

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) 64873 B1

(51) Int. Cl.

C08F 283/01 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 103741
(22) Заявено на 17.09.1999
(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 19842796.4 (32) 18.09.1998 (33) DE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 8 на 31.08.2001
(45) Отпечатано на 31.07.2006
(46) Публикувано в бюлетин № 7
на 31.07.2006
(56) Информационни източници:
DE 967265; DE 3537548
US 5350797
(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
ELF ATOCHEM DEUTSCHLAND GMBH,
DUESSELDORF,
TERSTEEGENSTRASSE 28 (DE)

(72) Изобретател(и):
Juergen Groepper, Guenzburg (DE)

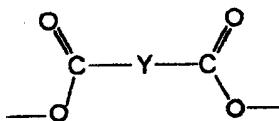
(74) Представител по индустриална собственост:
Фани Владимирова Божинова,
1000 София, п. к. 728

(86) № и дата на PCT заявка:

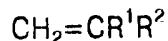
(87) № и дата на PCT публикация:

(54) СЪСТАВИ, СЪДЪРЖАЩИ РАДИКАЛОБРАЗУВАТЕЛИ И ФЛЕГМАТИЗИРАЩИ СРЕДСТВА, ИЗПОЛЗВАНЕТО ИМ И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО ИМ

(57) Изобретението се отнася до състави, които съдържат радикалообразуватели с 10-часов период на полуразпад при температура под 74°C и/или кетонпероксид и най-малко едно съединение с частична структура I



в която Y означава -HC=CH-, -HC=C(CH₃) или -C(=CH₂)-CH₂-. Съставът не съдържа винил- или α-заместени винилсъединения с обща формула



в която R¹ и R² независимо един от друг означават водород или произволен органичен остатък, който в присъствието на съдържащия се един или повече радикалообразуватели, при температура до около 70°C и при налягане около 1013 mbar реагира със съдържащото се в състава съединение със структура I до втвърдена полиестерна смола или съполимеризат. Изобретението се отнася и до съхранението на радикалообразувателите, до използването на съдържащите ги състави за втвърдяване на ненаситени полиестерни смоли и за полимеризационни и съполимеризационни реакции, както и до метод за получаване на състав, съдържащ кетонпероксид.

17 претенции

BG 64873 B1

(54) СЪСТАВИ, СЪДЪРЖАЩИ РАДИКАЛ-ОБРАЗОВАТЕЛИ И ФЛЕГМАТИЗИРАЩИ СРЕДСТВА, ИЗПОЛЗВАНЕТО ИМ И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО ИМ

Област на техниката

Изобретението се отнася до състави под формата на разтвор, които съдържат радикалообразуватели и флегматизиращи средства като разтворител, до съхранение на радикалообразувателите, използването на такива състави, съдържащи радикалообразуватели и флегматизиращи средства за втвърдяването на ненаситени полиестерни смоли и за полимеризационни и съполимеризационни реакции, както и до метод за получаване на кетонпероксид съдържащ състав под формата на разтвор.

Предшествашо състояние на техниката

Радикалообразувателите са химически съединения, които примерно чрез въздействие на топлина, светлина или катализатори при хомолитично разцепване на връзките се разпадат на радикали и с това могат да предизвикат започването на примерно радикални полимеризации. Отдавна е известно, че радикалообразуватели могат да предизвикат втвърдяването на ненаситени полиестерни смоли. Ненаситените полиестерни смоли са течни или твърди полупродукти, които се състоят от смес на дълговерижни ненаситени полиестери и ненаситени мономери (виж. *Ulmanns Encyklopadie der technischen Chemie*, 4 Auflage, Band 19, Seite 79 bis 80). Като радикалообразуватели за втвърдяване на такива ненаситени полиестерни смоли намират приложение най-различни пероксисъединения, азонитрили и азоалкани.

От DE-PS 967 265 е примерно известен разтвор от ненаситен полиестер и винилацетат като реактивен мономер, който се втвърдява чрез бензоилпероксид.

DE 35 37 548 A1 описва между другото състав от ненаситена полиестерна смола и стирол, към която се прибавя смес от различни азоалкани като радикалообразуватели.

Втвърдяването на ненаситен, свободен от мономери полиестер чрез дикумилпероксид, т.е. чрез пероксид с 10-часов период на полуразпад

при температура над +74°C, е известен от JP 50-159583 (17 юни 1974).

От US 5 350 797 са известни втвърдяващи се от топлина реактивни лепила, които между другото съдържат освен ненаситени още и евентуално свободни от стирол полиестерни радикалообразуватели, които имат 10-часов период на полуразпад при температури над 87°C.

Като радикалообразуватели за втвърдяване на ненаситени полиестерни смоли се използват примерно кетонпероксиди, по-специално метилетилкетонпероксид, метилизобутилкетонпероксид, циклохексанонпероксид и ацетилацетонпероксид, при температура на околната среда (10 до 40°C) или при повишена температура (до 120°C), евентуално във връзка с така наречените ускорители, като например кобалтов октат, железен октат или меден октат. Известно е, че радикалообразуватели най-общо и по-специално кетонпероксиди в чиста форма са чувствителни на удар и са експлозивни. По-специално кетонните пероксиди поради това се срещат на пазара с флегматизиращи средства, примерно естери на фталовата киселина, естери на фосфорната киселина, гликоли или други висококипящи разтворители. Въпреки разреждането, тези намиращи се в търговията разтвори от радикалообразуватели при транспорт, съхранение и обработване се класифицират като опасни. Тъй като при използването на тези радикалообразувателни разтвори, примерно за втвърдяване на ненаситени полиестерни смоли, се използват по-обикновени манипулации, често се ангажират неквалифицирана работна сила, което в миналото често водеше поради непрофесионална работа при преработването, транспортирането или съхранението им до тежки нещастни случаи като експлозии със смъртни случаи и тежко ранени, наранявания на очите, на кожата и пожари.

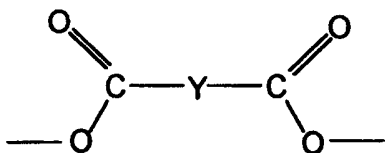
Желателно би било, концентрацията на радикалообразувателите в съдържащите ги разтвори чрез разреждане толкова да се понижи, че при транспортиране и съхранение те, съгласно нормите за класифициране на веществата при транспорт, да не трябва да се определят като опасни, какъвто би бил случая с пероксиди, по-специално кетонпероксиди като радикалообразуватели при съдържание на активен кислород под 1 %. При такива разредени радикалообразуватели при непрофесионална работа с тях няма да

съществува опасност или тя би била минимална. Известните флегматизиращи средства обаче не могат да се използват за получаването на такива силноразредени разтвори на радикалообразуващи средства, тъй като поради ниската концентрация на радикалообразувателя относително големи количества като например 5 до 20 тегл. % (по отношение на общия състав на ненаситената полиестерна смола и разтвора на радикалообразувателя) трябва да се прибавят към подлежащата на втвърдяване ненаситена полиестерна смола. В резултат на това ще се получи сравнително голяма част флегматизиращо средство във втвърдената полиестерна смола и чрез това неоползотворяеми втвърдени полиестерни смоли, които поради високото си съдържание на флегматизиращо средство, не биха могли да постигнат поставените от производителите на смоли механични, физически и химически свойства.

Поради това, задача на изобретението е, да създаде радикалообразувател в разтворител, който позволява от една страна радикалообразувателят да се съхранява и евентуално да се използва в по-висока концентрация (като например 6 или 9 % активен кислород при пероксиди) и от друга страна, те да са силно разредени (примерно до съдържание на активен кислород по-малко от 1 % при пероксиди, по-специално кетонпероксиди) и евентуално така разредени да се транспортират, без така силно разредените радикалообразуватели при това да намалят пригодността си за втвърдяване на полиестерни смоли.

Техническа същност на изобретението

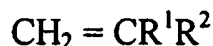
Съгласно изобретението е разработен състав под формата на разтвор, който съдържа най-малко един радикалообразувател и най-малко едно съединение като разтворител с частичната структура I



I

в която Y означава -HC=CH-, -HC-C(CH₃)- или -C(=CH₂)-CH₂-, предимно -HC=CH-, характеризиращ се с това, че радикалообразувателят

има или 10 часов период на полуразпад (10-h-NT) при температура под +74°C или е един кетонпероксид и съставът не съдържа винил- или алфа-заместени винилови съединения с обща формула II



II

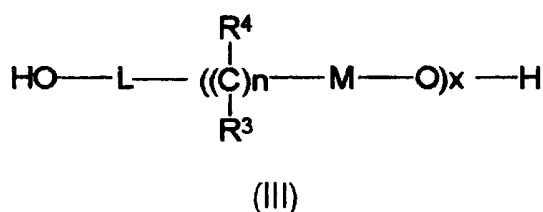
в която R¹ и R² независимо един от друг означават водород или произволен органичен остатък, които в присъствието на съдържащите се в състава един или повече радикалообразуватели при температура от около 70°C при налягане около 1013 mbar реагира със съдържащото се в състава съединение(я) с частичната структура (I) до втвърдена полиестерна смола или съполимеризат, при което като съединения с частична структура I са изключени мономерни диалкилестери на малеиновата, респективно фумаровата киселина с 1 до 20 C-атоми в алкиловия остатък и полиалкиленови етери с 1 или 2, съдържащи се в края групи на малеинова киселина и/или фумарова киселина и молекулно тегло от 6500 до 25 000, при което съдържащите се в края една или повече карбоксилни киселинни групи могат евентуално да са естерифицирани с C₁₋₈ алкил.

(От DE 32 13 946 A1 е известна втвърдяваща се полиестерформена маса, която между другото съдържа една полиалкилен термична полимеризатна компонента. При получаването на тази компонента между другото е известен състав от мономерни диалкилестери на малеиновата, респективно фумаровата киселини с 1 до 20 C атоми в алкиловия остатък и радикалообразуватели, при което този състав, непосредствено след получаването си, се превръща с полиалкиленестери с една или две етиленови ненаситени крайни групи като образува полиалкилен термичната полимеризатна компонента. За синтеза на тази компонента в DE 32 13 946 A1 е описан и един състав от радикалообразуватели и един полиалкиленестер с 1 или 2 стоящи в края групи на малеинова киселина и/или фумарова киселина с молекулно тегло 6500 до 25 000, в който стоящите в края една или повече карбоксилни киселинни групи могат евентуално да са естерифицирани с C₁₋₈ алкил. И двата състава не служат за съхраняването или за транспортирането на радикалообразувателите, а изключително само при получаването на смесени полимеризатни

компоненти.)

Изненадващо бе намерено, че гореописаните съединения с частичната структура I, които са свободни от обичайните, съдържащи се в ненаситените полиестерни смоли мономери, като например стирол, въпреки своята ненаситеност са подходящи за съхранение, за разреждане и/или транспорт на радикалообразуватели. Предимство на състава съгласно изобретението е, че радикалообразувателите от една страна могат да се съхраняват във висока концентрация (например със съдържание на активен кислород до 9 % за кетонпероксиди и други пероксиди). От друга страна радикалообразувателите в свободните от мономери съединения с частична структура I могат все пак да се разредят до съдържание на активен кислород по-малко от 1 %, без при това да се наблюдават обичайните при флегматизиращите средства влошавания на свойствата на смолата. Радикалообразувателите могат поради това без опасност да се транспортират в разтворител с частична структура I в силноразредени разтвори и да се използват от крайния потребител без опасност, при което те имат приблизително идентични механични, физични и химически свойства в сравнение с полиестерната смола, която е втвърдена с обичаен търговски кетонпероксид.

С предпочитание се касае до съединение с частичната структура I, което при 25°C и 1013 mbar е течен ненаситен олиго- или полиестер, който може да се получи чрез кондензиране на малеинова киселина, фумарова киселина, итаконова киселина и/или цитраконова киселина, предимно малеинова киселина и/или фумарова киселина, с един или повече диоли с формула III



в която n означава от 1 до 10, предимно 2 или 3, x означава от 1 до 100, предимно 1 до 10 и по-специално 1 до 3, R³ и R⁴ независимо един от друг означават водород или алкил с 1 до 10 C атоми, предимно 1 или 2 C-атоми, при което R³ и/или R⁴, особено в случай че n означава повече от 1, независимо един от друг означават во-

дород или алкил с 1 до 10 C атоми и L и M независимо един от друг могат да означават връзка (т.е. тогава L и/или M отсъстват, така че примерно HO- групата е директно свързана към (CR³R⁴)_n- групата) или арилен (предимно с 6 или 12 C атоми), предимно фенилен, по-специално 1,4-фенилен или чрез кондензация на малеинова киселина, фумарова киселина, итаконова киселина и/или цитраконова киселина както и една или повече алкил, арил- и арилалкилдикарбоксилни киселини с един или повече диола с формула III. Когато n е по-голям от 1, може примерно един от остатъците R³ или R⁴ да означава водород, а другия например да е към СН-група CH₃ и към следващата да е водород, например -(CHCH₃-CH₂-O)_x-.

При обичайните търговски диоли с формула III се касае примерно до етан-1,2-диол, пропан-1,2-диол, бутан-1,4-диол, хексан-1,6-диол, 2,2-диметил-пропан-1,3-диол, диетиленгликол, дипропиленгликол, диизопропиленгликол, триетиленгликол, трипропиленгликол (и техните полимери) и бисфенол А.

При алкил-, арил- и арилалкилдикарбоксилните киселини (които могат да се закупят от търговската мрежа или да се получат по стандартни методи) се касае до съединения с формула HO₂C-X-CO₂H, в която X означава алкилен или алкенилен с всеки от тях съдържащ от 1 до 20 C-атоми, предимно 1 до 12 C-атоми, арилен, ариленалкилен, арилендиалкилен с всеки от тях от 6 до 24 C-атоми, предимно 6 или 12 C-атоми и евентуално хетероатоми, подбрани между O, N и S, в ариленовата част и 1 до 6 C-атоми, предимно 1 до 3 C-атоми в алкиленовата част, при което всеки от споменатите остатъци може да е заместен еднократно или многократно с алкил с 1 до 6 въглеродни атоми, алкокси с 1 до 6 C-атоми, халоген, циано, нитро, amino, моно- или ди-C₁₋₆-алкиламино. Примери за това са янтарна киселина, глутарова киселина, адипинова киселина, азелаинова киселина, себаценова киселина, фталова киселина, изофталова киселина и терефталова киселина.

Обикновено съотношението на малеинова, фумарова, итаконова, цитраконова и/или другите киселини към диола с формула III в ненаситените олиго- или полиестери е около 1:1 до 2:1. Така може да се вложи олигоестер, който е получен при кондензация на 2 молекули малеи-

нова или фумарова киселина с 1 молекула етиленгликол. За предпочитане е молекулното тегло на ненаситения олиго- респективно полиестер да е между 100 и 2000, по-специално 200 до 2000. По-специално при съединението с частичната структура I се касае до полиестери, които намират също така приложение като съставки при ненаситени полиестерни смоли. Съединенията с частичната структура I са обикновено търговски продукти или могат да се получат по известни кондензационни методи (виж. например P. H. Selden "Glasfaserverstaerkte Kunststoffe 1967", Seiten 18 bis 25).

При получаващите се и използваните съгласно изобретението радикалообразуватели се касае до известни радикалообразуватели, например до кетонпероксиди, по-специално метилетилкетонни пероксиди, метилизобутилкетонпероксиди, циклохексанонпероксиди, ацетилацетонпероксиди или 3-метил-3-хидрокси-5-оксо-1,2-диоксициклопентан, пероксистерии (с 10-h-TN под +74° C) (например трет.-бутил-перокси-2-етилхексанат (с 10-h-TN = +73° C), трет.-бутил-перокси-3,5,5-триметилциклохексан, н-бутилестер на 4,4,-бис (трет.-бутилперокси)-валерианова киселина, етилов естер на 3,3-бис(трет.-бутилперокси)-маслена киселина), диалкилпероксиди (с 10-h-TN +74° C или над +74° C), предимно симетрични (например 2,5-бис(трет.-бутилперокси)-2,5-диметилхексан), алкилхидропероксиди (с 10-h-TN +74° C или над +74° C), диакилпероксиди (с 10-h-TN под +74° C), (например бис-бензоилпероксид (с 10-h-TN = +73° C), пероксикетали (с 10-h-TN +74° C или над +74° C), азонитрили (с 10-h-TN под +74° C), (примерно 1,1'-азо-бис(1-метилциклохексан), 2,2'-азобисизобутиро-нитрил с 10-h-TN = +64° C)) или азоалкани (с 10-h-TN +74° C или над +74° C). Кетонпероксиди и радикалообразуватели с 10-h-TN под +74° C са предпочитани. Особено предпочитани са кетонпероксидите. Всички споменати радикалообразуватели могат евентуално да са заместени, например с арил. Поради това диалкил- и алкилхидропероксидите обхващат също така и диаралкил- и аралкилхидропероксидите. Доколкото тези радикалообразуватели не се намират в търговията, те могат да се получат по познати методи (виж например Swern, „Organic Peroxides", Bd. 1, 1965, Wiley Interscience, по-специално страниците 13 до 18 и страница 50; W. Weigert,

"Wasserstoffperoxid und seine Derivate", 1978, по-специално страница 39 и страница 49).

Съществено е, че съставите съгласно изобретението не съдържат винил- или алфа-заместени виниловы съединения с обща формула II $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$, в която R^1 и R^2 независимо едни от друг означават водород или произволен органичен остатък и които в присъствието в състава на съдържащия се един или повече радикалообразуватели при температура до около 70° C и при налягане около 1013 mbar реагира със съдържащите се в състава едно или повече съединение(я) с частичната структура (I) до втвърдена полиестерна смола или съполимеризат. Това ще рече, че тези мономери, които обикновено се съдържат в ненаситени полиестерни смоли, не трябва да присъстват в съставите съгласно изобретението, тъй като в противен случай не се получава желаната стабилност при съхранение. Типични мономери, които присъстват при обичайните ненаситени полиестерни смоли, но които не трябва да присъстват в съставите съгласно изобретението, са стирол, дивинилбензол, винилацетат, диалилфталат, винилтолуен, акрилова и метакрилова киселини и естери на акрилова и метакрилова киселини, например метилметакрилат и метилакрилат. Поради това R^1 във формула II е примерно водород или метил, докато R^2 означава евентуално заместен арилов (например фенолов), ацетатен или остатък на карбоксилна киселина или на естер на карбоксилна киселина. Най-общо R^1 може да означава n-C_{1-10} -алкил (или общо алкил) или арил и R^2 да означава водород или произволен органичен остатък. R^1 и/или R^2 могат също така да означават остатък, който съдържа азот, кислород, силиций, фосфор, сяра или халоген. Естествено всички тези съединения, които в същност попадат под общата дефиниция на съединенията с формула II, но които все пак при нормално налягане и температура до 70° C не дават значително омрежавяване със съединение с формула I (и наличните радикалообразуватели), могат да се намират в съставите съгласно изобретението, тъй като тогава тяхната стабилност при съхранение е най-малко достатъчна.

Освен това състава съгласно изобретението може да съдържа и стабилизиращо средство, по-специално 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол и 4-нонилфенол, с предпочитане в концентрация

от 0.01 до 10 тегл. %, по-добре от 0.01 до 1 тегл. % (по отношение на целия състав) и евентуално други обичайни прибавки.

Предпочита се радикалообразувателите или радикалообразувателите в състава съгласно изобретението да са един или повече кетонпероксиди, съдържанието на активен кислород на състава да възлиза на 0.5 до 9 %, по-специално 0.5 до 1 %. Ако съставът съгласно изобретението съдържа като радикалообразуватели други пероксисъединения, то тогава се предпочита съдържанието на активен кислород на състава да е 0.5 до 9 %, по-специално 0.5 до 1 %. Ако съставът от изобретението съдържа азоалкани или азонитрили като радикалообразуватели, то тяхната предпочитана концентрация в състава е 5 до 70 тегл. % (по отношение на цялостния състав).

Като подходящи за използване като разтворители за лагериране и/или транспорт на един или повече от споменатите радикалообразуватели се оказват освен вече споменатите съединения с частичната структура I, които могат да се съдържат в състава съгласно изобретението, също така и достъпните в търговията диалкилови естери на малеинова киселина и/или фумарова киселина с разклонен или праволинеен C_{1-20} -алкил, по-специално диетилмалеинат, ди-н-бутилмалеинат, диизобутилмалеинат, ди-трет.-бутилмалеинат, ди-2-етилхексилмалеинат, диизодецилмалеинат, диетилфумарат, ди-н-бутилфумарат, диизобутилфумарат, ди-трет.-бутилфумарат, ди-2-етилхексилфумарат и диизодецилфумарат. Предпочита се ди-н-бутилмалеинат. Състави от последно споменатите естери на малеинова, респективно фумарова киселина и радикалообразуватели са известни от DE 32 13 946 A1 (виж по-горе), но тук за първи път се описва тяхното използване, както и на останалите от DE 32 13 946 A1 полиалкиленетери със стоящи в края една или повече групи на малеинова и/или фумарова киселина, за лагериране или за транспортиране на радикалообразуватели.

Използването на съединенията с частична структура I (включително диалкиловите естери на фумарова и малеинова киселина) позволява да се разреждат радикалообразувателите до съдържание на активен кислород под 1 %, респективно в случай на азосъединения до концентрация по-ниска от 5 тегл. % (по отношение на цялостния състав), при което въпреки ненаситеността

поради частичната структура I, изненадващо се получава добра стабилност при съхранение в продължение на месеци при стайна температура. Също така съхранението при температури по-високи от стайна, например при 50°C, за по-дълъг период от време не води до съществено разлагане на радикалообразувателя в разтворителя. Ако примерно се разтвори кетонпероксид в един от споменатите разтворители и се съхранява при 50°C, то в продължение на много дни и седмици не се получава повишаване на температурата на разтвора, което би означавало екзотермично разграждане на кетонпероксида. Също намаляване на пероксидното съдържание, определено чрез съдържанието на активен кислород, при стайна температура, както и при 50°C, отговаря приблизително на това на разтвори на съответния кетонпероксид в обичайните флегматизиращи средства. Нещо повече, прибавянето на обичайни стабилизатори към разреждени разтвори на радикалообразувателя дава възможност и възпрепятства допълнително минималното разграждане на радикалообразувателя в използваните разтворители. Аналогични резултати се получават и при други радикалообразуватели като пероксистерии, пероксикетали, диалкилпероксиди, алкилхидропероксиди, азонитрили, азоалкани и диацилпероксиди.

Оказа се, че е особено подходящ състав под формата на разтвор, който съдържа най-малко един радикалообразувател с 10-h-НТ под +74°C и/или един кетонпероксид, най-малко едно съединение с по-горе дефинираната частична структура I (включително диалкилови естери на фумаровата и малеиновата киселина) и които не съдържат мономерни съединения с по-горе дефинираната частична структура II, за използване за втвърдяване на ненаситени полиестерни смоли, при което се получават втвърдени полиестерни смоли само с минимални отклонения на или с идентични механични, физични и химични свойства в сравнение с втвърдените полиестерни смоли, получени при прибавяне на обичайните в търговията радикалообразувателни разтвори. Това може да се дължи на използвания като разтворител олиго-, респективно полиестер с частичната структура I (включително диалкилови естери на фумарова и малеинова киселина), който се вгражда в образуваната при втвърдяването мрежеста структура на полиестерната

смола. В резултат на това втвърдената полиестерна смола не съдържа несвързани флегматизиращи средства, което особено при използване на смолите за формовъчни части, които влизат в контакт с хранителни вещества и питейна вода, е от особено предимство, тъй като не може да настъпи мигриране на флегматизиращото средство. Освен това се предпочита съдържащия се в ненаситената полиестерна смола полиестер и използвания като радикалообразователен разтворител олиго-, респективно полиестер (включително диалкилови естери на фумарова и малеинова киселина) да имат еднакви структурни единици; например полиестера на ненаситената полиестерна смола и полиестера на радикалообразователния разтворител да са получени чрез кондензация на малеинова киселина с етиленгликол.

Втвърдяването на ненаситената полиестерна смола, която се състои от разтвор на един или повече ненаситени полиестери в един или повече мономерни, може например да се осъществи чрез метод известен като студено втвърдяване. При този метод втвърдяването се извършва чрез разделено по време прибавяне на един или повече кетонпероксиди (със съдържание на активен кислород от 0.5 до 9 %) в подходящ разтворител и евентуално ускорител, евентуално също така в разтвор, към ненаситената полиестерна смола при стайна температура. Като ускорители могат да се използват обичайните намиращи се в търговията метални ускорители, например ванадиев октат, кобалтов октат, кобалтов нафтенат, железен октат, меден октат, по-специално кобалтовите съединения, и то самостоятелно или като смес. Втвърдяването може да започне без външно въвеждане на топлина и се означава като студено втвърдяване при все че температурата през време на втвърдяването може да се повиши до над 100°C. Прибавянето на пероксидния разтвор и на ускорителя може да стане или на ръка или чрез дозиращ апарат. Колкото е по-висока концентрацията на двата компонента, т.е., колкото е по-малък обема, толкова по-трудно е точното дозиране, особено при използване на дозиращ апарат. Използването съгласно изобретението на съединение с горedefинираната частична структура I (включително диалкилови естери на фумарова и малеинова киселина) като разтворител на кетонпероксида дава възможност за

разреждане на пероксида до съдържание на активен кислород под 1%. Голямото разреждане на кетонпероксида в разтворител позволява голям обем от кетонпероксиден разтвор да се прибавя към втвърдяващата се полиестерна смола. Това означава от своя страна улеснение при точното дозиране на пероксида. Така при съдържание на активен кислород под 1 % кетонпероксидни разтвори в съединение дефинирано по-горе с частичната структурна формула I (включително диалкилови естери на фумарова и малеинова киселина) може да се прибавя в количества от около 5 до 20 тегловни % (по отношение на цялостния състав) към подлежащата на втвърдяване полиестерна смола. Ако се прибавят сравними количества от традиционните кетонпероксидни разтвори в обичайните флегматизиращи средства към ненаситената полиестерна смола за втвърдяването ѝ, то в резултат ще се получат неизползваеми за по-нататъшната ѝ преработка втвърдени полиестерни смоли с лоши механични, физични и химични свойства. Това че кетонпероксида (респективно други радикалообразователи) може да се използва в големи разреждания за втвърдяване на ненаситени полиестерни смоли, води до възможността хомогенизирането да се извършва в статични и динамични смесители при съотношение на ненаситената полиестерна смола към пероксид от около 8:20, което е значително по-добре и по-точно отколкото при съотношение 99:1, какъвто е случая при прилагането на обичайните до сега висококонцентрирани кетонпероксидни (съответно радикалообразуващи) разтвори.

За студено втвърдяване при около 10 до 40°C начална температура са подходящи примерно кетонпироксиди като метилетилкетонпероксид, метил изобутилкетонпероксид, циклохексанонпероксид, ацетилацетонпероксид или 3-метил-3-хидрокси-5-оксо-1,2-диоксициклопентан, както и дибензоилпероксид в комбинация с аминоксиди (например N,N-диметиланилин).

Използваните при студено втвърдяване метални ускорители могат да бъдат разтворени в същите разтворители като използваните за втвърдяването кетонпероксиди или в други подходящи разтворители като например ксилол, стирол, диизобутилфталат, като последния се предпочита, тъй като обема на ускорителния разтвор е значително по-малък от обема на радикалоб-

разуваелния разтвор, тъй че ускорителния разтворител няма отрицателно влияние върху свойствата на втвърдената полиестерна смола.

Алтернативно на метода за втвърдяване на студено могат ненаситени полиестерни смоли да се втвърдят по известния метод на топло - респективно горещо втвърдяване. За целта се използват най-вече пероксиестери, диацилпероксиди и азонитрили, при което могат да се влагат пероксиди със съдържание на активен кислород от 0.5 до 9 %. В случая сместа от ненаситена полиестерна смола и радикалообразуваелен разтвор за целите на втвърдяването трябва да се затопли от външна топлина (начална температура например 80 до 100°C). При използването на пероксиестери като радикалообразуватели за втвърдяването на ненаситени полиестерни смоли могат също така, с оглед съкращаване на времето на втвърдяване, да се използват по-горе описаните метални ускорители, особено кобалтов ускорител.

Ненаситени полиестерни смоли, които се втвърдяват чрез радикалообразуватели, са например: разтвори на кондензати от дикарбонови киселини и диоли в полимеризиращи се ненаситени мономерни (например стирол, (метил)метакрилат, метилакрилат, винилтолуен, винилацетат, диалкилфталат). Тези кондензати се получават чрез взаимодействие на

а) малеинова киселина и/или фуларова киселина с един или повече диола (например етан-1,2-диол, пропан-1,2-диол, бутан-1,3-диол, хексан-1,6-диол, 2,2-диметил-пропан-1,3-диол, бисфенол А),

б) малеинова киселина и/или фуларова киселина с една или повече наситени дикарбонови киселини (например янтарна киселина, глутарова киселина, адипинова киселина, азелаинова киселина, себаценова киселина, фталова киселина, изофталова киселина, терефталова киселина) с един или повече диола (например етан-1,2-диол, пропан-1,2-диол, бутан-1,3-диол, хексан-1,6-диол, 2,2-диметил-пропан-1,3-диол, бисфенол А),

в) една или повече наситени дикарбонови киселини и метакрилова киселина с наситени диоли, така че метакриловата киселина се намира само в началото и в края на полиестерната верига, (Аналогично може и циклопентадиен да се намира в началото или в края на полиестерната верига.)

Освен вече споменатите кетонпероксиди като радикалообразуватели намират приложение и пероксиестери, например трет.-бутилпероксид-2-етилхексанат, трет.-бутил-перокси-3,5,5-триметилциклохексан, н-бутилов естер на 4,4-бис(трет.-бутилперокси)-валерианова киселина, етилов естер на 3,3-бис(трет.-бутилперокси)маслена киселина и трет.-бутил-пероксибензоат, пероксикетали, например бис(трет.-бутилперокси)-3,5,5-триметилциклохексан и бис (трет.-бутилперокси)-циклохексан, диаралкипероксиди, диалкилпероксиди, например 2,4-бис(трет.-бутилперокси)-2,4-диметилхексан и 2,5-бис(трет.-бутилперокси)-2,5-диметилхексан, алкилхидропероксиди, например трет.-бутилхидропероксид, 2,5-диметил-2,5-дихидропероксидхексан, трет.-амилхидропероксид и р-метанхидропероксид, аралкилхидропероксиди, например кумилхидропероксиди и 1,3-диизопропилбензолмоно- и -дихидропероксид, азонитрили, например 1,1'-азо-бис(1-метил-циклохексан) и азобутиронитрил (AIBN), азоалкани и диацилпероксиди, например дибензоилпероксид, дилаурилпероксид, диацетилпероксид и диизононанил пероксид.

Разтвори на радикалообразуватели с 10-h-НТ под +74°C и/или кетонпероксид в едно или повече съединения с горепосочената частична структура I (включително диалкилови естери на фуларовата и малеиновата киселина) могат да се използват също така и като инициатори за полимеризация, съполимеризация и присадени полимеризации, както и за омрежаване на полимери и/или съполимери и на различни други мономерни.

Разтвори на радикалообразуватели в съединения като тези с по-горе дефинираната частична структура I (включително диалкилови естери на фуларовата и малеиновата киселина) могат да се получат по обичаен начин, например чрез разтваряне на предварително получен радикалообразувател и евентуално на други присъстващи съставки като например стабилизиращи средства, в съответния разтворител. (Съединенията с частична структура I (включително диалкилови естери на фуларовата и малеиновата киселина) тук често се означават като разтворители, тъй като предпочитаните съединения са течни при нормални условия.

В случая на кетонпероксиди те също могат да се получат in situ в съединение с частична

структура I (включително диалкилови естери на фумарова и малеинова киселина), като съответния кетон се разтвори в съединение с частична структура I (включително диалкилови естери на фумарова и малеинова киселина) и след това в този разтвор се превръща в желания кетонпероксид. Това може например да се осъществи чрез прибавяне на кисел разтвор на водороден пероксид към разтвор на кетон в съединение с частична структура I (включително диалкилови естери на фумарова и малеинова киселина), последващо неутрализиране, отделяне на водната фаза, сушене на органичната фаза и евентуално по-нататъшно разреждане на кетонпероксидния разтвор. Така получените кетонпероксидни разтвори дават при използването им за втвърдяване на ненаситени полиестерни смоли намалени количества мигриращи и изпаряващи се TOCs (TOC = общо количество на екстрахиращи се или летливи органични въглеродородни съединения) във втвърдената полиестерна смола, което води до намалено замърсяване на околната среда чрез такива съединения при използването на втвърдената полиестерна смола в областта на хранителните стоки и питейната вода, както и при предмети от домакинството и в транспортните средства.

При получаването на разтвори на радикалообразуватели в съединения с горепосочената частична структура I (включително диалкилови естери на фумарова и малеинова киселина), както и при работа с тях, при използването и разреждането им трябва да се спазват обичайни предпазителни мерки за работа с радикалообразуватели като например при работа с органични пероксиди, описани във фирмената литература „Safe Handling of Organic Peroxydes“ на фирмата Elf Atochem. Особено трябва да се внимава по възможност да няма онечиствания в използваните химикали, вещества и съоръжения.

Изобретението се пояснява със следващите примери:

Примери за изпълнение на изобретението

Методи на изпитания

Съдържанието на активен кислород се определя йодометрично чрез титруване с натриев тиосулфатен разтвор.

10-h-НТ, т.е. температурата, при която в

продължение на 10 h се разпада 50 % от пероксида, може също така да се определи йодометрично чрез титруване с разтвор на натриев тиосулфат.

Barcol - твърдостта се измерва с Barcol - impressor.

Вискозитетите се измерват с Haake ротационен вискозиметър.

Използвани съединения

MEKP I: метилетилкетонпероксид Luperox GZ-S на фирмата Elf Atochem със съдържание на активен кислород от около 9.2 % и около 0.7 части водороден пероксид, около 6.6 части мономерни, около 1.8 части димерни и около 0.06 части тримерни метилетилкетонпероксиди.

MEKP II: метилетилкетонпероксид Luperox SP55 на фирмата Elf Atochem със съдържание на активен кислород от около 9.8 % и около 1.1 части водороден пероксид, около 6.9 части мономерни, около 1.8 части димерни и около 0.05 части тримерни метилетилкетонпероксиди.

Полиестер I: Свободен от разтворители, ненаситен полиестер POLIPLAST UP 079 на фирмата Carlo Ricco' & Fratelli S. p. A. с вискозитет 350 до 400 mPas, с молекулно тегло 1110, плътност при 20°C 1.085 до 1.095 kg/l и киселинно число от < 25 mg KOH/g.

Полиестер II: Свободна от мономери, средновискозна ненаситна полиестерна смола на базата на анхидрид на малеинова киселина и гликоли с търговското наименование Sconaran® UP-MHO S2 на фирмата BSL (Buna Sow Leuna, Mersburg, BRD) с вискозитет от 150 до 800 mPas (според DIN 53015), със средно молекулно тегло около 800, с киселинно число < 15 mg KOH/g (според DIN 53402), с индекс на цвят < 150 (според DIN 53409), и с индекс на пречупване при 20°C от 1.453 до 1.458 (според DIN 51423).

Ненаситена полиестерна смола Palatal P6:

Тази високореактивна полиестерна смола е ненаситен полиестер на база изофталова киселина в стирол и се доставя от фирмата BASF под наименованието Palatal P6. Вискозитет 1000 mPas (според DIN 53019), съдържание на стирол 34 % (според DIN 16945, 4.14).

Ненаситена полиестерна смола Palatal P4:

Тази среднореактивна полиестерна смола е ненаситен полиестер на база ортофталова киселина в стирол и се доставя от фирмата BASF под наименованието Palatal P4, Вискозитет 650 mPas

(според DIN 53019), съдържание на стирол 35 %
(според DIN 16945, 4.14).

Пример 1.

А) Изпитание за стабилност на радикалоб-
разувателите при 20°C след 3 месеца

Радикалобразувателите се разреждат в

разтворители 1:1. Съдържанието на активно ве-
щество се определя в началото и след 3 месеца
и намаляването по отношение на началното съ-
държание се изчислява в проценти. Данните са
изложени в таблица 1.

Таблица 1.

Пероксид	стабилиза- тор	начало активен кислород	след 3 мес. активен кислород	загуба в % от началното съдържание
МЕКР I в Diib	-	4.64 %	4.66 %	0 %
МЕКР II в Diib	-	4.92 %	4.93 %	0 %
ААР в DAA	-	1.83 %	1.83	0 %
МЕКР I в полиестер I	-	4.64 %	4.61 %	0.6 %
МЕКР II в полиестер I	-	4.91 %	4.89 %	0.2 %
ААР в в полиестер I	-	1.84 %	1.85 %	0 %
МЕКР I в полиестер I	0.25 % ВНТ 0.25 % 4-Non	4.49 %	4.48 %	0.2 %
МЕКР II в полиестер I	0.25 % ВНТ 0.25 % 4-Non	4.83 %	4.85 %	0 %
ААР в в полиестер I	0.25 % ВНТ 0.25 % 4-Non	1.88 %	1.81 %	3.7 %
МЕКР I в полиестер II	-	4.56 %	4.57 %	0 %
МЕКР II в полиестер II	-	4.82 %	4.83 %	0 %
ААР в в полиестер II	-	1.86 %	1.87 %	0 %

Diib == диизобутилфталат (флегматизиращо средство от нивото на техниката)

ААР = ацетилацетонпероксид

DAA = диацетоналкохол = 4-хидрокси-4-метил-2-пентанон (флегматизиращо средство от

нивото на техниката)

ВНТ = 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол

4-Non = 4-нонилфенол

В) Изпитание за реактивоспособност:

Дадените на таблица 1 смеси от радика-

лообразуватели се прибавят веднага след получаването си и 3 месеца по-късно към високореактивна ненаситена полиестерна смола Palatal P6 при условия за втвърдяване на студено. Използва се 2 тегловни %-ен разтвор на радикалообразувател и 1 % разтвор на кобалтов оксид в диизобутилфталат като ускорител при начална тем-

пература $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$. Определят се времето на желеиране и времето на втвърдяване, както и максимално постигнатата реакционна температура (пик) и Barcol твърдостта за оценяване на механичните свойства на втвърдената полиестерна смола. Резултатите са дадени на таблица 2.

Таблица 2.

пероксид	начална реактивоспособност			реактивоспособност след 3 месеца			
	време на желеир. (мин:сек)	време на втвърдяване	пик $^{\circ}\text{C}$	време на желеир. (мин:сек)	време на втвърдяване	пик $^{\circ}\text{C}$	Barcol твърдост след 24 ч
МЕКР I в Diib	17 : 45	28 : 20	154 $^{\circ}\text{C}$	14 : 36	23 : 34	157 $^{\circ}\text{C}$	38 - 40
МЕКР II в DMP	9 : 20	16 : 26	165 $^{\circ}\text{C}$	7 : 27	13 : 53	169 $^{\circ}\text{C}$	37 - 41
ААР в DAA	12 : 15	16 : 17	162 $^{\circ}\text{C}$	10 : 00	13 : 35	177 $^{\circ}\text{C}$	39 - 42
МЕКР I в полиестер I	15 : 50	26 : 13	156 $^{\circ}\text{C}$	12 : 32	21 : 29	165 $^{\circ}\text{C}$	42 - 45
МЕКР II в полиестер I	9 : 18	16 : 12	159 $^{\circ}\text{C}$	7 : 45	14 : 43	162 $^{\circ}\text{C}$	43 - 46
ААР в в полиестер I	15 : 00	18 : 37	171 $^{\circ}\text{C}$	14 : 44	18 : 25	170 $^{\circ}\text{C}$	44 - 47
МЕКР I в полиестер II	19 : 53	31 : 31	147 $^{\circ}\text{C}$	16 : 42	27 : 30	148 $^{\circ}\text{C}$	42 - 45
МЕКР II в полиестер II	11 : 18	19 : 19	158 $^{\circ}\text{C}$	9 : 16	16 : 24	161 $^{\circ}\text{C}$	42 - 45
ААР в в полиестер II	14 : 18	18 : 29	160 $^{\circ}\text{C}$	13 : 00	17 : 00	163 $^{\circ}\text{C}$	43 - 46

Всички разредени кетонпероксиди показват след 3 месеца леко повишена реактивоспособност. Измерената Barcol-твърдост е по-висока при използване на разтворители съгласно изобретението отколкото при използване на известните флегматизиращи средства.

Пример 2.

Тест за стабилност при 50°C след 5 дни:

Дадените на таблица 3 радикалообразуватели се разреждат в съотношение 1:1 диизобутилфталат, респективно с полиестер I. Съдържанието на активен кислород както и вискозитетът на разтворите се определят след смесването и 5 дни по-късно при 50°C. Резултатите са дадени на таблица 3:

Таблица 3.

пероксид	съдърж. на актив. кислор. начално	след 5 дни	загуба в % от началн. съдърж.	вискозитет в mPas	
				преди	след
трет.бутилпероктат в Diib	3.65 %	3.17 %	13.15 %	22	27
трет.-бутилпероктат в полиестер I	3.65 %	3.15 %	13.7 %	308	305
трет.-бутилпербензоат в Diib	4.1 %	4.1 %	0 %	20	20
трет.-бутилпербензоат в полиестер I	4.1 %	4.05 %	1.2 %	302	303
1,1-ди-бутилпероксициклохексан в Diib	3.1 %	3.03 %	2.26 %	23	22
1,1-ди-бутилпероксициклохексан в полиестер I	3.1 %	3.02 %	2.6 %	305	303
бензоилпероксидна паста в Diib	1.65 %	1.59 %	3.5 %	-	-
бензоилпероксидна паста в полиестер I	1.65 %	1.61 %	2.4 %	-	-

Измерванията на вискозитета показват, че чрез разтворените радикалообразуватели не е иницирирана полимеризация на използваните разтворители.

Пример 3.

А) Получаване на метилетилкетонпероксиди директно в полиестер II

Разтвор на 173 g 70 % водороден пероксид, 69 g мека вода (дейонизирана вода, получена чрез йонообменик) и 21 g 78 % сярна киселина се прибавя към намиращ се в стоманена чаша разтвор от 100 g полиестер II и 176 g метилетилкетон при -1 до +1°C в продължение на 25 до 30 min, при което се бърка интензивно. След това се бърка допълнително още 45 min при 0°C. Реакционната смес се неутрализира с 160 g 30 % разтвор на Na_2PO_4 и водната фаза се отделя. Органичната фаза се суши с 25 g натриев сулфат. Около 440 g метилетилкетонпероксид в полиестер II с 10.8 % съдържание на активен

кислород се разрежда с полиестер II до посоченото съдържание на активен кислород.

В) По същия метод както в пример 3 А) се получава метилетилкетонпероксиден разтвор при използване на дибутилмаленат като разтворител и се разрежда до 9 % съдържание на активен кислород.

С) За сравнение по метода от пример 3 А) се получава метилетилкетонпероксид при използване на диметилфталат (=DMT) като флегматизиращо средство и се наглася на 9 % съдържание на активен кислород.

Тест за стабилност

Съдържанието на активен кислород се определя след получаването на смесите и 5 дни по-късно при 50°C. Резултатите са дадени на таблица 4 и показват, че използвания МЕКР в разтворителя от изобретението има аналогична стабилност както флегматизиращите средства от нивото на техниката.

Таблица 4.

	активен кислород в началото	след 5 дни	загуба от началното съдържание
МЕКР в DMP	9 %	8.79 %	2.27 %
МЕКР в дибутил- малеинат	9 %	8.7 %	3.3 %
МЕКР в полиестер II	9 %	8.73 %	3 %
МЕКР в полиестер II	4.5 %	4.32 %	3.35 %

Д) Сравняване на реактивоспособността:

Получените съгласно А) - С) МЕКР-разтвори се използват за втвърдяване на ненаситени полиестерни смоли в стирол при условия на студено втвърдяване при 20°C. Резултатите са да-

дени на таблица 5 и те показват, че получените МЕКР-разтвори с използваните съгласно изобретението разтворители и тези получени с флегматизиращи средства от нивото на техниката имат аналогична реактивоспособност.

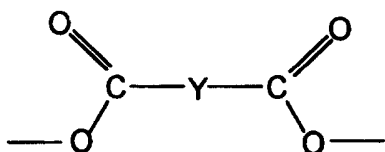
Таблица 5.

Palatal P4	активен кислород в началото	количес- тво (тегл. %)*	време на желира- не в мин.	време на втвърдя- ване в мин.	пик- екзотер- ма
МЕКР/DMP	9 %	2 %	27	45	118.3 °C
МЕКР/малеинат	9 %	2 %	28	47	119 °C
МЕКР/полиестер II	9 %	2 %	25	42	123 °C
МЕКР/полиестер II	4.5 %	4 %	26	43	122 °C
Palatal P6	активен кислород в началото	количес- тво (тегл. %)*	време на желира- не в мин.	време на втвърдя- ване в мин.	пик- екзотер- ма
МЕКР/DMP	9 %	2 %	18	25	173 °C
МЕКР/малеинат	9 %	2 %	19	26	170 °C
МЕКР/полиестер II	9 %	2 %	17	23	173 °C
МЕКР/полиестер II	4.5 %	4 %	18	25	175 °C

* = количество пероксид в тегловни % по отношение на общия състав.

Патентни претенции

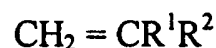
1. Състав под формата на разтвор, който съдържа най-малко един радикалообразувател и най-малко едно съединение като разтворител с частичната структура I,



I

в която Y означава -HC=CH-, -HC-C(CH₃)-

или -C(=CH₂)-CH₂-, характеризиращ се с това, че радикалообразувателят има 10-часов период на полуразпад при температура под +74°C и/или е един кетонпероксид и при условие, че съставът не съдържа винил- или алфа-заместени винилови съединения с обща формула II

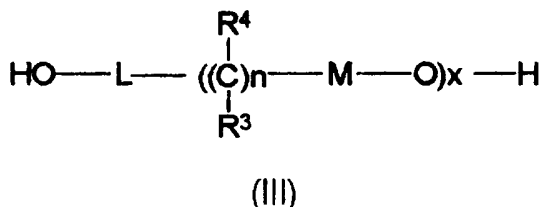


II

в която R¹ и R² независимо един от друг означават водород или произволен органичен остатък, които в присъствието на съдържащия се един или повече радикалообразувател(и) при температура до около 70°C и налягане около 1013 mbar реагира със съдържащото се в състава съединение(я) с частична структура (I) до втвърдене на полестерна смола или съполимеризат, при което

като съединения с частична структура (I) са изключени мономерни диалкилови естери на малеиновата, респективно фумаровата киселина с 1 до 20 C атома в алкиловия остатък и полиалкиленови етери с 1 или 2 съдържащи се в края групи на малеиновата киселина и/или фумаровата киселина и молекулно тегло 6500 до 25 000, при което съдържащите се в края една или повече карбоксилни киселинни групи в даден случай могат да са естерифицирани с C₁₋₈ алкил.

2. Състав съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че съединението с частична структура I е при 25°C и 1013 mbar течен ненаситен олиго- или полиестер, който може да се получи чрез кондензиране на малеинова киселина, фумарова киселина, итаконова киселина и/или цитраконова киселина с един или повече диоли с формула III



в която n означава от 1 до 10, x означава от 1 до 100, R³ и R⁴ независимо един от друг означават водород или алкил с 1 до 10 C атома и L и M независимо един от друг могат да означават връзка или арилен, или чрез кондензация на малеинова киселина, фумарова киселина, итаконова киселина и/или цитраконова киселина, една или повече алкил, арил- и арилалкил-дикарбоксилни киселини с един или повече диоли с формула III.

3. Състав съгласно една от претенциите 1 или 2, характеризиращ се с това, че съставът съдържа освен това и стабилизиращо средство, по-специално 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол и 4-нонилфенол, за предпочитане в концентрация от 0.01 до 10 тегл. % по отношение на целия състав и евентуално други обичайни добавки.

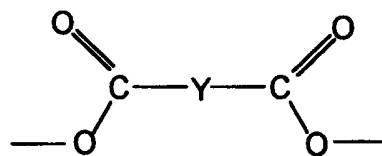
4. Състав съгласно една от претенциите от 1 до 3, характеризиращ се с това, че радикалообразувателят или радикалообразувателите е/са един или повече кетонпероксиди, за предпочитане един или повече метилетилкетонпероксиди, метилизобутилкетонпероксиди, циклоhexанонпероксиди, ацетилацетонпероксиди или 3-метил-3-хидрокси-5-оксо-1,2-диоксициклопентан, перок-

сиестери трет.-бутил-перокси-2-етил-хексанат и/или диацилпероксиди бис-бензоилпероксид.

5. Състав съгласно една от претенциите от 1 до 3, характеризиращ се с това, че радикалообразувателите са един или повече азонитрили.

6. Състав съгласно претенция 4, характеризиращ се с това, че съдържанието на активен кислород в състава възлиза на 0.5 до 9%, по-специално 0.5 до 1 %.

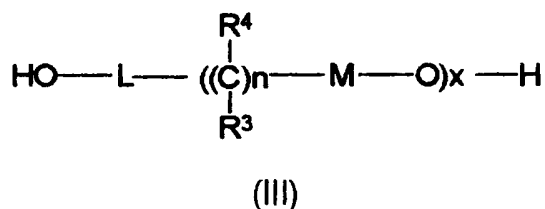
7. Използване на едно или повече съединения с частична структура I:



I

в която Y означава -HC=CH-, -HC-C(CH₃)- или -C(=CH₂)-CH₂-, като разтворител за съхранение и/или транспорт на един или повече радикалообразуватели, при което като съединения с частична структура I се изключват мономерни диалкилови естери на малеиновата, респективно фумаровата киселина с 1 до 20 C-атома в алкиловия остатък и полиалкиленетери с 1 или 2 поместени в края групи на малеиновата и/или фумаровата киселина и с молекулно тегло от 6500 до 25000, при което поместените в края група(и) на карбоновата киселина в даден случай могат да е (са) естерифицирани с C₁₋₈ алкил.

8. Използване съгласно претенция 7, характеризиращо се с това, че съединението с частична структура I е при 25°C и 1013 mbar течен ненаситен олиго- или полиестер, който може да се получи чрез кондензиране на малеинова киселина, фумарова киселина, итаконова киселина и/или цитраконова киселина с един или повече диоли с формула III



в която n означава от 1 до 10, x означава от 1 до 100, R³ и R⁴ независимо един от друг означават водород или алкил с 1 до 10 C атома и L и M независимо един от друг могат да озна-

чават връзка или арилен, или чрез кондензация на малеинова киселина, фумарова киселина, итаконова киселина и/или цитраконова киселина, с една или повече алкил, арил- или арилалкилдикарбоксилни киселини с един или повече диоли с формула III.

9. Използване съгласно една от претенциите 7 или 8, характеризиращо се с това, че радикалообразувателят или радикалообразувателите е/са един или повече кетонпероксиди, пероксиестери, диалкилпероксиди, включително диаралкилпероксиди, алкилхидроксипероксиди, включително аралкилхидропероксиди, диацетилпероксиди, пероксикетали, азонитрили и/или азоалкани.

10. Използване съгласно претенция 9, при което съдържанието на активен кислород на един или повече кетонпероксиди, пероксиестери, диалкилпероксиди, алкилхидропероксиди, диацетилпероксиди и/или пероксикетали възлиза на 0.5 до 9 %, по-специално 0.5 до 1 %.

11. Използване на състав съгласно претенция 1 за втвърдяване на ненаситени полиестерни смоли.

12. Използване съгласно претенция 11, характеризиращо се с това, че съдържащите се в състава едно или повече съединения с частична структура I и съдържащите се в ненаситената полиестерна смола ненаситени полиестери имат еднакви структурни единици.

13. Използване на състав съгласно претенция 11 или 12, характеризиращо се с това, че използваните един или повече радикалообразуватели са един или повече кетонпероксиди и иницират втвърдяването при 10 до 40°C, в даден случай в присъствието на един или повече метални ускорители.

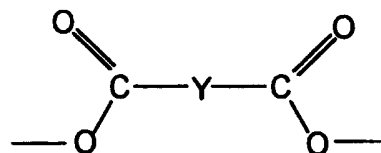
14. Използване съгласно претенция 13, характеризиращо се с това, че металният ускорител е ванадиев, железен, меден или кобалтов оксид или кобалтов нафтенат.

тел е ванадиев, железен, меден или кобалтов оксид или кобалтов нафтенат.

15. Използване на състав съгласно претенция 11 или 12, характеризиращо се с това, че като радикалообразувател(и) се използва(т) един или повече пероксиестери, диацетилпероксиди и/или азонитрили и втвърдяването се иницира при температура над 80°C.

16. Използване на състав съгласно претенция 1 за полимеризация, съполимеризация, присадена полимеризация и/или омрежавяване на полимери и/или съполимери, и/или произволни други мономери.

17. Метод за получаване на състав под формата на разтвор от съединение с частична структура I:



I

в която Y означава -HC=CH-, -HC-C(CH₃)- или -C(=CH₂)-CH₂-, и един или повече кетонпероксиди, при което един или повече кетонпероксиди in situ образува или образуват съединението с частична структура I, което служи като разтворител, чрез превръщане на единия или повече кетони, при което като съединения с частична структура I се изключват мономерни диалкилови естери на малеиновата, респективно фумаровата киселина с 1 до 20 C-атоми в алкиловия остатък и полиалкиленестери с 1 или 2 поместени в края групи на малеиновата и/или фумаровата киселина и с молекулно тегло от 6500 до 25000, при което поместените в края група(и) на карбоновата киселина в даден случай могат да е (са) естерифицирани с C₁₋₈ алкил.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: О. Димитрова

Редактор: В. Алтаванова

Пор. № 43232

Тираж: 40 ЗС