

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C409/22

C08K 5/14 C08L 67/06

C08L 63/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01821489.4

[43] 公开日 2004 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 1483020A

[22] 申请日 2001.12.7 [21] 申请号 01821489.4

[30] 优先权

[32] 2000.12.29 [33] US [31] 60/258,650

[32] 2001.3.30 [33] EP [31] 01201233.2

[86] 国际申请 PCT/EP01/14498 2001.12.7

[87] 国际公布 WO02/053531 英 2002.7.11

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.27

[71] 申请人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 E·A·塞耶德 B·德弗里斯

F·W·K·克斯

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 甲基·丙基酮过氧化物制剂及其在
固化不饱和聚酯树脂的方法中的用
途

[57] 摘要

本发明要求保护甲基·丙基酮过氧化物制剂，
该类制剂可在室温下安全装卸、稳定储存且特别当
用两种不同金属的配合物促进时对不饱和聚酯树脂
显示出快速固化速率。所要求保护的产物特别适用
于两种不同金属的薄制品。所要求保护的产物特别
适用于薄制品和涂层，如适用于凝胶涂层体系。纯
的酮过氧化物由大于 60 重量%的第 4 类甲基·丙基
酮过氧化物组成且以含有足量非水减敏剂的制剂使
用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 甲基·丙基酮过氧化物制剂，包含大于 60 重量%的第 4 类甲基·丙基酮过氧化物—按第 4 类甲基·丙基酮过氧化物的活性氧重量占所有甲基·丙基酮过氧化物的总活性氧重量的比例计算—和非水减敏剂，所述减敏剂的量应使压力容器试验和 Koenen 试验显示在 0-50°C 的温度下的装卸和运输是安全的。

2. 根据权利要求 1 的甲基·丙基酮过氧化物制剂，所述制剂含有减敏剂，其含量应使它们可在 10-45°C 的温度下、优选在 20-40°C 的室温下安全装卸和运输。

3. 根据权利要求 1 或 2 的甲基·丙基酮过氧化物制剂，其中所述减敏剂包括邻苯二甲酸二甲酯或三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯。

4. 根据权利要求 1 或 2 的甲基·丙基酮过氧化物制剂，基于整个制剂的重量包含 10-75 重量%的第 4 类过氧化物。

5. 根据任一前述权利要求的甲基·丙基酮过氧化物制剂，其中所述甲基·丙基过氧化物衍生自甲基·异丙基酮。

6. 根据任一前述权利要求的甲基·丙基酮过氧化物制剂，包含至多 5 重量%的过氧化氢。

7. 固化不饱和聚酯树脂的方法，其中使用根据任一前述权利要求的甲基·丙基酮过氧化物制剂。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中使用金属促进剂。

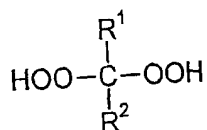
9. 根据权利要求 8 的方法，其中所述金属促进剂包含两种不同的金属。

10. 根据权利要求 7 的方法，其中固化薄制品，优选凝胶涂层。

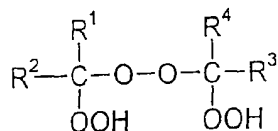
甲基·丙基酮过氧化物制剂及 其在固化不饱和聚酯树脂的方法中的用途

本发明涉及包含甲基·丙基酮过氧化物的制剂以及含有甲基·丙基酮过氧化物的制剂在固化不饱和聚酯树脂的方法中的用途。

酮过氧化物及其作为不饱和聚酯树脂的固化剂的用途公知已久。酮过氧化物是酮与过氧化氢的反应产物且通常为具有不同结构类型的产物的混合物。所谓的第3类和第4类结构(见如下)是最稳定的且因此以主要量存在。例如如US 3,649,546所述,大多数纯净形式的酮过氧化物是危险的,它们需要减敏至一定程度以使它们通常在室温下能安全装卸和运输。减敏程度或换言之,所需减敏剂的量取决于酮过氧化物的类型、减敏剂的类型以及各种类型酮过氧化物的相对重量。已经尝试改变平衡时各化合物的比例以形成相对安全的化合物混合物,即几乎不需减敏的混合物。例如US 3,560,395公开了如何制备仅含有过氧化氢、下式的酮过氧化物(所谓的第4类酮过氧化物):



和水的含水甲基·乙基酮过氧化物组合物,该类组合物在大于10%的活性氧浓度下是安全的且对充水聚酯树脂显示出快速固化。US 3,151,170公开了主要的第4类乙基·戊基酮过氧化物的生产和一般性应用。该文献没有公开其他类型的酮过氧化物解决诸多上述问题。US 4,052,465公开了基本由下式化合物(所谓的第3类酮过氧化物)组成的酮过氧化物在固化含乙烯基或含亚乙烯基的聚酯树脂中的用途:



JP-A-10087652公开了包含13-43重量%第3类产物和3-22重量%第

4 类产物的酮过氧化物组合物的用途。当用于固化不饱和聚酯树脂时，这些化合物据说显示出长胶凝时间和缓慢固化。但过氧化物的安全性能未讨论。然而，发现这些制剂并不安全且对 UP 的固化太慢。典型的是，例举的酮过氧化物衍生自甲基·乙基酮且使用常规促进剂如辛酸钴。

然而，这些参考文献的实施例中所公开的甲基·乙基酮过氧化物在凝胶涂层(为不饱和聚酯树脂的薄层，厚度至多为 2mm)的固化中显示出不足的性能。更具体而言，观察到不希望的且非常长的胶凝时间，结果尤其导致太高的苯乙烯释放。胶凝和固化速率可以通过使用较高量的过氧化物和/或通过引入钴盐如辛酸钴而增加。然而，在常规体系中，这导致凝胶涂层不可接受的变色。此外，常规快速固化体系倾向于在乙烯基酯树脂中导致发泡，这是不希望的。缓慢固化也是不饱和聚酯树脂的大多数其他应用中的缺点。而且，现有技术的一些含有大量第 3 类酮过氧化物的酮过氧化物制剂并不安全。此外，现有技术所建议的含水组合物的使用在许多应用中是不可接受的，因为 i)常规的钴基促进剂在这类体系中水解，导致令人不满意的固化特性，和 ii)含水制剂倾向于导致不希望的泡沫形成。因此，明显需要的是这样的改进酮过氧化物，它们应显示出快速固化、不导致钴基促进剂水解、具有低变色、不使乙烯基酯树脂发泡并且同时优选在室温下在运输、储存和装卸过程中安全。

令人惊奇的是，我们发现衍生自甲基·丙基酮且包含大量第 4 类酮过氧化物的特定酮过氧化物制剂可以安全地生产，尤其当使用有效量的特定(助)溶剂时；使用这些产物对不饱和聚酯树脂显示出理想的快速固化速率，尤其在凝胶涂层应用中；以及得到低含量的残留单体。此外，本发明的产物可以在室温下安全储存和装卸并且若不是解决了所有其他问题的话，也是解决了大多数其他问题。

因此，我们要求保护甲基·丙基酮过氧化物制剂，其包含大于 60 重量%、优选大于 65 重量%、更优选 67 重量%、最优选大于 70 重量%的第 4 类甲基·丙基酮过氧化物至 100 重量%、优选 99 重量%、更优选 98 重量%、最优选 95 重量%的第 4 类甲基·丙基酮过氧化物，以及优选包含低于 40 重量%、优选低于 35 重量%、最优选低于 30 重量%且优选大于 1 重量

%、更优选大于 2 重量%、最优选大于 5 重量%的第 3 类甲基·丙基酮过氧化物—按特定类型酮过氧化物的活性氧量占制剂中所有甲基·丙基酮过氧化物的全部活性氧的比例计算—和非水减敏剂，该减敏剂的量应使自加速分解试验(SADT)、Dutch 压力容器试验(DPVT)和 Koenen 试验显示在 0-50°C 的温度下、优选 10-45°C 的温度下、最优选 20-40°C 的室温下的装卸和运输是安全的。更优选选择减敏剂的用量，使由 SADT 测定的自加速分解温度为 50°C 或更高，由 DPVT 测定的极限直径<3.5mm 且由 Koenen 试验测定的极限直径为 1.0mm。这些试验为 the UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, 第 11 版(ST/SG/AC.10/1/第 11 次修订)中所提及的常规类型试验。

优选最终的甲基·丙基酮过氧化物制剂基于整个制剂的重量含有大于 10 重量%、优选大于 15 重量%、更优选大于 20 重量%、最优选大于 25 重量%的第 4 类过氧化物。优选第 3 类酮过氧化物在本发明制剂中的量基于整个制剂的重量低于 13 重量%。应指出的是与各过氧化物组分相关的活性氧量是以本领域已知的常规方式测定的且过氧化氢不是酮过氧化物。此外还应指出的是术语“甲基·丙基酮过氧化物”包括衍生自甲基·异丙基酮和/或甲基·正丙基酮的过氧化物。优选的是衍生自甲基·异丙基酮的过氧化物制剂。

最终的甲基·丙基酮过氧化物制剂可以含有(残留的)过氧化氢。观察到在不饱和过氧化物的某些固化方法中胶凝速率因存在 H_2O_2 而增加。然而，在某些情况下，例如当固化乙烯基酯树脂时， H_2O_2 的存在因其引起发泡而不是不希望的。因此，取决于制剂的用途，可以优选在制剂中含有 0.001-5 重量%过氧化氢(基于制剂的总活性氧重量中过氧化氢的活性氧重量)。

可以用于这些制剂中的减敏剂是常规类型的减敏剂且优选选自链烷醇、环烷醇、亚烷基二醇、亚烷基二醇单烷基醚、环状醚取代的醇、环状酰胺、酯、酮(优选用于制备待减敏的酮过氧化物的酮除外)、芳族溶剂、卤代烃溶剂及其混合物。

亲水性酯的实例包括但不限于一元醇和二元醇的一元羧酸酯、二元羧酸与一元醇的酯、一元醇的碳酸酯、烷氧基烷基酯、 β -酮酸酯、邻苯二甲

酸酯、磷酸酯、苯甲酸酯、己二酸酯和柠檬酸酯。在本发明大多数组合物中有用的酯的更具体实例是邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二苄酯、邻苯二甲酸丁基·苄基酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、乙酸异戊酯、乙酸苄酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸异丙酯、二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸二丙二醇酯、二苯甲酸丙二醇酯、新戊酸正丁酯、新戊酸异戊酯、新戊酸仲戊酯、己二酸二乙酯、己二酸二辛酯、新癸酸甲酯、新癸酸正丁酯、二乙酸丙二醇酯、二乙酸乙二醇酯、乙酸新戊酯、2-乙基己酸甲酯、丙酸异戊酯、丙酸仲戊酯、丙酸苄酯、己酸丁酯、二丙酸乙二醇酯、丙酸庚酯、苯乙酸甲酯、辛酸丙酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三二甲苯酯、甲基磷酸二甲酯、氯代磷酸酯、磷酸三丁酯、磷酸三丁氧基乙酯、癸酸甲酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、琥珀酸甲基·乙基酯、己二酸二异丁酯(diisobutyl nylonate)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯(也称为 TXIB)、草酸二乙酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二丙酯、富马酸二丁酯、柠檬酸乙酰基三丁酯和马来酸酐的二酯如马来酸二丁酯。

优选的有用的烃溶剂包括但不限于苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻-、间-、对二甲苯或其混合物)、1,3,5-三甲基苯、邻二异丙基苯、间二异丙基苯、对二异丙基苯及其混合物。更优选的烃溶剂包括 Solvesso[®] 100, Solvesso 150, Solvesso 200, 这些化合物的卤代形式如对二溴代苯、5-溴代间二甲苯和 1,2,3-三氯苯, 以及这些化合物中任何两种或更多种的混合物。最优选的是芳族溶剂, 因为它们对第 4 类产物含量高的 MPKP 制剂具有最好的溶解性。

有用的卤代烃包括 3-溴代邻二甲苯、4-溴代邻二甲苯、2-溴代间二甲苯、4-溴代间二甲苯、5-溴代间二甲苯、邻二溴代苯、对二溴代苯、四溴代乙烯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯及其混合物。

作为溶剂的酮的实例是 4,4-二甲基-4-羟基-2-戊酮、二异丁基酮和二异丙基酮。

环状酰胺的实例包括 2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、1,5-二甲基-2-吡咯烷酮和 3,3-二甲基-2-吡咯烷酮。

有用的醇的实例是正丁醇、辛醇、四氢糠醇、1,4-二羟甲基环己烷、乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、新戊二醇、己二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、丁烯二醇、1,5-戊二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚、四氢呋喃和双丙酮醇。

可用于本发明组合物中的可溶性固体或蜡状材料包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃和聚己内酯。

本发明优选的甲基·丙基酮过氧化物(MPKP)制剂包含选自邻苯二甲酸二甲酯和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯的减敏剂。然而,在优选的甲基·丙基酮过氧化物制剂中可以将选自一种或多种上述化合物的其他减敏剂用作助减敏剂。当使用助减敏剂时,优选全部减敏剂中至少 1 重量%、更优选至少 10 重量%为优选类型的减敏剂。使用这两种减敏剂中的一种或多种使得可以生产具有高活性氧含量的安全 MPKP 制剂,该制剂储存稳定(没有观察到第 3 类产物/第 4 类产物比例发生变化)且对不饱和聚酯树脂显示出非常良好的固化。

应指出的是,US 5,907,022 在对比例中公开了如何制备基于甲基·异丙基酮的纯净第 3 类酮过氧化物。然而,该文献既没有公开或暗示包含第 3 类和第 4 类酮过氧化物的安全、稳定的工业混合物,也没有公开或暗示这类产物在不饱和固化方法中的用途。

本发明固化方法包括将本发明 MPKP 制剂加入一种或多种常规树脂和/或预聚物以及优选至少一种促进剂中并随后进行混合和分散。该固化方法优选在常用于诸如手工叠层、喷涂和涂敷的应用中的室温下进行。然而,该方法也可以用于 SMC、BMC、拉挤(pulltrusion)技术等中。由于本发明 MPKP 制剂的高反应性,它们特别适于固化(室温下)厚度至多为 2mm 的薄制品和涂层,尤其是凝胶涂层。待用于该固化方法中的 MPKP 制剂的量基于树脂为 0.1-8 重量%,但优选为 0.5-5%,最优选 1-2%。

树脂或预聚物优选选自常规不饱和聚酯,包括所谓的正树脂、异树脂、异-npg 树脂以及二氯代戊二烯树脂。这类树脂的实例是马来酸型、烯丙基型、乙烯基型和环氧型材料,其与至少一种烯属不饱和反应性单体混合。

优选的烯属不饱和反应性单体包括苯乙烯和苯乙烯衍生物如 α -甲基苯乙烯、茚、二乙烯基苯、1,2-二苯乙烯、二亚苄基丙酮、丙烯基苯和异丙烯基苯；氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯及其混合物。烯属不饱和反应性单体的量基于树脂重量为 0-50 重量%。

优选的任选促进剂选自一种或多种羧酸与一种或多种金属的常规盐，优选钴盐以及两种选自锂、铜、锰、镁、钒、铁和钴的金属与氧化化合物如醛、酮、醚、酯或醇的配合物。更具体而言，这些配合物的氧化化合物优选选自酮酸酯和醛酯以及醚或醇，尤其是乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、氧代戊二酸的单酯和二酯、丙酮酸酯、糖如葡萄糖和果糖；以及抗坏血酸的酯如棕榈酸抗坏血酸酯；1,3-二酮和醛，尤其是乙酰丙酮、苯甲酰丙酮和二苯甲酰甲烷；单酯和二酯，更具体为丙二酸二乙酯和琥珀酸酯；1,2-二酮，尤其是丁二酮和乙二醛；以及某些多元醇和其他醇如二甘醇、苄醇和如 US 5,235,010 所公开的脂肪族系列的醇。在本发明方法中，促进剂一般以常规量使用。典型的用量基于树脂重量为 0.1-5 重量%，优选 0.25-2.0 重量%。

在本发明固化方法中可以使用其他任选的添加剂如填料、玻璃纤维、颜料、抑制剂、促进剂和稳定剂。

在本发明固化方法中，通常首先将树脂与烯属不饱和反应性单体混合。任选的促进剂组合物可以以几种不同的方式加入且可以与单体或树脂预混。MPKP 制剂可以直接加入该混合物中。然而，该制剂也可以首先与单体或树脂混合。要注意的是不要将 MPKP 制剂与促进剂预混，因为这可能是危险的。

本发明固化方法优选在室温下进行，但取决于所使用的技术，可以使用至多 150°C、更优选至多 50°C 的温度。

本发明通过下列实施例说明。

实施例 1

使用无机酸作为催化剂在足量减敏剂—邻苯二甲酸二甲酯(DMP)存在下使甲基·异丙基酮和过氧化氢反应，以使该组合物中总活性氧含量为 7 重量%。第 4 类产物/第 3 类产物比例(基于活性氧)为 67/33。发现具有该第

4 类产物/第 3 类产物比例且活性氧浓度大于 7 重量%的甲基·异丙基酮过氧化物制剂(MIPKP)不满足对在室温下装卸和运输的产品的 UN 要求。

对比例 Z

重复实施例 1, 不同的是使用邻苯二甲酸二异丁酯代替 DMP 且增加酸的用量。基于该制剂中全部甲基·异丙基酮过氧化物的重量, 该产物含有 40 重量%第 4 类产物和 60 重量%第 3 类产物且不含任何其他酮过氧化物。

比较实施例 1 和 Z 的过氧化物在等凝胶涂层—Scott Bader 的 Crystic 65PA 中的效力。该等凝胶涂层树脂用 0.25%辛酸钴溶液(Akzo Nobel 的含 6%钴的促进剂 NL51P)促进。测量的性能为胶凝时间、层合时间和在 400 μ m 干膜上的硬度。下表表明具有较低第 4 类产物/第 3 类产物比例的 MIPKP 具有较长的胶凝时间和缓慢的硬度增长。这说明要获得理想的快速固化过氧化物就需要更高的第 4 类产物/第 3 类产物比例。

产物	实施例 1 的 MIPKP	实施例 Z 的 MIPKP
第 4 类/第 3 类 MIPKP	67/33	40/60
胶凝时间, 分钟	13	30
层合时间	35	50
Persoz 硬度		
2 小时后	44	29
4 小时后	72	47
6 小时后	93	67

胶凝时间为从过氧化物与凝胶涂层混合到该混合物发生胶凝且不再流动的时间。

层合时间为从混合开始到凝胶涂层仍呈粘性但当接触时没有凝胶涂层转移到手套上的时间。这是层合体可以施用于凝胶涂层上的时间。因此, 理想的是具有短层合时间以提高生产率。Persoz 硬度根据 ISO-DR-1522 方法测定。

实施例 3

在该实施例中使甲基·正丙基酮与过氧化氢在 DMP 中以与实施例 1 相同的方式反应。产物 MnPKP 具有的活性氧含量为 7%, 第 4 类产物/第

3 类产物比例为 65/35。

实施例 4

重复实施例 1，不同的是使用 TXIB(三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯)代替 DMP 且用量更低。发现该产物在活性氧浓度高达 8.5 重量%时仍旧安全。形成的具有 8.5%AO 的 MIPKP 的第 4 类产物/第 3 类产物比例为 70/30(且不含邻苯二甲酸酯)。

基于这些结果，认为本发明的优选的 MPKP 制剂优选具有的第 4 类产物/其他酮过氧化物比例为 1.5-4。优选该比例为 1.70-3.5，更优选为 2-3。该比例表达为第 4 类产物的活性氧重量与该制剂中所有其他酮过氧化物的活性氧重量之比。另外，所评估的减敏剂是优选的，因为它们对获得理想的 MPKP 制剂是经济且有用的。此外，所有甲基·丙基酮过氧化物制剂在室温下能稳定储存长达 3 个月的时间且还令人惊奇地能够在室温下安全装卸和运输，这由 SADT、DPVT 和 Koenen 试验所示(在“United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, ST/SG/AC.10/11/第 2 次修订”，联合国，纽约和日内瓦，1995 中，Koenen 试验记载为 UN 试验 E.1，以及 DPVT 记载为 UN 试验 E.2)。

实施例 5-7 以及对比例 A 和 B

在常规凝胶涂层配方中比较甲基·乙基酮过氧化物(MEKP)和 MIPKP。固化体系含有 100 重量份(pbw)异-65 树脂(Scott Bader 的 Crystic ISO 65GC)、0.25pbw 辛酸钴溶液(含 6%辛酸钴)和 2pbw 酮过氧化物制剂。配方和结果如下表所示：

实施例	A	B	5	6	7
	Bx. M50	Cad. M50	MIPKP	MIPKP	MnPKP
AO, %	9	9	7	8.5	7
减敏剂	DMP	TXIB	DMP	TXIB	DMP
MEKP(Butanox M50)	2	---	---	---	---
MEKP(Cadox M50)	---	2	---	---	---
MIPKP(实施例 1)	---	---	2	---	---
MIPKP(实施例 4)	---	---	---	2	---
MnPKP(实施例 3)	---	---	---	---	2
400μm 干膜					
胶凝时间, 分钟	15	23	15	11	16
层合时间, 分钟	50	53	40	30	45
Persoz 硬度					
2 小时	21	18	26	34	22
4 小时	41	35	53	60	45
6 小时	58	46	68	75	62
24 小时	120	106	129	132	120

显然, 本发明的 MPKP 制剂显示出较短层合时间和快速固化(由硬度增长测定), 这对实现快速生产是理想的, 尽管对比例中使用更高的氧浓度。

实施例 8 和 9 以及对比例 C

使用其中喷涂凝胶涂层的技术(允许快速生产)将实施例 1 和 4 的产物与常规的甲基·乙基酮过氧化物进行比较。固化体系含有 100 重量份(pbw)异树脂(DSM-BASF 的 Palatal[®] A400)、0.25pbw 根据 US 5,235,010 的含有钴和铜的促进剂组合物(Akzo Nobel 的促进剂 R553)和 2pbw 酮过氧化物制剂。

配方和结果如下表所示:

实施例	C	8	9
	Butanox M50(MEKP)	MIPKP (实施例 1)	MIPKP (实施例 4)
400μm 干膜			
胶凝时间, 分钟	13	8	6
层合时间, 分钟	35	24	19
2 小时后的 Persoz 硬度	22	36	40
4 小时后的 Persoz 硬度	40	56	61

显然, MIPKP 在用诸如 R553 的产品促进时具有更好的反应性, 尤其

就胶凝时间和层合时间而言。

实施例 10 和 11 以及对比例 D-F

重复实施例 5，不同的是使用 0.3pbw 含有辛酸钴的溶液。使用的酮过氧化物制剂和所得结果如下表所示。应指出的是实施例 D 的产物基本由第 3 类 MIPKP 组成且对应于 US 5,907,022 的组合物 G。

各种过氧化物的胶凝时间测定结果

实施例	D	E	10	11	F
酮过氧化物	MIBKP	MIPKP	MIPKP	MIPKP	Bx. LPT
AO, %	8.9	9	7	8.5	8.9
溶剂	DBP	Solvesso	DMP	TXIB	DIBP
MEKP(Butanox M50)	2	---	---	---	---
MEKP(Cadox M50)	---	2	---	---	---
MIPKP(实施例 1)	---	---	2	---	---
MIPKP(实施例 4)	---	---	---	2	---
MEKP(Bx. LPT)	---	---	---	---	2
胶凝时间, 分钟	32	103	10	8	28

MIBKP=甲基·异丁基酮过氧化物, Akzo Nobel 的 Trigonox HM

Bx. LPT=根据 NOF JP-A-10087652 的 MEKP

DBP=邻苯二甲酸二丁酯

显然, 本发明的 MPKP 过氧化物制剂的性能优于常规酮过氧化物制剂。

实施例 12 和 13 以及对比例 G 和 H

在这些实施例中制备厚度为 4mm 的层合板。将常规的正 UP 树脂 (BASF/DSM 的 Ludapal® P6) 以 100pbw 的量与 0.5pbw 辛酸钴溶液(含有 1 重量%钴)、2pbw 酮过氧化物制剂和玻璃纤维混合, 该玻璃纤维的量应使整个混合物含有 35 重量%所述玻璃纤维。在 2、4、6 和 24 小时后测定 20°C 下的胶凝时间、观察到固化热峰值的时间(峰值时间)、记录的最大温度(T_p) 和 Barcol 硬度(以常规方式测定)。因此, 将 Barcol 硬度计置于层合板的水平表面上并手动压制以使该硬度计的压头穿过该表面并直接在该硬度计上读出硬度。硬表面使用第 934 号 Barcol 硬度计, 而软表面使用第 935 号硬度计。

在实施例 12 和 13 中, 分别使用实施例 1 和 4 的 MPKP 制剂。在实施例 G 和 H 中使用常规的 MEKP 制剂, 分别为 Akzo Nobel 的 Butanox[®] M50(减敏剂为 DMP)和 Akzo Nobel 的 Cadon[®] M50(减敏剂为 TXIB), 它们各自具有 9 重量%的活性氧含量。结果如下表所示。

实施 例	胶凝时间 (分钟)	峰值时 间(分钟)	T _p (°C)	经以下时间后的 Barcol 硬度(第 934 号硬度计)			
				2	4	6	24
12	14	30	57	29	37	38	40
13	13.5	28	72	43	43	43	44
G	16.5	35	40	软	12	15	37
H	18.7	37	40	软	软	10	30

显然, 本发明的产物具有优异的性能, 即短的峰值时间和以硬度增长表达的快速固化, 而且放热不太高。

实施例 14 和 15 以及对比例 I 和 J

使用其中固化乙烯基酯树脂的技术将实施例 1 的产物与常规的甲基·乙基酮过氧化物进行比较。固化体系含有 100 重量份(pbw)乙烯基酯树脂(Dow Chemicals 的 Derakane 411)、0.25pbw 促进剂组合物和 2pbw 酮过氧化物制剂。配方和结果如下表所示:

实施例	14	15	I	J
酮过氧化物	MIPKP(实 施例 1)	MIPKP(实 施例 1)	Butanox M50(MEKP)	Butanox M50(MEKP)
促进剂	NL51P	R-553	NL51P	R-553
胶凝时间, 分钟	18	14	30	24
发泡	是	否	是	否

显然, MIPKP 具有比常规酮过氧化物更好的反应性。还表明在乙烯基酯树脂中使用 MIPKP 和促进剂如 R-553 的组合特别有利, 因为不仅观察到快速固化, 而且没有导致不希望的泡沫形成。在 MEKP 体系中也观察到发泡, 但反应性大为降低。