



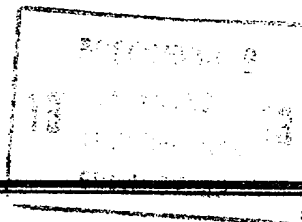
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1072802 A**

³(51) С 07 С 179/053; С 08 F 4/38;
С 08 К 5/14

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 2636896/23-04
(22) 03.07.78
(31) 7707356
(32) 04.07.77
(33) Нидерланды
(46) 07.02.84. Бюл. № 5
(72) Хендрик Хансма и Арнольд Шредер
(Нидерланды)
(71) Акцо Н.В. (Нидерланды)
(53) 547.592.12-39(088.8)
(56) 1. Краткая химическая энциклопедия. Т. 3. М., "Сов. энциклопедия", 1964, с. 926-927.
2. Патент Нидерландов № 102766, кл. С 08 F, опублик. 1962.
3. Патент Нидерландов № 95259, кл. С 08 F, опублик. 1960.
4. Патент ФРГ № 1060857, кл. 12 о 25, опублик. 1959.
5. Cosijn A.H.M. and Ossewold M.G.J. 1,1-Dihydroperoxycyclohexane isolation and evidence of structure, Rec.Trav.Chim.Pays.-Bas., 1968. v.87, № 11, p.1264-71.

(54)(57) 1. КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕ-
ННИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ,
содержащая перекись циклогексанона
и растворитель, о т л и ч а ю щ а я -
с я тем, что, с целью повышения кон-
центрации перекисного компонента и
повышения стабильности композиции,
в качестве перекиси циклогексанона
она содержит 9-60 мас.% 1,1-дигидро-
пероксициклогексана,, а в качестве
растворителя 40-91 мас.% воды, одно-
или многоатомного спирта, простого
эфира спирта, сложного эфира одно-
или многоосновной алифатической или
ароматической карбоновой кислоты,
кетоспирта или их смеси.

(19) **SU** (11) **1072802 A**

Изобретение относится к усовершенствованной композиции для отверждения непредельных полиэфирных смол, состоящей из перекиси циклогексанона и растворителя, в частности к жидкой композиции, не расслаивающейся при температурах ниже 0°C , которая может найти применение для отверждения непредельных полиэфирных смол.

Перекиси циклогексанона получают путем взаимодействия циклогексанона с перекисью водорода. В зависимости от условий реакции могут быть получены различные соединения, например, (бис-1-оксициклогексил)-пероксид, (1-окси-1'-гидропероксициклогексил)-пероксид и бис-(1-гидропероксициклогексил)-пероксид [1].

По причинам безопасности вышеуказанные соединения, плавящиеся при $69-71$, 78 и $82-83^{\circ}\text{C}$ соответственно и являющиеся, следовательно, твердыми при комнатной температуре, выпускают не в чистом виде, а исключительно в десенсибилизированной форме. Так, например, известны пастообразные композиции, в которых в качестве десенсибилизирующего агента используют сложные эфиры фталевой кислоты, например, дибутил или диметилфталат. Однако вышеуказанные перекиси циклогексанона плохо растворяются в этих десенсибилизирующих агентах и поэтому не пригодны для получения жидких композиций, содержащих перекись в применяемых на практике количествах.

Известно использование в качестве растворителя для перекиси дициклогексанона алкилфосфатов, алкильная группа или группы которых содержат не более 4 атомов углерода, в частности триэтилфосфат. С использованием этого десенсибилизирующего агента можно получить растворы перекиси 1-окси-1'-гидропероксициклогексана в триэтилфосфате, концентрация которых при комнатной температуре равна 50% [2].

Известна композиция, представляющая собой смесь перекисей бис-(1-оксициклогексана) и 1-окси-1'-гидропероксициклогексана, растворенных в триэтилфосфате [3].

Известен способ получения маслянистой смеси различных перекисей циклогексанона, согласно которому очень чистые кристаллические перекиси дициклогексанона этой маслянистой смеси довольно хорошо растворяются в спиртах, например метаноле, сложных эфирах, например дибутилфталате, кетонах, например циклогексаноне, и углеводородах, например бензоле и толуоле [4].

Известна порошковая композиция на основе перекиси циклогексанона и воды, в которую в целях улучшения растворимости ее в органических жид-

костях вводят поверхностно-активное вещество, а также органическую жидкость типа пластификатора с т. всп. выше 100°C и т. кип. выше 150°C [5].

Недостатком известной композиции является то, что композиция циклогексанона плохо растворяется в используемом пластификаторе.

Общими недостатками всех известных композиций, содержащих перекиси циклогексанона, являются низкая растворимость этих перекисей в используемых органических растворителях (не превышающая 50%), что снижает, например, эффективность их применения для отверждения непредельных полиэфирных смол, а также их незначительная стабильность, особенно при температурах ниже 0°C .

Цель изобретения - повышение концентрации перекисного компонента и повышение стабильности композиции.

Поставленная цель достигается тем, что композиция для отверждения непредельных полиэфирных смол, содержащая перекись циклогексанона и растворитель, в качестве перекиси циклогексанона содержит $9-60$ мас. % 1,1-дигидропероксициклогексана, а в качестве растворителя $40-91$ мас. % воды, одно-или многоатомного спирта, простого эфира спирта, сложного эфира одно-или многоосновной алифатической или ароматической карбоновой кислоты, кетоспирта или их смеси.

В качестве растворителя используют сложный эфир многоосновной алифатической или ароматической карбоновой кислоты. Композиция обычно дополнительно содержит $0,1-10$ мас. % H_2O_2 и $0,2-5$ мас. % бис(1-гидропероксициклогексил)-пероксида.

Установлено, что 1,1-дигидропероксициклогексан прекрасно растворяется в несодержащих фосфор растворителях, таких как вода, одно-или многоатомные спирты, простые эфиры спиртов, эфиры одно-или многоосновных алифатических или ароматических карбоновых кислот, кетоспирты и кетозфиры, или смесях этих растворителей. Установлено также, что при охлаждении этих растворов в соответствии с изобретением до температуры ниже 0°C , например до -20°C , они не расслаиваются и из них не выпадают кристаллы.

В качестве примеров растворителей, которые могут использоваться в композиции в соответствии с изобретением, можно указать следующие соединения: сложные эфиры фталевой кислоты, например диметилфталат, ди-н-бутилфталат, диизобутилфталат и бис(2-этилгексил)-фталат; сложные эфиры адипиновой кислоты, например диметиловый эфир адипиновой кислоты; сложные эфиры уксусной кислоты, на-

пример этилацетат, *n*-бутил-или изобутилацетат, *n*-амил-или изоамилацетат; спирты, например *n*-бутиловый, изобутиловый, этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, гексиленигликоль, тетра- и гексаметиленгликоль; неполные эфиры многоатомных спиртов, например 2-метоксиэтанол, 2-этоксиэтанол, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль и их моноэфиры; кетоспирты, например диацетоновый спирт, и кетоэфиры, например 4-метокси-4-метил-2-пентанон. Могут использоваться также двойные или тройные смеси этих соединений.

В состав предлагаемых композиций могут вводиться также при желании разбавители, загустители (если хотят получить вязкие, пастообразные или тестообразные композиции), пленкообразующие агенты, например нитроцеллюлозу, стабилизаторы и внутренние красители или пигменты, которые могут служить индикаторами качества перемешивания при приготовлении гомогенных смесей. К растворам в соответствии с изобретением могут добавляться также и другие перекисные соединения или составы, например H_2O_2 , 1,1-дигидропероксициклогексан получают, используя известный способ [5], путем обработки циклогексанона избытком концентрированной перекиси водорода в триэтилфосфате.

Содержание 1,1-дигидропероксициклогексана в предлагаемых композициях может колебаться в широких пределах. Предпочтительными являются композиции, в которых содержится 9-60 мас.% 1,1-дигидропероксициклогексана, что соответствует содержанию активного кислорода примерно 2-13 вес.%. Предпочтительно предлагаемые композиции могут содержать примерно 9-60 мас.% 1,1-дигидропероксициклогексана, до 5 мас.% бис-(1-гидропероксициклогексил)-пероксида, 0,1-10 мас.% H_2O_2 и остальное растворитель. Для определения содержания 1,1-дигидропероксициклогексана в концентрированных растворах (более 50%) требуется соблюдать особые меры безопасности. Поэтому при определении концентраций этих растворов используют метод, позволяющий установить, что они содержат более 50% основного пероксида.

Предлагаемые композиции пригодны для использования в химических реакциях, протекающих под действием свободных радикалов. В комбинации с соединениями, действующими как катализаторы, такими как соли переходных металлов, например Fe, Mn, Co, ванадия, Se и т.д., органические и неорганические кислоты они особенно подходят для использования в качестве

инициатора отверждения смесей ненасыщенных полиэфирных смол и соответствующих мономеров. Под ненасыщенными полиэфирными смолами в данном случае понимают продукты конденсации смесей малеинового ангидрида и многоосновной алифатической и/или ароматической карбоновой кислоты или их ангидридов, например, фталевого ангидрида и диэтиленгликоля или дипропиленгликоля, или смеси этих диолов.

В качестве примеров подходящих для сополимеризации мономеров можно указать стирол, дивинилбензол, метилметакрилат, винилацетат, диаллилфталат, триаллилизоцианурат, *N*-винилпирролидон, алкилдигликолькарбонат, триметилолпропан, моно- и диаллиловый эфир.

Пример 1 (сравнительный). Смесь из 90 вес.% бис-(1-оксициклогексил)-пероксида, 0,08 вес.% H_2O_2 и примерно 10 вес.% воды (содержание активного кислорода 6,3 вес.%) добавляют в течение часа при перемешивании при 20°C к такому количеству диметилтерефталата, чтобы по окончании этого времени оставалось бы значительное количество нерастворенного материала.

Затем этот нерастворенный материал отфильтровывают при 20°C. В полученном насыщенном растворе определяют содержание активного кислорода, по которому определяют растворимость бис-(1-оксициклогексил)-пероксида в диметилфталате при 20°C.

Таким же образом определяют растворимость бис-(1-оксициклогексил)-пероксида в других растворителях при +20 и -20°C.

Пример 2 (сравнительный). Смесь из 91 вес.% (1-гидроперокси-1'-оксициклогексил)-пероксида, 0,04 вес.% H_2O_2 и около 9 вес.% воды (содержание активного кислорода 11,85 вес.%) добавляют при интенсивном перемешивании в течение часа при 22°C к такому количеству диметилфталата, чтобы по окончании этого времени оставалось бы значительное количество нерастворенного материала.

Затем этот нерастворенный материал отфильтровывают при 22°C. В полученном таким образом насыщенном растворе определяют содержание активного кислорода, по которому рассчитывают растворимость (1-гидроперокси-1'-оксициклогексил)-пероксида в диметилфталате при 22°C.

Подобным образом определяют растворимость (1-гидроперокси-1'-оксициклогексил)-пероксида в других растворителях при +22 и -22°C.

Пример 3 (сравнительный). Смесь из 97 вес.% бис-(1-гидропер-

оксициклогексил)-пероксида, 0,06 вес. % H_2O_2 , 1,5 вес. % (1-гидроперокси-1'-оксициклогексил)-пероксида, 0,5 вес. % циклического димера циклогексанонпероксида и менее 1 вес. % воды (содержание активного кислорода 18,0 вес. %) добавляют при интенсивном перемешивании в течение часа при 20°C к такому количеству диметилфталата, чтобы по окончании этого времени оставалось бы значительное количество нерастворенного материала.

Затем этот нерастворенный материал отфильтровывают при 20°C. В полученном насыщенном растворе определяют содержание активного кислорода, по которому рассчитывают растворимость бис-(1-гидропероксициклогексила)-пероксида в диметилфталате при 20°C.

Подобным образом определяют растворимость бис-(1-гидропероксициклогексил)-пероксида в других растворителях при +20 и -20°C.

Пример 4. 100 г 43%-ного (вес. %) раствора 1,1-дигидропероксициклогексана в диэтиловом эфире смешивают до получения гомогенной смеси с примерно 40 г диметилфталата. Эфир отгоняют из смеси при пониженном давлении при температуре не выше 20°C. Полученный в результате этого раствор 1,1-дигидропероксициклогексана в диметилфталате содержит примерно 50 вес. % этой перекиси. После хранения в течение нескольких недель при 20°C из раствора не выпадают кристаллы.

Подобным образом определяют растворимость этой перекиси в других растворителях при +20 и -20°C.

Результаты полученные в примерах 1-4 приведены в табл. 1.

Пример 5. К 120 г раствора 40,0 вес. % 1,1-дигидропероксициклогексана, 0,96 вес. % бис-(1-гидропероксициклогексил)-пероксида, 0,075 вес. % H_2O_2 и 4,8 вес. % воды в диэтиловом эфире добавляют 50,7 г н-бутилацетата. После этого диэтиловый эфир отгоняют при пониженном давлении. Выход составляет 105,7 г раствора перекиси в н-бутилацетате, содержащего, вес. %: активный кислород 10,0; 1,1-дигидропероксициклогексан 45,4; бис-(1-гидропероксициклогексил)-пероксид 1,1; перекись водорода 0,1; циклогексанон 0,3; вода 5,1 и н-бутилацетат 48.

При длительном хранении раствора при 0 и -20°C не наблюдается расслаивание и выпадение из него кристаллов.

К 30 г этого раствора добавляют 15,4 г н-бутилацетата и 45,4 г 30%-ного раствора (вес. %) нитроцеллюлозы в н-бутилацетате. В результате получают прозрачную жидкость с содер-

жанием активного кислорода 3,2 вес. %, прозрачность которого, а также содержание активного кислорода не изменились после 8-недельного хранения при 20°C.

Пример 6. Осуществляют согласно примеру 4, только вместо 40 добавляют 387 г диметилфталата, получая раствор, содержащий 9 вес. % 1,1-дигидропероксициклогексана.

После хранения в течение нескольких недель при 20°C из раствора не выпадают кристаллы.

Пример 7. Осуществляют согласно примеру 5, заменяя бутилацетат тем же количеством следующих растворителей: простой моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, простой моноэтиловый эфир пропиленгликоля, 2-этилгексанол, 3-метилпентанол-2, метилвалерат, амилацетат. Со всеми этими растворителями получают растворы, содержащие более 50% используемого пероксида.

При длительном хранении полученных растворов при 0 и -20°C не наблюдается расслаивание и выпадение из них кристаллов.

Пример 8. К 120 г раствора 40 вес. % 1,1-дигидропероксициклогексана, 0,96 вес. % бис-(1-гидропероксициклогексил)-пероксида, 0,075 вес. % H_2O_2 и 4,8 вес. % воды в простом диэтиловом эфире добавляют 383,6 г н-бутилацетата. Затем простой эфир отгоняют при пониженном давлении. Выход составляет 438,6 г раствора, состоящего, %: 1,1-дигидропероксициклогексан 9,2; бис-(1-гидропероксициклогексил)-пероксид 0,22; перекись водорода 0,02; циклогексанон 0,6; вода 1,03; бутилацетат 89,47.

После 4-недельной выдержки при -20°C никакой кристаллизации не наблюдают.

Пример 9. Готовят состав, содержащий, %: дигидропероксициклогексан 37,1; бис-(1-гидропероксициклогексил)-пероксид 4,9; перекись водорода 2,4; вода 4,2; циклогексанон 1,9; диизобутилфталат 49,5, смешением, г: 70%-ной H_2O_2 70,75; диизобутилфталата 72,5. 2н. H_2SO_4 0,56 мл; циклогексанона 57,3.

Температура реакции 25°C. После завершения реакции состав нейтрализуют и сушат. После длительной выдержки при -20°C никакой кристаллизации не наблюдают.

Пример 10. К 42,8 г 43%-ного раствора 1,1-дигидропероксициклогексана в простом диэтиловом эфире добавляют 4,0 г 70%-ной H_2O_2 , 33,6 г диметилфталата и 40,0 г диэтилового спирта. После удаления эфира путем перегонки при пониженном давлении при максимальной температу-

ре 20°C получают остаток в количестве 100 г, содержащий, %: 1,1-дигидропероксициклогексан 17,5; перекись бис-(1-гидропероксициклогексила) 1,0; перекись водорода 2,8; диметилфталат 33,6; диацетоновый спирт 40,0; 5 вода 5,1.

Общее количество активного кислорода 5,3 вес. %.

В процессе продолжительного хранения при -20°C этот раствор не подвергается кристаллизации.

Пример 11. К 120 г раствора, содержащего, вес. %: 1,1-дигидропероксициклогексан 40,0; бис-(1-гидропероксициклогексила)-пероксид 0,96; перекись водорода 0,075; и воды 4,8, в простом диэтиловом эфире добавляют 17,65 г 85%-ной перекиси водорода, 50,0 г диметилфталата и 27,35 г диэтиленгликоля. После удаления летучего растворителя при пониженном давлении и максимальной температуре 20°C получают 150 г остатка с общим содержанием активного кислорода 11,78 вес. %. Общий состав, вес. %: 1,1-гидропероксициклогексан 32,0; перекись водорода 10,0; диметилфталат 33,3; диэтиленгликоль 18,2; вода 6,5.

При хранении в течение нескольких недель при -20°C не наблюдается никаких признаков кристаллизации.

Пример 12. Смолу из непределенного полиэфира получают путем растворения 65 вес. ч. поликонденсата, состоящего из продукта реакции 1 моль малеинового ангидрида, 1 моль фталевого ангидрида, 1,1 моль пропиленгликоля и 1,1 моль диэтиленгли-

коля, кислотное число которого приблизительно равняется 30, в 35 вес. ч. стирола.

Для того, чтобы предотвратить преждевременное желатинирование, к смеси добавляют 0,012 вес. % гидрохинона.

Используемые растворы перекиси имеют следующий состав, вес./вес. %:

	А	В
1,1-Гидропероксициклогексан	40,0	20,2
бис-(1-Гидропероксициклогексил)-пероксид	3,3	1,1
бис-(1-Оксициклогексил)-пероксид	8,6	-
Перекись водорода	2,0	7,7
Вода	4,1	6,0
Диметилфталат	42,0	31,6
Диацетоновый спирт	-	33,4

В табл. 2 и 3 приведены результаты опытов по определению времени желатинизации и твердости с изменяющимися количествами перекиси или катализатора композиций А (сравнительной) и В соответственно.

Аналогично композиций В готовят составы на основе растворов, полученных с использованием различных растворителей при различном содержании 1,1-гидропероксициклогексана. Любой из приготовленных составов пригоден для полимеризации ненасыщенных полиэфирных смол. При этом получают результаты, аналогичные вышеописанным.

Т а б л и ц а 1

Растворитель	Перекись согласно примерам							
	1		2		3		4	
	при температуре, °C	растворимость	при температуре, °C	растворимость	при температуре, °C	растворимость	при температуре, °C	растворимость
Диметилтерефталат	20	4,4	22	10,5	20	15,3	20	>50
Дибутилтерефталат	20	3,6	22	7,6	20	15,5	20	>50
Бис-(2-этилгексил)-фталат	-20	3,4	-20	2,8	-20	7,1	-20	>50
	20	4,9	22	5,7	20	11,8	20	>50
	-20	3,4	-20	5,2	-20	7,3	-20	43

Продолжение табл. 1

Растворитель	Перекись согласно примерам							
	1		2		3		4	
	при тем-перату-ре, °C	раство-римость	при тем-перату-ре, °C	раство-римость	при тем-перату-ре, °C	раство-римость	при тем-перату-ре, °C	раство-римость
Н-Бутилацетат	20	7,9	22	20,6	20	32,8	20	>50
	-20	7,6	-20	6,1	-20	11,5	-20	45
Н-Бутиловый спирт	20	28,6	22	38,3	20	28,8	20	>50
	-20	23,4	-20	5,0	-20	9,0	-20	>50
Этиленгликоль	20	6,2	22	10,3	20	2,3	20	>50
	-20	6,3	-20	1,1	-20	1,5	-20	44
2-Метоксиэтанол	20	17,1	22	42,2	20	36,7	20	>50
	-20	16,2	-20	6,9	-20	14,8	-20	44
Диацетоновый спирт	20	11,7	22	16,2	20	35,1	20	>50
	-20	11,5	-20	5,3	-20	13,8	-20	>50
Вода	20	<1	20	<1	20	<1	20	>50

Т а б л и ц а 2

Количество на 100 ч. смолы, %	Количество кобальтового катализатора, содержащего 1% кобальта, %	Время желатинизации при 20°C, мин	Твердость после 6 ч
1	1	12	13
2	0,5	11	36
4	0,5	7	50

Примечание. Твердость в 4 мм - расщепление с 30% стеклянными матами рубленой стеклопружи.

Т а б л и ц а 3

Количество на 100 г смолы, %	Количество кобальтового катализатора, содержащего 1% кобальта, %	Время желатинизации при 20°C, мин	Твердость через 6 ч
2	0,25	10	86
2	1	4	94°
1	1	5	70