



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210526

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 15 05 80
(21) (PV 3379-80)

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.³
C 08 F 283/02
C 08 F 4/34

(75)

Autor vynálezu

HAVRÁNEK JIŘÍ ing. CSc., SVOBODA BOHUMIL ing. CSc.,
TEPLÝ PETR ing. CSc., PARDUBICE

(54) Kapalně peroxidické iniciátory polymerace pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic

Kapalně peroxidické iniciátory polymerace pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic. Jsou skladovatelné při teplotách do -10°C bez vyloučení krystalických podílů.

Sestávají z ketonperoxidů obsahujících alespoň 30 hmot. % cyklohexanonperoxidů, dále plastifikujících nenasycených a/nebo nasycených polyesterů, organických rozpouštědel a případně stabilizátorů a flegmatizátorů.

Vynález se týká nového typu peroxidických iniciátorů pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic a kompozic na jejich bázi. Iniciátory jsou čiré kapaliny, které zůstávají stabilní a homogenní při teplotách do -10°C .

Nenasycené polyesterové pryskyřice, případně různé technické produkty na jejich bázi, se vytvrzují sítováním (tj. kopolymerací) s nenasycenými monomery, nejčastěji se styrenem, ale i s jinými vinylickými monomery, nejčastěji působením redox-systému. Tento systém sestává jednak z iniciátoru (organických peroxidů) a jednak z urychlovače. Organické peroxidy se používají v širokém sortimentu a jsou voleny především podle vytvrzovacího tepelného režimu, jako urychlovače nejčastěji slouží sloučeniny kobaltu a vanadu.

V oblasti nenasycených polyesterových nátěrových hmot se vyžaduje takový typ iniciátoru, kterým se pro běžné pracovní teploty dosahuje rychlé želatínace nátěrů a vyhovujícího dotvrzení a při zvýšených teplotách. Přednost se dává kapalným iniciátorům, které lze snadno objemově dávkovat a které se rychle rozpouštějí v nenasycených polyesterových kompozicích a mají dobrou stabilitu při teplotách 0 až 30°C . Stabilitou iniciátorů se rozumí především zachování iniciační aktivity a trvalé homogenity při skladování v širokém rozsahu teplot běžně se vyskytujících v praxi, především v zimním období.

Pro formulaci iniciátorů se používají převážně směsi organických peroxidů ve vhodných rozpouštědlech. Jako rozpouštědla se přitom používají např. vysokovroucí rozpouštědla (pat. NSR č. 832 743), alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 12 , glykoly nebo od nich odvozené étery (pat. NSR č. 1 243 195). Podle pat. USA č. 3 649 546 se iniciátory flegmatizují estery kyseliny benzoové, ftalové, případně octové, s bodem varu 140 až 250°C . Obdobně se postupuje i podle pat. USA č. 3 330 871. Z organických peroxidů se ve velké míře aplikují cyklohexanonperoxidy, které v čistém stavu jsou krystalickými látkami, a proto se samotné používají převážně ve formě past nebo flegmatizovaných prášků.

I když dobu želatínace nátěrů značně zkracují, není dotvrzování nátěrů optimální. Roztoky cyklohexanonperoxidů v esterech kyseliny octové snadno vylučují krystalické podíly peroxidů i při teplotách nad $+5^{\circ}\text{C}$, což je vážným defektem při aplikaci, především v nábytkářském průmyslu. Proto se připravují jejich směsi s jinými ketonperoxidy, např. s metyletylketonperoxidem, metylcyklohexanonperoxidem nebo metylisobutylketonperoxidem. Je známo, že krystalizace směsných peroxidů na bázi cyklohexanonu při nízkých teplotách lze účinně zabránit, např. použitím trietylfosfátu jako rozpouštědla.

Nevýhodou tohoto systému je však velká rozpustnost vody v trietylfosfátu a tím i možný zvýšený obsah vody v iniciátoru, který má za následek tvorbu defektů především v nátěrech z nenasycených polyesterových laků. Proto se při přípravě těchto iniciátorů musí dbát na dodržení určité únosné hranice obsahu vody.

Dosud používané pasty z cyklohexanonperoxidů flegmatizované vodou mají nevýhodu jednak ve způsobu dávkování a dále v pomalé rozpustnosti v nenasycených polyesterových lacích. K urychlení rozpustnosti těchto past se využívá např. přidavku amonných solí karboxylových kyselin (pat. NSR č. 1 922 171) nebo koloidních éterů celulózy (pat. NSR č. 2 153 168).

Z výše uvedeného je patrné, že pro formulaci iniciátorů je nutno volit vždy vhodné kombinace organických peroxidů i dalších složek ve vztahu k určité aplikaci. Velmi častá je kombinace cyklohexanonperoxidů s metylcyklohexanonperoxidy. Tyto látky nejsou chemickými individui. Podle způsobu výroby se jedná vždy o jejich směsi s širokým rozsahem obsahu aktivního kyslíku a jednotlivé peroxosloučeniny v těchto směsích mohou obsáhnout požadavky jak na rychlou želatínaci, tak i vyhovující dotvrzování při teplotách až do 80°C .

Je známo, že při peroxidaci technického metylcyklohexanonu vzniká složitá směs peroxidů vlivem různého zastoupení přítomných isomerů metylcyklohexanonu, z nichž některé nepříznivě ovlivňují stabilitu při skladování iniciátorů (pat. USA č. 3 365 501). Z tohoto hle-

diska jsou peroxidy připravené z cyklohexanonu sice výhodnější, avšak jejich nedostatkem je jejich silný sklon ke krystalizaci z roztoků (Antonovskij V. L.: Organičeskije perekisny-je iniciatory. Chemija Moskva 1972).

Uvedené nevýhody těchto typů iniciátorů v podstatě odstraňuje dále popsaný vynález, jehož předmětem jsou kapalné peroxidické iniciátory polymerace pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic obsahující ketonperoxydy, rozpouštědla, plastifikátory a stabilizátory a skladovatelné při teplotách do -10°C bez vyloučení krystalických podílů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tyto iniciátory sestávají ze 100 hmot. dílů ketonperoxidů s obsahem alespoň 30 hmot. % cyklohexanonperoxidů, 2 až 60 hmot. dílů plastifikátorů na bázi nenasycených polyesterů, s výhodou o bodu měknutí 5 až 50°C , a/nebo nasycených polyesterů o mol. hmotnosti do 800, 40 až 300 hmot. dílů organických rozpouštědel ze skupiny zahrnující etylacetát, butylacetát, alifatické a cykloalifatické ketony s počtem uhlíkových atomů 4 až 7, alifatické a cykloalifatické alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 7 a alkylestery kyseliny fosforečné s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 2 až 4, a případně až ze 2 hmot. dílů stabilizátorů, s výhodou trietanolaminu a piperazinu a až z 50 hmot. dílů flegmatizátorů, s výhodou alkylesterů kyseliny ftalové s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 8. Polyesterové plastifikátory mají s výhodou číslo kyselosti do 15 mg KOH/g, a uplatňují se nejlépe ve formě reakčních produktů s alkoholaminy, zejména s trietanolaminem.

Základní aktivní složkou iniciátorů podle předloženého vynálezu jsou ketonperoxydy, a to zvláště cyklohexanonperoxydy a metylcyklohexanonperoxydy s obsahem aktivního kyslíku 6 až 18 hmot. %. Používají se jak jednotlivě, tak i ve vzájemných směsích, přičemž vhodné kombinace se volí podle požadavků na aplikaci iniciátorů. Směsi peroxidů je možno připravit buď běžným smísením příslušných komponent nebo způsobem vedení syntézy ze směsí základních ketonů.

Zastoupením jednotlivých typů peroxidů ve směsích lze řídit reaktivitu směsí, např. zvýšením podílu hydroxycykloalkylperoxidů se zvyšuje reaktivita a naproti tomu zvýšením podílu hydroperoxycykloalkylperoxidů zvyšuje se rozpustnost směsí v organických rozpouštědlech, i když na úkor stability iniciátorů při skladování.

Plastifikační složky iniciátorů podle vynálezu mohou být buď reaktivní, nebo nereaktivní. Reaktivními plastifikátory jsou nenasycené polyestery nízké až vysokoreaktivní bez obsahu rozpouštědel. Reaktivita nenasycených polyesterů vzrůstá s molárním podílem kyseliny maleinové či fumarové v poměru k dikarboxylovým kyselinám nasyceným. Přibližně platí, že polyestery o mol. poměru uvedených kyselin 3:1 až 1,8:1 patří do skupiny vysokoreaktivních typů, středněreaktivní jsou polyestery s mol. poměrem 1,5:1 až 0,8:1 a nízkoreaktivní nenasycené polyestery mají mol. poměr nenasycených a nasycených kyselin 1:3 až 1:5.

Získávají se běžnou syntézou z maleinanhydridu (případně z kyseliny fumarové), derivátů kyseliny ftalové (zejména anhydridu), alifatických nasycených dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 5 až 10 (kyseliny adipové aj.) a glykolů nebo polyglykolů a mohou být případně terminovány monofunkčními alkoholy (např. cyklohexanolem, metylcyklohexanolem), nebo glycidylétery (např. arylglycidylétery). Nejvýhodnější jsou nenasycené polyestery s číslem kyselosti do 15 mg KOH/g. Typy vysokoreaktivní jsou pevné látky o bodu měknutí až 70°C , nízkoreaktivní jsou naopak při běžných teplotách tekuté, obvykle medovité konzistence.

Reaktivní plastifikátory mají přednost, že již v malých přídavech do iniciátorů zvyšují rozpustnost ketonperoxidů při nízkých teplotách a významně potlačují jejich sklon ke krystalizaci. To se týká především typů nízkoreaktivních na bázi kyseliny adipové. Také nenasycené polyestery se volí hlavně podle aplikačního určení iniciátorů. Např. pro nenasycené polyesterové laky je výhodné použít vysokoreaktivní typy, případně jejich kombinace s typy méněreaktivními, aby bylo dosaženo dobré brousitelnosti nátěrových vrstev. Do iniciá-

torů pro vytvrzování tmelů je naopak vhodnější přídavek většího podílu polyesterů nízko-reaktivních, které mají vyšší plastifikační účinky. Aplikační oblasti iniciátorů a jimi vytvrzovaných kompozic ovlivňují i optimální obsah nenasyčených polyesterů v iniciátoru.

Kromě toho, množstvím a vhodným typem polyesteru lze ovlivnit také zpětnou rozpustnost krystalických podílů, případně vyloučených při extrémně nízkých teplotách, po temperaci iniciátoru na běžnou aplikační teplotu. Přesto, že iniciátory podle vynálezu zpravidla obsahují jako jednu ze základních složek nenasyčený polyester schopný za určitých podmínek polymerace či kopolymerace v důsledku přítomnosti dvojných vazeb v molekulovém řetězci, nedochází při běžných teplotách skladování, tj. do ca 30 °C, k těmto reakcím ani vlivem přítomných organických peroxidů. Iniciátory zůstávají trvale čiré, bez zákalu.

Nasyčené polyester, které mají funkci nereaktivních plastifikátorů, event. flegmatizátorů, se běžně připravují z obdobných složek jako polyester nenasycené, s výjimkou nenasyčených kyselin, takže neobsahují reaktivní dvojná vazby. Použitelné jsou nízkomolekulární typy o mol. hmotnosti nejvýše 800.

Uvedená organická rozpouštědla se aplikují především ve vzájemných směsích, a to v množství 80 až 120 hmot. %, vztaženo na obsah ketonperoxidů. Jako flegmatizátory s plastifikačními účinky na nenasycené polyester slouží alkylestery kyseliny ftalové s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 8, zvláště dibutylftalát, případně již uvedené nízkomolekulární nasyčené polyester připravované z nasyčených dikarboxylových kyselin, např. z kyseliny adipové, ftalové aj., a glykolů, např. z hexandiolu, etylenglykolu, propylenglykolu nebo jejich polyéterglykolů s maximálním počtem čtyř základních glykolových jednotek v molekule. Ke stabilizaci iniciátorů proti rozkladu peroxidů se přidávají aminy, nejčastěji trietanolamin nebo piperazin, ale i triizopropylamin aj.

Iniciátory podle vynálezu se vyznačují výbornou skladovatelností a trvalou homogenitou i při nízkých teplotách do -10 °C. Krystalické podíly vyloučené při extrémně nízkých teplotách se rozpustí na čirý roztok pouhou temperací iniciátoru na aplikační teplotu, na rozdíl od jiných typů, které vyžadují zahřátí na 30 až 40 °C a intenzivní míchání. Volbou rozpouštědel lze řídit jak obsah vody v iniciátoru, tak i únosnou hranici, při které dochází k vylučování vody ve formě kapiček.

Složením rozpouštědel lze ovlivňovat také konzistenci lakového systému, která je významná především pro tzv. dvouhlavý polev s celkovým nánosem laků do 500 g/m² systémem "mokry do mokrého" a tím omezit stékačnost okrajů lakových dílců. Dále lze formulací iniciátorů z uvedených složek připravit optimální typy pro aplikaci do nenasyčených polyesterových nátěrových hmot, laminátů, tmelů, podlahovin apod., jak z hlediska vytvrzovacího režimu, tak z hlediska konečných vlastností vytvrzených kompozic, např. brousitelnosti a leštitelnosti nátěrových filmů atd.

P ř í k l a d 1

Iniciátory pro vytvrzování nenasyčených polyesterových nátěrových hmot:

Směs cyklohexanonperoxidu a metylcyklohexanonperoxidu ve hmot. poměru 3:2	100 hmot. d.
Nenasycený polyester na bázi kyseliny adipové, maleinové a propylenglykolu o mol. poměru nasyčených a nenasyčených kyselin 4:1, bodu měknutí 20 °C a čísla kyselosti 40 mg KOH/g	22,2 hmot. d.
Etylacetát	57,8 hmot. d.
Cyklohexanon	28,9 hmot. d.
Dibutylftalát	11,1 hmot. d.
Trietanolamin	0,2 hmot. d.

Iniciátor je skladovatelný bez zákalu a vyloučení krystalických podílů nejméně 3 dny při -15°C . Reaktivita nenasyčeného polyesterového lakového systému hodnocená na laku parafinického typu, připraveném ze směsi středně- a vysokereaktivní nenasyčené polyesterové pryskyřice s obsahem 45 hmot. % styrenu, 0,03 hmot. % kobaltového urychlovače (přepočteno na množství kobaltu) a 5 hmot. % iniciátoru, při 23°C :

doba želatinace v bloku	12 minut
doba želatinace nátěr filmu	15 minut
doba nemazatelnosti paraf. vrstvy	90 minut
brousitelnost	stupeň 1 až 2
tvrdost po 24 h (kyvadlovým přístrojem)	34 %

P ř í k l a d 2

Iniciátor pro vytvrzování nenasyčených polyesterových tmelů:

Cyklohexanonperoxid	100 hmot. d.
Tavenina směsi nenasyčeného polyesteru uvedeného v příkladu 1 a středně reaktivního nenasyčeného polyesteru upravená reakcí s 0,02 hmot. % trietanolaminu	62,5 hmot. d.
Trietylfosfát	62,5 hmot. d.
Piperazin	0,5 hmot. d.
Cyklohexanol	12,5 hmot. d.

Iniciátor je skladovatelný při 0°C po dobu 3 dnů beze změny homogenity roztoku.

P ř í k l a d 3

Iniciátor pro vytvrzování nenasyčených polyesterových laminačních pryskyřic:

Technická směs cyklohexanonperoxidu a metylizobutylketon- peroxidu ve hmot. poměru 4:1,8 obsahující 10 hmot. % do- vodných látek	100 hmot. d.
Nenasycený polyester o bodu měknutí 50°C a čísla kyselosti 450 mg KOH/g	10 hmot. d.
Nízkoaktivní nasycený polyester o bodu měknu- tí 10°C	30 hmot. d.
Cyklohexanon	50 hmot. d.
Izopropylalkohol	4 hmot. d.
Trietylfosfát	2 hmot. d.
Butylacetát	10 hmot. d.
Trietanolamin	0,2 hmot. d.

Iniciátor skladovaný při -10°C je po 3 dnech beze změny.

P ř í k l a d 4

Složení iniciátoru jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že nenasyčený polyester má číslo kyselosti 2 mg KOH/g a směs nereaktivních rozpouštědel etylacetátu a cyklohexanonu ve hmot. poměru 1:2 je přítomna v množství 200 hmot. dílů.

Příklad 5

Složení iniciátoru jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že místo směsi polyesterů iniciátor obsahuje nasycený polyester na bázi kyseliny adipové, ftalové a propylenglykolu, terminovaný fenylglycidyleterem, o čísle kyselosti 5 mg KOH/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kapalné peroxidické iniciátory polymerace pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic obsahující ketonperoxydy, rozpouštědla, plastifikátory a stabilizátory a skladovatelné při teplotách do -10°C bez vyloučení krystalických podílů, vyznačující se tím, že sestávají ze 100 hmot. dílů ketonperoxidů s obsahem alespoň 30 hmot. % cyklohexanonperoxidů, 2 až 60 hmot. dílů plastifikátorů na bázi nenasyčených polyesterů, s výhodou o bodu měknutí 5 až 50°C , a/nebo nasycených polyesterů o mol. hmotnosti do 800, 40 až 300 hmot. dílů organických rozpouštědel ze skupiny zahrnující etylacetát, butylacetát, alifatické a cykloalifatické ketony s počtem uhlíkových atomů 4 až 7, alifatické a cykloalifatické alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 7 a alkylestery kyseliny fosforečné s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 2 až 4, případně až ze 2 hmot. dílů stabilizátorů, s výhodou trietanolaminu a piperazinu, a až z 50 hmot. dílů flegmatizátorů, s výhodou alkyloesterů kyseliny ftalové s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 8.

2. Kapalné peroxidické iniciátory podle bodu 1 vyznačující se tím, že obsahují polyesterové plastifikátory s výhodou o čísle kyselosti do 15 mg KOH/g.

3. Kapalné peroxidické iniciátory podle bodu 1 vyznačující se tím, že polyesterové plastifikátory jsou s výhodou reakční produkty polyesterů s alkoholaminy, zejména s trietanolaminem