DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 142197

Wirtschaftspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]	
(11)	142 197	(44)	11.06.80	3(51)	C 08 J 3/24
(21)	WP C 08 J / 211 391	(22)	05.03.79		
(31)	MU-597	(32)	06.03.78	(33)	HU

(71) siehe (73)

(72) Kovácsay, István; Szajkó, Mária; Dubovszky, István; Magdányi, László, Dr.; Szailer, Ferenc; Szatmári, Ede, HU

(73) Müanyagipari Kutató Intézet, Budapest; Finomvegyszer Szövetkezet, Budapest, HU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur kontrollierten Aushärtung von ungesättigten Polyesterharzen

(57) Verfahren zur kontrollierten Aushärtung von ungesättigten Polyesterharzen mit organischen Peroxiden als Initiatoren, gegebenenfalls Beschleunigern und Promotoren und einem Zusatz von 0,001 bis 0,05% eines organischen Farbstoffes wie Neutralrot, Thionin, Methylenblau, Toluylenblau oder Brilliantkresylblau. Die Aushärtung erfolgt im Temperaturbereich von -5 bis 150 °C.

12 Seiten

(688) Ag 141/79-79 5. AfEP 2650

Verfahren zur kontrollierten Aushärtung von ungesättigten Polyesterharzen

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur zwischen -5 und + 150°C vorgenommenen kontrollierten Aushärtung von ungesättigten Polyesterharzen, wobei ein organischer Peroxydinitiator verwendet wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es ist bekannt, daß zur Raumvernetzung ungesättigter Polyesterharze organische Peroxyde verwendet werden, die durch Wärmebehandlung oder Einwirkung von Akzeleratoren in Radikale zerfallen und als Initiator die Copolymerisation einleiten. Im Laufe der Copolymerisation geht das Polyesterharz aus dem flüssigen in den festen Zustand über und kann später nicht wieder in Lösung gebracht werden. Bei der auf diese Weise mit farblosen organischen Peroxyden vorgenommenen Raumvernetzung kann man nicht sehen, ob der Initiator überhaupt in das Polyesterharz eingemischt wurde, und der Prozeß des Aushär-

tens kann nicht durch bloßen Augenschein, sondern nur durch mechanische Härtemeßverfahren kontrolliert werden. Aus den gemessenen Härtewerten kann auf das Maß der Raumvernetzung des Polyestergegenstandes geschlossen werden.

Bei mehrfach gekrümmten Flächen aufweisenden Gegenständen komplizierter Gestalt ist eine derartige Messung überhaupt nicht oder nur an einzelnen Teilen des Gegenstandes möglich.

Ziel der Erfindung:

Deswegen besteht ein Bedarf nach einem Verfahren, mit dem auch in diesen Fällen auf den Grad der Aushärtung geschlossen werden kann. Ziel der Erfindung ist somit die Ausarbeitung eines derartigen Verfahrens.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß das obige Ziel mit Hilfe bestimmter organischer Farbstoffe erreicht werden kann. Wird ein solcher Farbstoff in den Peroxydinitiator oder unmittelbar in das Polyesterharz eingemischt, so färbt er das Harz beim Einmischen des Initiators intensiv; diese Fräbung verschwindet im Laufe des Aushärtens praktisch völlig, und die Farbe des ausgehärteten Harzes gleicht sich völlig der Farbe des mit nichtgefärbtem Initiator ausgehärteten bzw. keinen Farbstoff enthaltenden Harzes an.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren für eine bei Temperaturen zwischen -5 und +150°C vorgenommene kontrollierte Aushärtung von ungesättigten Polyesterharzen, bei dem organische Peroxyde als Initiatoren

und gegebenenfalls Beschleuniger und Promotoren verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polyesterharz und/oder dem organischen Peroxyd in einer auf das Polyesterharz bezogenen Menge von 0,001 bis 0,05 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,03 Gew.-% einen organischen Farbstoff der allgemeinen Formel I zufügt, worin

R^1 für eine Gruppe der allgemeinen Formel II steht, in der R^5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n 1, 2 oder 3 bedeutet,
R_2 und R_3 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und
R^4 Wasserstoff bedeutet, oder
R^1 und R^4 zusammen für eine Gruppierung der allgemeinen Formel III stehen,
in der R^6 für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe,
R^7 und R^8 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen,
X ein Chlor- oder Bromatom ist und
Z für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom steht, oder
R^1 und R^4 zusammen für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV stehen,
worin die Bedeutung von R^6, R^7 und R^8 die gleiche wie oben ist.

Bei dieser Methode desAushärtens kann nach dem maschinell oder von Hand erfolgenden Einmischen die homogene Verteilung der eingemischten Substanz kontrolliert werden. Ferner ist es durch die Farbänderung möglich, den Aushärtungsprozeß des Harzes zu verfolgen. Die Methode gibt sowohl für diskontinuierliche Verfahren (Herstellung von glasfaserverstärkten Formkörpern aus Polyester) als auch für kontinuierliche Aufarbeitungsverfahren (Herstellung von gewllten und ebenen Platten, Profilziehen) eine aus-

gezeichnete Kontrollmöglichkeit.

Als organische Farbstoffe der allgemeinen Formel I sind folgende Verbindungen besonders geeignet:

a) Neutralrot (Cl 50040) der Formel V.
R^1 und R^2 stehen hierbei zusammen für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV, R^2, R^3 und R^6 für eine Methylgruppe,
R^7 und R^8 für Wasserstoff und X für Chlor. Die Gruppe der Formel IV hat in diesem Falle die Struktur der Formel VI.

b) Thionin (Cl 52000) der Formel VII.
R^1 und R^4 stehen in diesem Fall für eine Gruppe III der Formel VIII und
R^2, R^3, R^6, R^7 und R^8 für Wasserstoff und ein Chloratom.

c) Methylenblau (Cl 52015) der Formel IX.
R^1 und R^4 stehen zusammen für eine Gruppe der Formel X (allgemeine Formel III),
R^2 und R^3 für eine Methylgruppe, R^6 für Wasserstoff,
R^7 und R^8 für eine Methylgruppe und X für ein Chloratom.

d) Toluylenblau (Cl 49410) der Formel XI.
R^1 steht hierbei für eine Gruppierung der allgemeinen Formel II und zwar in diesem Fall für eine Verbindung der Formel XII, während
R^1, R^3 und R^5 eine Methylgruppe, R^4 Wasserstoff,
n = 2 und X Chlor ist.

e) Brilliantkresylblau (Cl 51010) der allgemeinen Formel XIII.

R^1 und R^4 stehen hierbei zusammen für eine Gruppierung der allgemeinen Formel III, und zwar in diesem Fall für eine Verbindung der Formel XIV, wobei
R^2 und R^3 eine Äthylgruppe, R^6 eine Aminogruppe,
R^7 und R^8 Wasserstoff und X ein Chloratom bedeuten.

In jeder Polyesterherstellungstechnologie stellt das völlig homogene Vermischen des Harzes mit den Initiatoren, Beschleunigern und Promotoren einen sichtigen Verfahrensschritt dar. Durch die erfindungsgemäße Anwendung der Farbstoffe der allgemeinen Formel I kann die Homogenität des Gemisches kontrolliert werden. Dies hat besonders dann Bedeutung, wenn die einzelnen Komponenten maschinell dosiert werden, da im Falle einer Betriebsstörung die unrichtige Zusammensetzung des Gemisches und damit die Notwendigkeit des Eingreifens sofort durch die abweichende Färbung angezeigt wird.

Die wichtigsten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens können wie folgt zusammengefaßt werden:

a) Zusammensetzung und Homogenität des Gemisches aus Polyesterharz und zugemischten Hilfsstoffen können durch charakteristische Farben beziehungsweise deren Änderung festgestellt werden.

b) Der Prozeß der Raumvernetzung kann mit dem Auge verfolgt werden, der Entpunkt der Reaktion kann leicht an dem völligen Farbloswerden des Harzes erkannt werden.

c) Das Polyesterprodukt kann, nachdem es die entsprechende Härte erreicht hat (was durch die Farbänderung angezeigt wird), sicher aus der Form entnommen werden, wodurch die Herstellungszeit verkürzt und damit die Kapazität der Produktionseinrichtungen erhöht wird.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In 2 kg ungesättigtes Polyesterharz werden 20 g Kobaltnaphthenat (enthält 1 % Kobalt) als Beschleuniger eingemischt. Zu 20 g Acetylacetonperoxyd-Initiator wird 0,1 g Methylenblau gemischt, die erhaltene Lösung wird zu dem Harz gegeben. Ein Drittel des Harzes wird mit einem Pinsel auf eine vorher mit einem Trennmittel behandelte Glasplatte aufgebracht und auf der 1 m^2 großen Fläche gleichmäßig verteilt. Auf den Harzfilm wird eine Glasfasermatte von 1 m^2 Fläche und 450 g/m^2 Quadratmetergewicht aufgelegt und mit der Hälfte des verbliebenen Harzes imprägniert. Dann wird eine weitere Glasfasermatte des gleichen Quadratmetergewichtes aufgelegt, und das restliche Harz wird mit dem Pinsel auf diese aufgetragen. Nach dem Imprägnieren weist das halbfertige Produkt eine intensiv blaue Farbe auf. Das Harz beginnt 30 minuten nach dem Einmischen zu gelieren, wobei seine Farbe verblaßt. Schließlich - wenn die Arbeit bei 22°C durchgeführt wird, 2 Stunden nach dem Einmischen - wird das Harz völlig farblos, was die Aushärtung anzeigt, und die fertige, glasfaserverstärkte Polyesterplatte kann von der Glasplatte abgenommen werden.

Beispiel 2

Zur Herstellung einer glasfaserverstärkten, welligen Platte wird mit einer Dosierpumpe auf die von der Maschine kontinuierlich gezogene Zellophanfolie Polyesterharz in einer Menge aufgebracht, die ausreichend ist, die von der Maschine ebenfalls kontinuierlich angelieferte Glas-

fasermatte völlig zu imprägnieren. Zu 1 kg Harz dosiert die Dosierpumpe 10 g Kobaltnaphthenat als Beschleuniger, ferner ein Gemisch aus 5 g tert.-Butylperoctoat, 2,5 g Cyclohexanonperoxyd, 2,5 g Triäthylphosphat und 0,05 g Brilliantkresylblau. Die durch den Imprägnierabschnitt der kontinuierlichen Maschine wandernde Glasfasermatte wird mit dem flüssigen Harz durchtränkt und nimmt eine lebhafte blaue Färbung an.

Die mit dem Harz imprägnierte Glasfasermatte wird von der Vorrichtung zwischen Zellophanfolien in den Aushärteabschnitt transportiert, wo das Harz bei 80°C raumvernetzt wird. Die fertige Platte ist bei Verlassen des Aushärteabschnittes - wenn die Raumvernetzung in dem notwendigen Maße verlaufen ist - völlig farblos. Auf diese Weise kann die Qualität der aus dem Aushärteabschnitt austretenden Platte kontinuierlich kontrolliert werden.

Beispiel 3

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise mit dem Unterschied, daß statt Methylenblau Toluylenblau verwendet wird. Das Gemisch ist vor Beginn der Raumvernetzung blau, danach farblos.

Beispiel 4

Man arbeitet auf die im Beispiel 2 beschreibene Weise mit dem Unterschied, daß statt Brillantkresylblau Neutralrot verwendet wird. Das Gemisch ist vor Beginn der Raumvernetzung tiefrot und wird dann farblos.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur zwischen -5 und +150°C vorgenommenen kontrollierten Aushärtung von ungesättigten Polyesterharzen, bei dem organische Peroxyde als Initiatoren und gegebenenfalls Beschleuniger und Promotoren verwendet werden, gekennzeichnet dadurch, daß man zu dem Polyesterharz und/oder dem organischen Peroxyd in auf das Polyesterharz bezogen einer Menge von 0,001 - 0,05 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,03 Gew.-%, einen organischen Farbstoff der allgemeinen Formel I mischt,
worin

R^1 für eine Gruppe der allgemeinen Formel II steht, in der R^5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n 1, 2 oder 3 bedeutet,

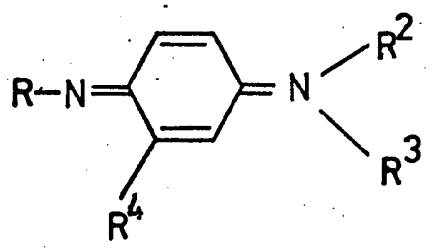
R^2 und R^3 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und

R^4 Wasserstoff bedeutet, oder

R^1 und R^4 zusammen für eine Gruppierung der allgemeinen Formel III stehen,
in der R^6 für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe,
R^7 und R^8 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen,
X ein Chlor- oder Bromatom ist und
Z für ein Sauerstoff- oder Schwefelsatom steht, oder
R^1 und R^4 zusammen für eine Gruppe der allgemeinen Formel IV stehen,
worin die Bedeutung von R^6, R^7 und R^8 die gleiche wie oben ist.

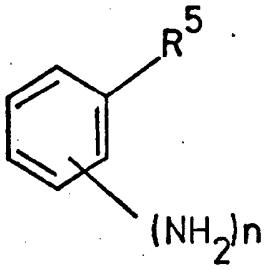
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als organischen Farbstoff der allgemeinen Formel I Methylenblau, Toluylenblau, Brilliantkresylblau oder Neutralrot verwendet.

Hierzu 3 Seiten Formeln

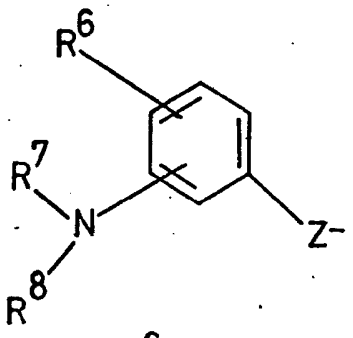


X

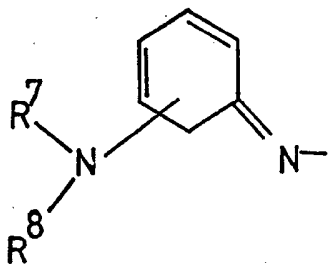
I



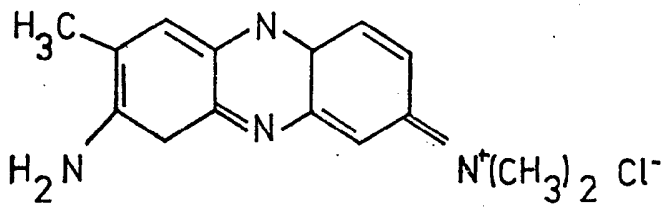
II



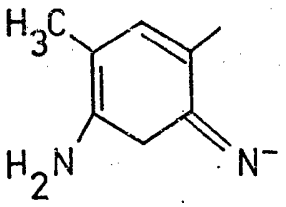
III



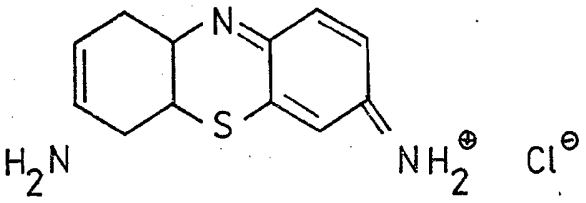
IV



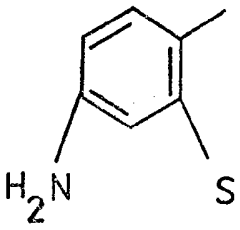
V



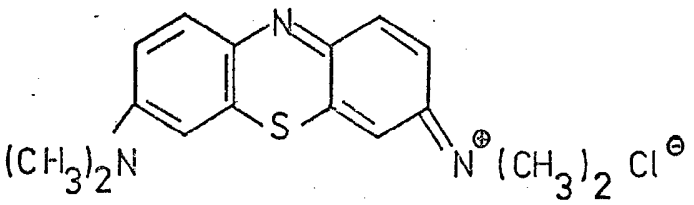
VI



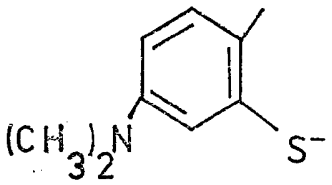
VII



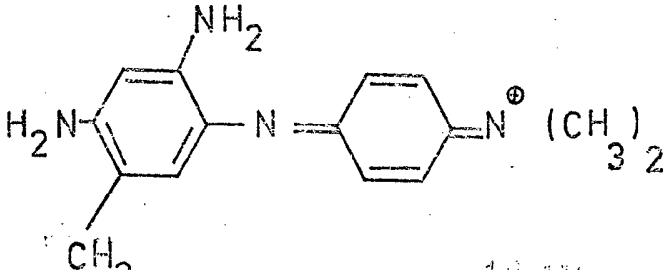
VIII



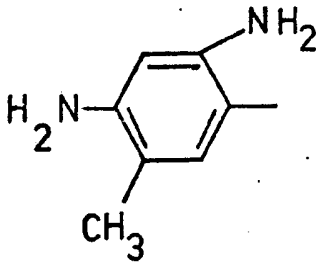
IX



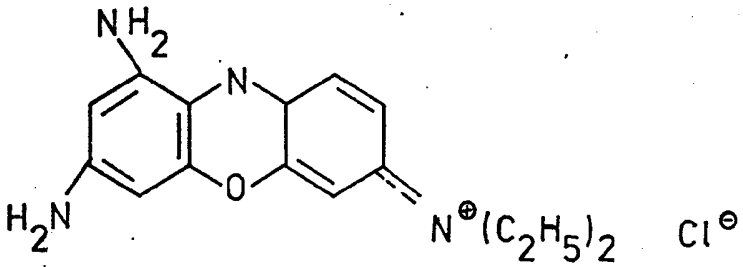
X



XI



XII



XIII