



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211081

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 05 06 80
(21) (PV 3964-80)

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/14
C 08 L 67/06

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

VOTÁPEK VÁCLAV, ÚSTÍ NAD LABEM, DUBEN BEDŘICH ing., TEPLICE, PRACHAŘ
OTAKAR RNDr., LITOMĚŘICE, HETTO PETR ing., ÚSTÍ NAD LABEM, JOURA VÁCLAV
TEPLICE, ČERNÝ LADISLAV, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Přípravky pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic a laků

1

Předmětem vynálezu jsou přípravky pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic, tmelů a laků, vyznačující se kapalnou konzistencí i za nízkých teplot, vysokou a dlouhodobou stabilitou za normální i zvýšené teploty, nízkým obsahem zvláčňovačů, vysokou reaktivností v kombinaci s urychlovači rozpadu, tvorbou vysoce kvalitního povrchu lakového filmu a homogenním vytvrzením polyesterové pryskyřice nebo tmelu v bloku v kombinaci s urychlovači rozpadu za normální i zvýšené teploty.

V současné době je pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic a laků známa celá řada přípravků v kapalně, práškové nebo pastovité formě.

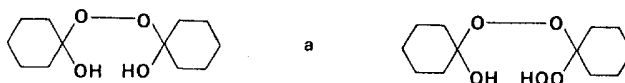
Kapalné přípravky jsou na bázi methylcyklohexanonperoxidů, cyklohexanonperoxidů, methylethylketonperoxidů nebo jejich směsí v širokém rozsahu poměru jednotlivých složek rozpuštěných v esterech anorganických nebo organických kyselin a nižších alkoholů, jako např. triethylfosfát, dibutylftalát, ethylacetát aj., popřípadě v alifatických jedno- nebo vícesytných alkoholech nebo v alicyklických alkoholech jako např. ethylalkohol, propylalkohol, 2-ethylhexanol, ethylenglykol, cyklohexanol, methylcyklohexanol aj., z nichž některé jsou stabilizovány dusíkatými bázemi typu pyridinu, piperazinu, alkanolaminů, alkylaminů aj. Tyto přípravky obsahují zpravidla 50 % a více zvláčňujících esterů a vzhledem k jejich vysokému obsahu mají omezené použití.

Pro vytvrzování nenasyčených polyesterových laků jsou přípravky na bázi methylcyklohexanonperoxidů, methylethylketonperoxidů nebo jejich směsí nevhodné, protože nátěrový film vytvrzují nedokonale a nerovnoměrně, vsazení parafinické vrstvy je zcela nepravidelné, někde chybí vůbec, brousitelnost filmu je ztížena nebo znemožněna jeho nedokonalým vytvrzením, což má za následek nízký lesk, nižší tvrdost filmu nebo i jeho následné popraskání.

Při zpracování nenasyčených polyesterových pryskyřic v bloku nebo laminováním za použití uvedených přípravků dochází v důsledku rychlého snižování jejich aktivity k neúměrnému prodlužování vytvrzovací doby a tím ke snižování výrobních kapacit, popř. k zvyšování jejich spotřeby nebo spotřeby urychlovačů rozpadu. Nedokonalé a pomalé vytvrzování bloku má za následek vytékání polyesteru z formy, lepivost povrchu bloku, nemožnost jeho oddělení od formy a při zpracování desek větších plošných rozměrů jejich deformaci v licích formách. Velký obsah zvláčňovačel typu uvedených esterů nepříznivě ovlivňuje mechanické vlastnosti laminátů i polyesterových bloků.

Práškové nebo pastovité přípravky pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic jsou na bázi pevného cyklohexanonperoxidu flegmatizovaného vodou, práškovým uhličitánem vápenatým nebo dibutylftalátem aj. Tyto formy přípravků jsou pro aplikaci nejméně vhodné, protože je s nimi obtížná manipulace, proces nelze automatizovat, velmi špatně se rozpouštějí v pryskyřici a nutný vysoký obsah flegmatizujících látek má nepříznivý vliv na tvorbu vysoce kvalitního povrchu lakového filmu a mechanické vlastnosti bloků.

Vady a nedostatky výše uvedených přípravků odstraňují přípravky pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic, tmelů a laků na bázi cyklohexanonperoxidů obecných vzorců



podle vynálezu, které obsahují

0,5 až 3 % hmotnostní peroxidu vodíku,

3 až 10 % hmotnostních vody a

3 až 25 % hmotnostních jednosytných a/nebo vícesytných alkoholů s 2 až 8 atomy uhlíku.

Přípravky podle vynálezu mohou dále obsahovat

5 až 35 % hmotnostních ve vodě nerozpustných zvláčňovačel ze skupiny alkylftalátů s alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo cyklohexanonu a/nebo

0,01 až 1 % hmotnostní dusíkatých bazických sloučenin.

V přípravcích podle vynálezu lze rovněž nahradit až 12 % hmotnostních alkoholů alkylestery kyseliny octové s alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku.

Přípravky pro vytvrzování podle vynálezu, s obsahem aktivního kyslíku 4 až 8,5 % hmotnostních, jsou tekuté, až do teplot -30°C . Zvyšováním obsahu peroxidu vodíku z 0,5 do 3 % hmotnostních ve vytvrzovacích přípravcích uvedeného složení se významně snižuje jejich bod tuhnutí a zvyšuje se jejich stabilita při zvýšených teplotách 35 až 45 $^{\circ}\text{C}$. Přípravky podle vynálezu jsou kapalně konzistence i bez použití jakéhokoli množství zvláčňovačel, což má zásadní význam při jejich aplikaci, neboť jsou velmi dobře mísitelné s pryskyřicí, kvalitně vytvrzují a proces lze výhodně mechanizovat a automatizovat. Kapalně konzistence, dosažená definovaným složením, je tedy novým překvapujícím účinkem přípravků podle vynálezu.

Kapalně přípravky podle vynálezu, obsahující jako základní kombinaci směs příslušných ketonperoxidů, peroxidu vodíku, vody a jednosytných nebo vícesytných alkoholů, se vyznačují zvýšenou aktivitou (snižováním doby želatinace) a dlouhodobou stabilitou, což je příznivé pro jejich aplikaci i skladovatelnost. Výsledné složení přípravků podle vynálezu lze dosáhnout již v průběhu reakce např. tak, že se peroxidace nenechá proběhnout do konce nebo se výsledného složení dosáhne přidáním vodného roztoku peroxidu vodíku, výhodně v kombinaci s jedno- nebo vícesytnými alkoholy, do hotového výrobku. Je rovněž výhodně přidávat další množství vodného roztoku peroxidu vodíku, v rozmezí podle vynálezu, pro zvýšení aktivity k právě vyrobenému přípravku; lze však, k dosažení požadovaného účinku přidat vodný roztok peroxidu vodíku, popřípadě v kombinaci s alkoholy, také během skladování nebo i těsně před aplikací.

Vytvrzovací přípravky podle vynálezu obsahují méně než 35 % hmotnostních zvláčňovačů s vodou nemísitelných, proto se mohou použít všude tam, kde se dosud používaly přípravky ve formě prášků nebo past, ale i roztoků. Při vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic, tmelů a laků s nízkým obsahem zvláčňovačů se dosáhne vysoké tvrdosti a lesku povrchu nátěrového filmu nebo bloků.

Vodný roztok peroxidu vodíku, který má významný vliv na kapalnou konzistenci cyklohexanonperoxidu, působí zároveň jako flegmatizátor vytvrzovacích přípravků podle vynálezu, které nejsou citlivé vůči mechanickým ani tepelným podnětům.

P ř í k l a d 1

Směs 400 g cyklohexanonu a 250 g dibutylftalátu byla peroxidována 400 g peroxidu vodíku o koncentraci 35 % hmot., okyseleného 0,5 g koncentrované kyseliny sírové, při teplotě 40 °C. Po ukončení peroxidace a odpuštění reakční vody byl roztok cyklohexanonperoxidů stabilizován přidávkem 0,8 g roztoku amoniaku o koncentraci 25 % hmot. a zředěn 150 g ethylalkoholu a 50 g 35 % hmot. peroxidu vodíku. Bylo získáno 960 g roztoku přípravku, který obsahoval 5,3 % hmot. aktivního kyslíku.

P ř í k l a d 2

Lakařské hodnocení přípravku obsahujícího 45 % hmot. cyklohexanonperoxidů, 15 % hmot. dibutylftalátu, 12 % hmot. ethylacetátu, 13 % hmot. ethylalkoholu, 4 % hmot. vody, 2 % hmot. peroxidu vodíku, 9 % hmot. cyklohexanonu a 0,01 % hmot. amoniaku bylo provedeno na modelovém laku, který byl připraven smísením složek A a B v poměru 1:1 dílů objemových, přičemž složka A byla získána smísením 83,4 % hmot. směsi dvou 70% roztoků nenasycených polyesterových pryskyřic ve styrenu v poměru 1:1 dílů hmotnostních (jedna nenasycená polyesterová pryskyřice byla připravena z 2,5 hmot. dílů ethylenglykolu, 3,5 hmot. dílů ftalanhydridu, 1,5 hmot. dílů maleinanhydridu a 0,08 hmot. dílů methylcyklohexanonu a druhá nenasycená polyesterová pryskyřice z 3,3 hmot. dílů ethylenglykolu, 2 hmot. dílů ftalanhydridu a 2,5 hmot. dílů maleinanhydridu), 12,1 % hmot. styrenu, 1,7 % hmot. 5% roztoku parafinu s teplotou měknutí 52 až 54 °C ve styrenu, 0,8 % hmot. 1% roztoku hydrochinonu v ethylacetátu a 2 % hmot. urychlovače s 2 % hmot. kobaltu a složka B byla získána smísením 9 objemových dílů připravených z 85,3 % hmot. směsi dvou 70% roztoků uvedených nenasycených polyesterových pryskyřic v poměru 1:1 dílů hmotnostních, 12,2 % hmot. styrenu, 1,7 % hmot. 5% roztoku parafinu s teplotou měknutí 52 až 54 °C ve styrenu a 0,8 % hmot. 1% roztoku hydrochinonu v ethylacetátu a 1 objemového dílu výše uvedeného přípravku.

Směs složek A a B byla nanášena při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 60 % tyčovým nanášecím pravitkem na sklo a pak byl vyhodnocován nátěrový film. K vytvrzování nenasyceného polyesterového laku bylo použito čerstvě vyrobeného přípravku. Byly zjištěny tyto hodnoty: doba želatinace nátěrového filmu 835 sekund, doba nemazatelosti parafinické vrstvy 60 minut, tloušťka nátěrového filmu 280 μm. Kvalita parafinické vrstvy: vysazení parafinu bylo velmi jemné a pravidelné, povrch byl celistvý bez lesklých míst, na omak suchý. Při broušení nátěrového filmu vznikala pouze jemný a suchý prach, nedocházelo k zanášení brusného papíru.

Po pěti měsících skladování uvedeného přípravku výše popsaného složení při teplotě 25 až 30 °C bylo provedeno lakařské hodnocení za použití stejného modelového laku a byly získány tyto hodnoty: doba želatinace nátěrového filmu 910 sekund, doba nemazatelosti parafinické vrstvy 60 minut, tloušťka nátěrového filmu 300 μm. Kvalita parafinické vrstvy se nezměnila, parafin byl jemně a pravidelně rozptýlen, povrch filmu byl celistvý bez lesklých míst, vrstva byla na omak hladká. Při broušení vznikala jemný prach, který neulpíval na brusném papíře.

P ř í k l a d 3

1,2 ml čerstvě vyrobeného přípravku obsahujícího 45 % hmot. cyklohexanonperoxidů, 15 % hmot. dibutylftalátu, 12 % hmot. ethylacetátu, 13 % hmot. ethylalkoholu, 4 % hmot. vody, 2 % hmot. peroxidu vodíku, 9 % hmot. cyklohexanonu a 0,01 % hmot. amoniaku a majícího obsah aktivního kyslíku, 5,3 % hmot. bylo smíšeno při teplotě 25 °C s 50 g nenasycené polyesterové pryskyřice obsahující 30 % hmot. styrenu a 70 % hmotnostních látky připravené z 2,5 hmot. dílů ethylenglykolu, 3 hmot. dílů ftalanhydridu, 2 hmot. dílů maleinanhydridu a 0,02 hmot. dílů cyklohexanolu. K této směsi bylo za míchání přidáno 0,4 ml urychlovače rozpadu s obsahem 4 % hmot. kobaltu. Doba želatínace, měřená od smíšení směsi nenasycené polyesterové pryskyřice a přípravku s urychlovačem, byla 430 sekund, vytvrzovací doba byla naměřena 980 sekund a maximální teplota 155 °C.

1,2 ml výše uvedeného přípravku bylo po 4 měsících skladování při teplotě 25 až 30 °C, kdy měl přípravek obsah aktivního kyslíku 5,1 % hmot. smíšeno s 50 g nenasycené polyesterové pryskyřice výše uvedeného složení a k této směsi bylo při 25 °C přidáno za míchání 0,4 ml urychlovače rozpadu s obsahem 4 % hmot. kobaltu. Od smíšení komponent bylo měřeno: doba želatínace 480 sekund, doba vytvrzování 1 010 sekund, maximální teplota 148 °C. Vzorek polyesterové pryskyřice po vytvrzení byl na omak suchý, nelepivý, lešklého povrchu, čirý a průsvitný. Přípravek pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic uvedeného složení zachoval i po dlouhém skladování po 4 měsíce při teplotě 25 až 30 °C původní vlastnosti.

P ř í k l a d 4

100 g čerstvě vyrobeného přípravku majícího složení jako v příkladě 3 bylo vystaveno po dobu 72 hodin teplotě -5 °C. Během této doby nedošlo k vylučování krystalické fáze, přípravek zachoval stále původní čirý vzhled i konzistenci. Při ochlazení přípravku na teplotu -10 °C došlo po době 10 hodin k vypadnutí krystalické fáze, která se při ohřátí na teplotu 25 °C po 24 hodinách zase rozpustila. Pak bylo provedeno vyhodnocení přípravku postupem uvedeným v příkladě 3. Želatinační doba byla naměřena 436 sekund a vytvrzovací doba 980 sekund.

Po dvou měsících skladování při teplotě 25 až 30 °C bylo k tomuto přípravku o hmotnosti 100 g přidáno 2,5 g roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 35 % hmot. a potom byl tento přípravek vystaven po dobu 72 hodin teplotě -27 °C. Po tuto dobu zůstal roztok čirý, nedošlo k vylučování krystalického podílu cyklohexanonperoxidů a při aplikační zkoušce postupem podle příkladu 3 bylo zjištěno zkrácení doby želatínace na 335 sekund a vytvrzovací doba na 900 sekund.

P ř í k l a d 5

Přípravek pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic podle vynálezu, který měl složení 70 % hmot. cyklohexanonperoxidů, 19,2 % hmot. ethylalkoholu, 8 % vody a 2,8 % hmot. peroxidu vodíku, obsahoval 8,24 % hmot. aktivního kyslíku. Tento přípravek byl podroben zkoušce stability za extrémně zvýšených teplot společně s dosud známým přípravkem pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic, který obsahoval 8,3 % hmot. aktivního kyslíku. Vzorky obou přípravků byly vloženy do termostatu v polyethylenových lahvíčkách o objemu 100 ml s náplní po 60 g. Teplota v termostatu byla udržována na $55 \pm 1,5$ °C. Po 17 hodinách expozice došlo k rychlému vzrůstu teploty u dosud používaného vytvrzovacího přípravku až na 115 °C a při této teplotě došlo k jeho explozivnímu vyšumění z lahvičky.

Nový vytvrzovací přípravek uvedeného složení byl na teplotě 55 °C udržován celkem 50 hodin, aniž by jevil známky viditelného rozkladu. Po této době byl vzorek přípravku zanalyzován, vyhodnocen postupem podle příkladu 3 a bylo shledáno, že došlo k úbytku aktivního kyslíku z 8,24 % hmot. na 5,76 % hmot. a želatinační doba se prodloužila z 245 sekund na 920 sekund.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kapalné přípravky pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic, tmelů a leků na bázi cyklohexanonperoxidů obecných vzorců



vyznačené tím, že obsahují

0,5 až 3 % hmotnostní peroxidu vodíku,

3 až 10 % hmotnostních vody a

5 až 25 % hmotnostních jednosytných a/nebo vícesytných alkoholů s 2 až 8 atomy uhlíku.

2. Kapalné přípravky podle bodu 1, vyznačené tím, že obsahují 5 až 35 % hmotnostních ve vodě nerozpustných zvláčňovačů ze skupiny alkylftalátů s alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo cyklohexanonu.

3. Kapalné přípravky podle bodů 1 nebo 2, vyznačené tím, že obsahují 0,01 až 1 % hmotnostní dusíkatých bazických sloučenin.

4. Kapalné přípravky podle bodů 1 nebo 2 nebo 3, vyznačené tím, že až 12 % hmotnostních alkoholů s 2 až 8 atomy uhlíku je nahraženo alkylestery kyseliny octové s alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku.