



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238696

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 28 03 84
(21) PV 2204-84

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/40,
C 08 L 33/00
C 08 L 57/00

(40) Zveřejněno 16 04 85

(45) Vydáno 15 01 87

(75)

Autor vynálezu

MOC MILOŠ ing., KLÁTIL KAREL ing., FÜSSEL JAN, KŘIVÁNEK JIŘÍ ing.,
ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Aktivátor pro extrémně rychlé vytvrzování

Aktivátor pro extrémně rychlé vytvrzování patří do oboru vytvrzování polyesterových pryskyřic a akrylátových kompozic. Cílem je formulace aktivátoru pro extrémně rychlé vytvrzování, který je na vzduchu neomezeně stálý a jehož aktivovaný povrch si udržuje aktivitu několik měsíců.

Cíle se dosáhne podle vynálezu aktivátorem, který je produktem reakce kobaltové soli anorganické nebo organické kyseliny s 2,2-dipyridylem a/nebo 1,10-fenantrolinem a/nebo 4,7-difenyl-1,10-fenantrolinem v molárním poměru 1 : 1 až 10 v prostředí organického rozpouštědla.

Vynález se týká aktivátoru pro extrémně rychlé vytvrzování.

Nenasycené polyesterové pryskyřice a tvrditelné akrylátové kompozice na bázi akrylových nebo metakrylových esterů se vytvrzují na pevnou hmotu radikálovou polymerací nebo kopolymerací. Zdrojem radikálů bývají ponejvíce organické peroxidy nebo hydroperoxidy. Reakce rozpadu peroxidu na radikály má vysokou aktivací energii a silně závisí na teplotě. Pro vytvrzení za studena lze tuto energii snížit příděvkem různých činidel, tzv. aktivátorů.

Tuto vlastnost má řada redukovadel, kovových solí, organických kyselin (Mn, Co, Fe a jiných), komplexních sloučenin kobaltu (tetrarhodokokobaltnatemonný), terc., aminů, merkaptanů, derivátů, thiomocoviny, sloučenin vanadu v nižším mocenství apod.

Všechny tyto systémy mají výhody a omezení. Pro okamžité (několika sekundové) tvrzení z těchto systémů vyhovovaly jen aktivátory na bázi vanadu, a to vanaditá nebo vanadnatá mydla monokarboxylových alifatických kyselin. Ty však mají nedostatky ve své malé stálosti vůči vzdušnému kyslíku. Zásobní roztok je nutno chránit před přístupem vzduchu a lze ho uchovávat jen ve sprayové nádobce v inertním prostředí.

Aktivátory se přidávají buď do hmoty pryskyřice bezprostředně před vytvrzením, nebo se nanášejí ve formě roztoku na povrch, na který bude nanášena pryskyřice, která se má vytvrdit a která již obsahuje potřebný peroxid.

Pro zachování reaktivity musí smíšení s pryskyřicí nastat co nejdříve po aktivaci, protože vzdušný kyslík postupně oxiduje a inaktivuje vanaditý aktivátor.

Zjistili jsme, že uvedené nevýhody (tj. citlivost vůči vzdušnému kyslíku) odstraňuje aktivátor podle tohoto vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že je tvořen produktem reakce kobaltnaté soli anorganické a/nebo organické jednosytné kyseliny s 2,2'-dipyridylem a/nebo 1,10-fenantrolinem a/nebo 4,7-difenyl-1,10-fenantrolinem v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 10.

Reakce se provede v prostředí organického rozpouštědla vybraného ze skupiny ketonů (např. acetonu, metylelketonu, cyklohexanonu apod.), esterů (např. etylacetátu), éterů (např. dietyléteru), alkoholů (např. etanolu, izopropanolu, butanolu), uhlovodíků aromatických (např. benzenu, toluenu) i alifatických (např. hexanu, oktanu), halogenovaných uhlovodíků (např. chloroformu, tetrachlormetanu, dichlordifluor-metanu apod.) nebo jejich směsí a/nebo vody. Pro aktivaci postřikem nebo namáčením musí činit výsledná koncentrace kobaltu nejméně 1 mg Co/kg roztoku.

Aktivátor je na vzduchu neomezeně stálý, aktivovaný povrch si udržuje svoji aktivitu několik měsíců. Extrémně rychlé vytvrzení probíhá s tímto aktivátorem u anerobních pryskyřičných systémů na bázi vícefunkčních esterů kyseliny akrylové nebo metakrylové s trimetylopropanem a esterů těchto kyselin s nízkomolekulární epoxidové pryskyřice iniciovaných hydroperoxidem a terc. aminem. Stejně rychlý průběh má i vytvrzování polyesterových pryskyřic iniciovaných hydroperoxidy.

Kombinace 2,2'-dipyridylu a/nebo 1,10-fenantrolinu a/nebo 4,7-difenyl-1,10-fenantrolinu s ostatními kovy (Cu, Mn, Fe, Zn aj.) mají pouze očekávatelný, tj. mnohem pomalejší účinek, srovnatelný s působením sametných složek. Pouze kombinace s kobaltem v udaném poměru jeví výrazný synergismus.

Aktivátor lze aplikovat ve formě roztoku buď jako přídavek k pryskyřici obsahující již organický hydroperoxid, nebo lze aktivovat lepený nebo tmelený povrch nastříkáním roztoku aktivátoru nebo ponežením do něho s odpařením rozpouštědla. Nanesením pryskyřice obsahující hydroperoxid a fixováním součástí začne vytvrzování a manipulační pevnost je dosaženo v několika sekundách až desítkách sekund.

Příklad 1

Roztok aktivátoru byl připraven smíšením 10 ml 1% roztoku 2,2'-dipyridylu s 2 ml roztoku oktoátu kobaltnatého (s obsahem 1% Co jako kov) a 13 ml acetonu. Část roztoku aktivátoru byla rozmíchána s 20 g vzduchem inhibované kompozice na bázi dianbisglycidyléterdimetakrylátu a trimetylolpropantrimetakrylátu obsahující dále malé množství triethylaminu a kumenhydroperoxidu (CHS Aldurit M 200). Byl sledován čas od počátku rozmíchání do prvních známek želatinace a do počátku extermu při vytvrzování (teplota 50 °C). Všechny uváděné koncentrace jsou v % hmot.

přídavek roztoku aktivátoru	čas	
	želatinace	exoterm
ml	s	min
5	21	1
3	33	2
2	45	4
1,5	88	5
1	360	17

Příklad 2

Roztok aktivátoru byl připraven smíšením roztoku 1 g 4,7-difenyl-1,10-fenantrolinu ve 100 ml chloroformu s 1,25 g roztoku naftenátu kobaltnatého (obsah 9,5 % Co jako kov). 20 ml roztoku aktivátoru bylo naplněno do tlakové nádoby s rozprašovačem společně s nosným plynem Ledon 12. Postříkem byla aktivována zkušební tělíska (hřídelka Ø 9,95 cm a destička s otvorem 10 mm o tloušťce 10 mm). Po odpaření rozpouštědel bylo zkušební tělísko zatměleno vzduchem inhibovanou kompozicí na bázi dianbisglycidyléterdimetakrylátu trimetylolpropantrimetakrylátu a metylmetakrylátu, obsahující dále malé množství triethylaminu a kumenhydroperoxidu (CHS Aldurit S 100) a byl měřen čas k zafixování polohy (dosažení manipulační pevnosti) zkušebního tělíska a pevnost v závislosti na čase.

	manipul.	pevnost v MPa		
		10'	1 h	24 h
aktivace	6 s	23,5	-	28
bez aktivace	32 min	0	1,1	29

Příklad 3

Roztok aktivátoru byl připraven rozpuštěním 0,4 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 2,5 g 2,2'-dipyridylu ve 100 ml vody. Tento roztok aktivátoru byl nanesen na styčné plochy zkušebního tělíska podle příkladu 2. Po odpaření rozpouštědla bylo tělísko zatměleno kompozicí podle příkladu 2. Manipulační pevnosti bylo dosaženo za 22 s, pevnost po 10 minutách činila 21 MPa.

Příklad 4

Roztok aktivátoru byl připraven rozpuštěním 0,15 g 2,2'-dipyridylu v 25 g roztoku kobaltnaftenátu v lakovém benzínu s obsahem 0,2 % hmot. Co (jako kov). 5 ml roztoku aktivátoru bylo smíšeno s 50 g nenasycené polyesterové pryskyřice (67 % roztok polyesteru na bázi etylen-glykolu, maleinanhydridu a ftalanhydridu ve styrenu) CHS Polyester 104 a 1,5 g kumenhydroperoxidu. Želatinace nastala po 37 sec. a exotermu (50 °C) bylo dosaženo po 3 minutách.

Příklad 5

Pro porovnání byly připraveny aktivátory na bázi různých kovů smíšením 5 ml 1 % 2,2'-dipyridylu v benzenu, 1,5 ml oktoátu kovu (obsah kovu 1 % hmot.) v benzenu a 6 ml benzenu. Bylo vytvrzováno 20 g vzduchem inhibované kompozice podle příkladu 1 přídavkem 2,5 ml roztoku aktivátoru. Sledována byla doba želatinace a dosažení exotermu (50 °C).

oktoát kovu	želatínace (min)	exoterm (min)
Co ²⁺	0,75	3
Mn ²⁺	11	17
Fe ²⁺	20	32
Fe ³⁺	27	36
Cu ²⁺	} více než 2 hodiny	
Zn ²⁺		
Pb ²⁺		
Cr ³⁺		
Ni ²⁺		
Cd ²⁺		

Příklad 6

20 g vzduchem inhibované kompozice jako v příkladu 1 bylo vytvrzováno přidavkem 5 ml roztoku aktivátoru, připraveného smíšením 2 ml roztoku kobaltnatého mýdla org. kyselin frakce C₉ - C₁₁ s obsahem 1 % Co jako kov s roztokem 0,3 g organické sloučeniny obsahující dusík ve 20 ml toluenu a 13 ml butanolu. Byla sledována doba želatínace a počátku exotermu.

sloučenina dusíku	želatínace (min)	exoterm (min)
2,2'-dipyridyl	0,33	1
1,10-fenantrolin	1	3
4,7-difenyl-1,10-fenantrolin	2	4
difenylkarbazon	10	14
p-fenylendiemin	25	39
N,N-dimetylanilin	29	39
trietylamin	33	47
N,N-dihydroxyetyloluidin	38	46
difenylformamid	113	>120
hexametylentetramin	117	>120
benzidin	} více než 120	
chinolin		
pyridin		
indol		
imidazol		
dinitril kys. ftalové		
pikolin		

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Aktivátor pro extrémně rychlé vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic a tvrditelných akrylátových kompozic vytvrzovaných hydroperoxydů vyznačený tím, že je tvořen produktem reakce kobaltnaté soli anorganické kyseliny a/nebo organické jednosytné kyseliny s 2,2'-dipyridylem a/nebo 1,10-fenantrolinem a/nebo 4,7-difenyl-1,10-fenantrolinem v molárním poměru 1 : 1 až 1 : 10 v prostředí organického rozpouštědla vybraného ze skupiny ketonů, esterů, éterů, alkoholů, uhlovodíků aromatických i alifatických a jejich halogenovaných derivátů nebo směsí těchto rozpouštědel a/nebo vody.