



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 147

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 03 83
(21) PV 1461-83

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/22

(40) Zveřejněno 15 02 84
(45) Vydáno 01 06 86

(75)
Autor vynálezu

VANĚK PAVEL ing.,
SVOBODA PAVEL ing.,
DOUBRAVSKÁ DAGMAR ing.,
FRYŠTACKÁ LUDMILA, GOTTWALDOV

(54)

Způsob výroby polymerních materiálů s
hydroxyesterovými vazbami, zejména
technické pryže

Účelem vynálezu je zlepšení technologie výroby polymerních materiálů s hydroxyesterovými vazbami, zejména výroby technické pryže nebo flexibilizovaných epoxidových pryskyřic. Zlepšení spočívá ve zkrácení doby potřebné k síťování a snížení teploty síťování. K reakční směsi, tvořené organickými karboxylovými sloučeninami, především karboxyly, končenými telechelickými polymery, a epoxidy, se přidá katalytická kombinace, sestávající z vícejaderných chromitých komplexů organických monokarboxylových kyselin alifatických s počtem c-atomů 4 nebo aromatických a z organických elektrondonorových sloučenin, zejména terciárních aminů, v hmotnostním poměru obou složek 5 : 95 až 60 : 40. Tato katalytická kombinace se přidává v množství 0,2 až 6 hmotnostních dílů na 100 dílů reakční směsi. Po homogenizaci se materiál síťuje ve tvaru budoucího výrobku při teplotě 100 až 160 °C. Jako elektrondonorovou sloučeninu lze s výhodou použít kapalinu dobře mísitelnou s chromitým komplexem, například chinolín.

Vynález řeší způsob výroby polymerních materiálů s hydroxyesterovými vazbami, zejména technické pryže nebo flexibilizovaných epoxidových pryskyřic, z organických karboxylových sloučenin, především pak z telechelických polymerů končených karboxylovými funkčními skupinami.

Technika zpracování karboxylem končených telechelických polymerů, mezi nimiž zaujímají dominantní postavení kapalně kaučuky, není v současné době dostatečně zpracována. Perspektivními se vzhledem ke specifickým fyzikálním a chemickým vlastnostem těchto materiálů jeví zpracovatelské procesy známé jako Liquid Injection Moulding - LIM a Reaction Injection Moulding - RIM. Efektivnímu využití těchto investičně náročných technologií brání poměrně dlouhé doby reakce karboxylových funkčních skupin se síťovacími a modifikačními polyepoxidovými složkami.

Zkrácení vulkanizačních časů se obvykle dosahuje použitím basických katalyzátorů, zpravidla terciárních aminů. Při basické katalýze mnohdy nedostačuje urychlení reakce karboxylových funkčních skupin s epoxidovými - tvorba substituovaných hydroxyesterů, navíc dochází k souběžnému urychlení nežádoucích vedlejších étherifikačních reakcí.

Současného zvýšení katalytického účinku a selektivity reakce lze dosáhnout použitím katalyzátorů na bázi trojmocného chromu. Komerčně dostupný je jeho organický komplex (AMC-2), jehož katalytickou aktivitu lze v případě potřeby blokovat pomocí elektrondonorových činidel, jako jsou alkoholy, aminy, amidy. Po odstranění těchto činidel - například odpařením u nátěrových aplikací - se účinnost katalyzátoru obnovuje.

Jinými známými katalyzátory jsou vícejaderné chromité komplexy substituované kyseliny salicylové. Jejich katalytická aktivita je poměrně vysoká, avšak jejich příprava dle AO 194 148 je relativně drahá a náročná a při reakci vykazují určitou indukční periodu.

Ke katalýze karboxylových sloučenin s epoxidovými lze rovněž použít organických chromitých komplexů připravených tavením chromitých solí s organickými kyselinami. Katalytická aktivita těchto komplexů však je v polárním prostředí značně snížena. Při použití v nepolárním prostředí je zase nevýhodou skutečnost, že komplex v práškovité konzistenci má jen omezenou rozpustnost v tomto médiu, a tím se katalytická aktivita opět snižuje.

Uvedené nedostatky známých způsobů katalýzy reakce karboxylových sloučenin s epoxidy odstraňuje způsob výroby polymerních materiálů s hydroxyesterovými vazbami, zejména technické pryže nebo flexibilizovaných epoxidových pryskyřic podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že ke směsi karboxylových sloučenin s epoxidovými se přidá katalytická kombinace, sestávající z vícejaderných chromitých komplexů organických monokarboxylových kyselin alifatických s počtem C-atomů v řetězci ≥ 4 nebo aromatických a z organických elektrondonorových sloučenin, zejména terciárních aminů, v hmotnostním poměru obou složek 5:95 až 60:40 a dávkovaná v množství 0,2 až 6 hmotnostních dílů na 100 dílů reakční směsi, načež se homogenizovaný materiál síťuje ve tvaru výrobku při teplotě 100 až 160 °C.

Touto cestou lze získat z připravené směsi karboxylem terminovaného telechelického polymeru nebo oligomeru a polyepoxidové sloučeniny výrobky z technické pryže během 0,5 až 10 minut při teplotě 150 °C. Použitá katalýza přitom výrazně preferuje tvorbu hydroxyesterových vazeb před jinými, zpravidla nežádoucími reakcemi epoxidů.

Jako činidlo, schopné urychlit reakci katalyzovanou chromitými komplexy, lze použít např. trietyléndiamin, s výhodou však chinolín, sloužící současně jako rozpouštědlo chromitého katalyzátoru; ten je totiž v nepolárním prostředí špatně rozpustný.

Jednotlivé komponenty lze do směsi zamíchávat postupně nebo současně. Druhá z uvedených variant je výhodnější zvláště tehdy, tvoří-li složky kapalnou směs.

Pro výrobu monolitní technické pryže je nutno použít do katalyzující směsi takové elektrondonorové látky, jejichž bod varu přesahuje zvolenou teplotu síťování. Podmínka neplatí při výrobě porézních materiálů. Způsob je vhodný i pro roztokové aplikace.

Výhody způsobu zpracování podle vynálezu dokládají následující příklady.

Nejdříve byla v roztokovém uspořádání orientačně sledována účinnost katalytické kombinace podle vynálezu při katalýze reakce epoxidových pryskyřic s nízkomolekulárními karboxylovými kyselinami.

Byl připraven roztok obsahující 12,4 g epoxidové pryskyřice a 17,9 g ekvimolární dávku kyseliny olejové v 68 ml toluenu. Roztok byl nepřetržitě míchán a temperován parami vroucího tetrachlormetanu na teplotu 76,5 °C. Časový úbytek karboxylových a epoxidových skupin byl stanoven titračně a průběh byl aproximován rovnicí reakční kinetiky 2. řádu. Ke katalýze byl použit chromitý komplex kyseliny máselné a jako elektrondonor trietyléndiamin. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka I

příklad č.	množství chromité složky [g]	množství elektrondonoru [g]	rychlostní konstanta K_2 [ml.mol. ⁻¹ min ⁻¹]
1	1	0	5,03
2	1	1	23,7

Dále byla podrobně sledována účinnost katalytické kombinace podle vynálezu při katalýze epoxidových pryskyřic s karboxylem končenými telechelickými polymery.

Byla připravena směs sestávající z 1 kg radikálového karboxyly terminovaného kapalného kopolymeru butadienu s akrylonitrilem - číselný střed molekulové hmotnosti $\bar{M}_n = 2934$ g/mol, obsah karboxylových skupin $c_{\text{COOH}} = 6,56 \cdot 10^{-4}$ mol COOH/g, střední číselná funkčnost $\bar{F}_n = 1,925$ - a 0,136 kg aromatické epoxidové pryskyřice - $\bar{M}_n = 481,5$ g/mol; $c_{\text{epoxy}} = 6,044 \cdot 10^{-3}$ mol epoxy/g; $\bar{F}_n = 2,91$. Ke katalýze byl použit chinolínový roztok vícejaderného chromitého komplexu kyseliny máselné, v němž chinolín je současně médiem i elektrondonorem. Tento roztok byl označen jako roztok A. Srovnávací pokusy byly provedeny s roztokem téhož chromitého komplexu v dioktylfthalátu, kde dioktylfthalát je pouze médiem k usnadnění dispergace chromitého katalyzátoru. Srovnávací roztok byl označen jako roztok B.

Katalyzovaná směs byla ihned síťována v měrné komoře vulkametru. Experimentálně zjištěná vulkametrická křivka byla matematicky modelována kinetickou rovnicí 1. řádu se zpožděním (indukční periodou). Korelační analýzou byly vyhodnoceny následující charakteristiky:

- indukční perioda t_0 [min]
- rychlostní konstanta 1. řádu k_1 [min⁻¹]
- čas 95 %ní změny modulu t_{95} [min.]

Pomocí těchto charakteristik byly hodnoceny katalytické účinky jednotlivých směsí. Bylo provedeno:

- srovnání účinků katalytické kombinace podle vynálezu s dosud nejúčinnější katalýzou samotným Cr komplexem rozpuštěným v inaktivním solventu
- hodnocení poměru obou složek kombinace vzhledem k požadovanému účinku
- stanovení vhodného rozmezí reakčních teplot.

Stanovené charakteristiky, získané v závislosti na jednotlivých parametrech, shrnují následující tabulky II a^v IV.

Tabulka II - srovnání katalytického účinku roztoků A a B při vulkanizační teplotě 140 °C, kde A - katalytická kombinace dle vynálezu, B - roztok chromitého katalyzátoru v DOP a podíl chromitého kat. v A i B činí 33 hmotnostních %

příkl. č.	obsah roztoku A-B [hm.d.]	indukční perioda t_0 [min]		rychlostní konstanta k_1 [min ⁻¹]		čas 95 %ní změny modulu t_{95} [min]	
		A	B	A	B	A	B
3	2	1,16	1,48	0,922	0,393	4,41	9,10
4	6	0,53	0,48	2,410	1,456	1,77	2,54
5	0,6	3,30	3,72	0,437	0,239	10,15	16,24
6	0,2	9,81	13,67	0,149	0,051	30,0	72,2

Tabulka III - vliv složení katalytické kombinace na účinnost katalýzy při celkovém obsahu 2 hm.d./100 d. směsi a vulkanizační teplotě 140 °C

příkl. č.	obsah chromitého katalyzátoru [%]	indukční perioda t_0 [min]	rychlostní konstanta k_1 [min ⁻¹]	čas 95 %ní změny modulu t_{95} [min]
7	60	1,36	0,579	6,53
8	5	5,77	0,163	24,2

Tabulka IV - závislost katalýzy na teplotě při celkovém obsahu 2 hm.d./100 d. směsi a podílu chromité složky 33 hm. %

příkl. č.	vulkanizační teplota [°C]	indukční perioda t_0 [min]	rychlostní konstanta k_1 [min ⁻¹]	čas 95 %ní změny modulu t_{95} [min]
9	100	3,63	0,591	62,10
3 x/	140	1,16	0,922	4,41
10	160	0,76	1,231	3,21

x/ Pozn.: Použito odpovídajících hodnot z příkladu 3.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 147

1. Způsob výroby polymerních materiálů s hydroxyesterovými vazbami, zejména technické pryže nebo flexibilizovaných epoxidových pryskyřic, z organických karboxylových sloučenin, především pak z telechelických polymerů končených karboxylovými funkčními skupinami, vyznačený tím, že ke směsi takových karboxylových sloučenin s epoxidovými se přidá katalytická kombinace, sestávající z vícejaderných chromitých komplexů organických monokarboxylových kyselin alifatických s počtem uhlíkových atomů v řetězci ≥ 4 , zejména kyseliny máselné, isomáselné, olejové, nebo aromatických, zejména kyseliny diisopropylsalicylové, a z organických elektrondonorových sloučenin, jako jsou aminy, zejména terciární, v hmotnostním poměru obou složek 5:95 až 60:40 a dávkovaná v množství 0,2 až 6 hmotnostních dílů na 100 dílů reakční směsi, načež se výsledná směs po homogenizaci a tváření síťuje při teplotě 100 až 160 °C.
2. Způsob výroby technické pryže podle bodu 1, vyznačený tím, že organickou elektrondonorovou sloučeninou je kapalina dobře mísitelná s chromitým komplexem, s výhodou chinolín.