinového, aryloxyhydrinového nebo Δ -glykolového typu s obsahem terciárního dusíku, s výhodou aduktu epihalogenhydrinu, styrenoxidu, glycidolu a

jiných s anilínem, p-toluidinem, p-fenylendiamínem, diaminodifenylmetanem a podobně. Tyto katalyzátory se chemicky zabudovávají reakcí s α , β - nenasycenou dikarboxylovou kyselinou nebo lépe s jejím anhydridem v průběhu syntézy nenasycené polyesterové pryskyřice. Dále jsou to katalyzátory na bázi následných reakčních produktů látek výše definovaných a α , β - nenasycených mono- a/nebo dikarboxylových kyselin, popřípadě jejich substitučních derivátů. Také se mohou používat katalyzátory původně glycidylového typu s obsahem terciárního dusíku, zejména diglycidylanilin, diglycidyl-p-toluidin, tetraglycidyldiaminodifenylmetan, do kterých jsou reakcí s α , β - nenasycenými mono- a/nebo dikarboxylovými kyselinami zavedeny polymerace schopné funkční skupiny. Dále katalyzátory glycidylového typu s obsahem terciárního dusíku, které se do struktury pryskyřice chemicky zabudovávají reakcí s α , β - nenasycenými dikarboxylovými kyselinami nebo jejich, při syntéze vznikajícími substitučními deriváty. Svoji přítomností potom podmiňují také kopolymerizovatelnost s monomery.

Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

P ř í k l a d 1

K násadě 10 730 kg sestávající z ftalanhydridu, maleinanhydridu, ethylenglykolu a methylcyklohexanolu se při normální teplotě přidá 115 kg N,N-bis(2-hydroxy-3-chlorpropyl)-p-toluidinu. Reakční směs se vyhřeje na 200 °C a za oddestilování vody se vyhřívá přibližně 4 hodiny do poklesu čísla kyselosti na cca 30 mg KOH.g⁻¹. Teplota se potom sníží na 150 °C, přidá se inhibitor a při 115 °C se přidá 4 600 kg styrenu. Po 15ti minutové homogenizaci za současného chlazení se polyesterová pryskyřice zfiltruje a ochladí na normální teplotu. Připravená pryskyřice má viskozitu 850 mPa.s/25 °C, číslo kyselosti cca 25 mg KOH.g⁻¹, barvu mg I-3, sušinu 66,5 %, ředitelnost styrenem 36 %. Obsah dusíku činí 0,05 % hmot., vztaženo na polyester. Pryskyřici lze vytvrzovat organickými peroxidy při normální teplotě. Příkladně při přidání cyklohexanonperoxidu v množství 3 ml na 100 g pryskyřice a urychlovače oktátu kobaltnatého v množství 0,1/100 g pryskyřice, probíhá její vytvrzování podle ČSN 64 03 45 následujícím způsobem:

želatinační doba	10 minut
vytvrzovací doba	15 minut
max. teplota	155 °C

Pryskyřice se používá pro přípravu skelných laminátů, například ručním kladením.

Zcela obdobně připravená pryskyřice bez zabudovaného terciárního aminu vykazuje:

želatinační dobu	35 minut
vytvrzovací dobu	45 minut
max. teplotu	125 minut

P ř í k l a d 2

K 10 000 kg reakční směsi sestávající z tetrahydroftalanhydridu, maleinanhydridu a 1,2-propylenglykolu se za normální teploty přidá 7,5 kg diglycidylanilinu. Reakční směs se vyhřeje na 180 °C a za oddestilování reakční vody se vyhřívá přibližně 6 hodin do poklesu čísla kyselosti na cca 25 mg KOH.g⁻¹. Teplota se potom sníží na 140 °C, přidá se hydrochinon a při 115 °C se nenasycený polyester naředí styrenem na 65% roztok. Nenasycená polyesterová pryskyřice má číslo kyselosti 16 mg KOH.g⁻¹, viskozitu 400 mPa.s/25 °C, barvu mg I 1-2, sušinu 64,2 % a index lomu 1,5280. Obsah dusíku činí 0,005 % hmot. vztaženo na polyester. Pryskyřici lze vytvrzovat methylethy ketonperoxidem za přídavku Co-ok-toátu při

teplotách 20 až 30 °C, přičemž ekvivalentní pryskyřice připravovaná z násady bez diglycidylaninu dosáhne za stejných podmínek přípravy čísla kyselosti 25 mg KOH.g⁻¹ již za 4 hodiny 20 minut. Vytvrzovací proces při stejném iniciačním systému a za stejných podmínek se zkracuje na cca 40 % původní doby.

Pryskyřice se používá pro výrobu skelných laminátů, určených pro světlopropustnou střešní krytinu. Vysoký stupeň konverze fumarátových a styrenových dvojných vazeb zaručuje dlouhou životnost výrobku v extrémních podmínkách slunečního záření a povětrnostních vlivů.

P ř í k l a d 3

K násadě 10 500 kg sestávající z 1,2-propylenglykolu, maleinanhydridu a ftalanhydridu se přidá 0,5 % N,N-bis(2-hydroxy-3-chlorpropyl)anilinu, reakční směs se za přívodu inertního plynu zahřeje na 200 °C a za oddestilování reakční vody se přeesterifikuje do dosažení čísla kyselosti pod 20 mg KOH.g⁻¹. Teplota reakční směsi se sníží na 150 °C, přidá se inhibitor 2-methylhydrochinon a při teplotě 100 °C se polyester naředí styrenem na 60% roztok. Nenasycená polyesterová pryskyřice má číslo kyselosti 17 mg KOH.g⁻¹ a viskozitu 387 mPa.s. Obsah dusíku činí 0,025 % hmot., vztaženo na polyester. Pryskyřice se vytvrzuje přidávkem 3 % hmot. dibenzoylperoxidu jako pasty v dibutylftalátu. Želatinační doba nainiciované směsi při 23 °C činí 27 minut. Pryskyřice je vhodná pro výrobu laminátů metodou strojního stříkání.

P ř í k l a d 4

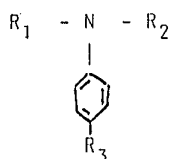
K násadě 9 500 kg, sestávající z 1,2-propylenglykolu, ethylenglykolu, maleinanhydridu a kyseliny izoftalové se přidá 140 kg N,N,N',N'-tetra/2-hydroxy-3-(2-methylpropenoáto)propyl/-p-fenylendiaminu. Reakční směs se zahřeje na 195 °C a za oddestilování reakční vody se přeesterifikace vede až do dosažení čísla kyselosti pod 20 mg KOH.g⁻¹. K reakční směsi se přidá 105 kg N,N-bis-(2-hydroxy-3-fenoxypropyl)-p-chloranilinu, nechá se 2 hodiny při teplotě 195 °C zreagovat směs se ochladí na 140 °C, stabilizuje se přidávkem 0,04 % hmot. hydrochinonu a při teplotě 110 °C se naředí styrenem na 67% roztok. Pryskyřice se vytvrzuje přidávkem 2,5 % hmot. dibenzoylperoxidové pasty v dibutylftalátu. Želatinační doba nainiciované směsi je při teplotě 15 °C 17 minut. Pryskyřice po přidávku kysličníku křemičitého je vhodná pro gel-coatové vrstvy laminátu. Obsah dusíku činí 0,095 % hmot.

P ř í k l a d 5

K 319,5 kg maleinanhydridu se přidá 5,2 kg N,N-bis(2-hydroxy 3-chlorpropyl)anilinu a při 60 °C se intenzivně míchá po dobu 30 minut. Potom se přidá 248 kg 1,2-propylenglykolu a 482,6 kg ftalanhydridu. Reakční směs se zahřeje na 200 °C a za oddestilování reakční vody se esterifikuje, přičemž číslo kyselosti 19,3 mg KOH.g⁻¹ a viskozity 850 mPa.s se dosáhne po 5 h a 10 minutách od přidání 1,2-propylenglykolu a ftalanhydridu. Doba esterifikační fáze při ekvivalentních podmínkách syntézy a k dosažení stejného čísla kyselosti bez terciárního aminu byla 6 h a 20 minut. Želatinační doba při obsahu dusíku 0,025 %, vztaženo na polyester, činila za přidávku 3 % hmot. benzoylperoxidu jako pasty v dibutylftalátu při 20 °C 25 minut.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Nenasycené polyesterové pryskyřice polykondenzačního typu se zdokonaleným vytvrzováním na bázi α, β -nenasycených dikarboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů, aromatických a/nebo alifatických a/nebo cykloalifatických mono- a/nebo polykarboxylových kyselin a hydroxylových sloučenin s 1 až 4 hydroxylovými skupinami, popřípadě rozpuštěné v nenasyce-
ných, polymerace schopných monomerech, vyznačující se tím, že obsahují v molekule chemicky vázané struktury



kde R_1 znamená $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$,

R_2 znamená R_1 , alkyl, aryl, a

R_3 znamená H, alkyl, halogen, $-\text{N}(\text{R}_2)_2$ nebo $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{R}_2)_2$,

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