

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243564
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 30 05 84
(21) (PV 4039-84)

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydané 15 11 87

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/26
C 08 L 67/06

(75)

Autor vynálezu

KLÁTIL KAREL ing.; MOC MILOŠ ing.; KROUPA JIŘÍ d. t.;
WIESNER IVO ing., ÚSTÍ nad Labem; ABSOLON OTTO dr., PRAHA

[54] Urychlovač polymeračních dějů

1

Urychlovač polymeračních dějů na bázi komplexních sloučenin kobaltu, který je tvořen produktem reakce kobaltnatých solí karboxylových kyselin C₂ až C₃₀ se solemi alkalických kovů a amoniakální kyseliny rhodanodíkové v molárním poměru 1 : 0,30 až 1,65 v prostředí kyslíkatých organických rozpouštědel.

Řešení může být využito v oboru tvrzení polyesterových pryskyřic, zejména laminátů a polyesterových laků. Za použití urychlovače se dosahuje úspory kobaltu.

2

Předmětem vynálezu je urychlovač polymeračních dějů na bázi komplexních sloučenin kobaltu.

Radikálové polymerace sloučenin s dvojnou vazbou nebo vytvrzování nátěrových filmů s obsahem poživ na bázi vysychavých mastných kyselin se urychlují solemi kobaltu, manganu, olova, popřípadě za přítomnosti solí vápníku, zinku a dalších kovů. Vývojové tendence spějí směrem ke snižování obsahu deficitního kobaltu nebo zvyšování katalytické účinnosti kobaltnatých solí při polymeračních dějích. Vzhledem ke značné složitosti dané problematiky není řešení snadné, takže vytýčený úkol se dosud nepodařilo uspokojivě vyřešit.

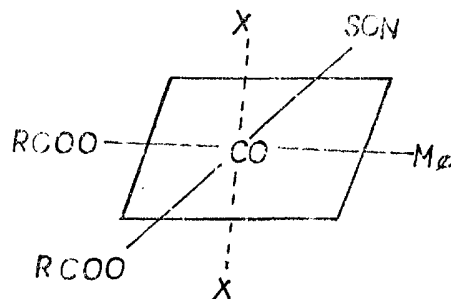
Podle známého stavu techniky se dosahuje dílčího zvýšení katalytické účinnosti při polymeraci nenasyčených polyesterových pryskyřic komplexními sloučeninami kobaltu, zejména rhodanidem kobaltnatým, acetylacetonátem kobaltnatým a tetraarhodanokobaltnanem amonným $[\text{NH}_4]_2\text{Co}(\text{SCN})_4$. Jiné účinnější sloučeniny kobaltu nebyly dosud popsány.

Na základě náročných studií jsme našli nový urychlovač polymeračních dějů, vznikající reakcí kobaltnatých solí karboxylových kyselin se solemi kyseliny rhodanovodíkové v molárním poměru 1 : 0,30 až 1,65 v prostředí kyslíkatých organických rozpouštědel. Urychlovač podle vynálezu je stabilní pouze v roztoku a zatím se nepodařilo přesně stanovit jeho strukturu. Při stejné koncentraci má katalyzátor podle vynálezu až desetinásobně větší účinnost než samotné kobaltnaté soli karboxylových kyselin nebo tetraarhodanokobaltnatan amonný.

Urychlovač se připravuje smísením roztoku obsahujícího 0,01 až 10 % kobaltu ve formě ketonického či alkoholického roztoku octanu, oktoátu nebo naftenátu s 0,01 až 15 % roztokem solí kyseliny rhodanovodíkové v téměř rozpouštědle. Z kobaltnatých solí karboxylových kyselin se používají zpravidla soli naftenových kyselin, mastných kyselin C7 až C9, ale lze též použít soli karboxylových kyselin C2 až C6. Ze solí kyseliny rhodanovodíkové se používá především amonná nebo draselná sůl, lze však použít i soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin, jakož i rozpustné soli terciárních nebo kvartérních amoniových bází.

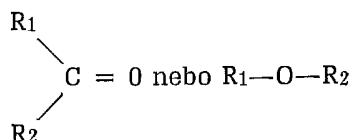
Jako rozpouštědel se používá zejména a-

cetonu, metyletylketonu, lze však použít i vyšších ketonů, acetylacetonu, acetocetanů apod. Z alkoholů se dává přednost zejména etanolu a propanolům, butanolům, příp. jejich směsím s aromáty. Vzhledem k tomu, že urychlovač vzniká iontovou reakcí, je po smísení obou reakčních složek reakce ukončena ve zlomcích sekundy. Podle nepřímých důkazů je představa ideálního strukturního vzorce urychlovače následující:



kde

X je



R₁ je alkyl C₁—C₄ a jiné,

R₂ je H nebo R₁,

Me je alkalický kov nebo amonium a

RCOO je kyselinový zbytek kobaltnaté soli.

Příklad 1

1 hmotnostní díl acetonového roztoku oktoátu kobaltnatého obsahující 0,50 % kobaltu, se smísí s 1 hmot. dílem acetonového roztoku rhodanidu amonného o koncentraci 0,2 až 2 %. K 30 g polyesterové pryskyřice Polyester 100, obsahující 2 % metylcyklohexanonperoxidu, se přidává různé množství roztoku urychlovače (0,2 až 1,6 mililitrů). Sleduje se doba želatinace (A) v minutách a nástup exotermie (B) v minutách.

Množství NH ₄ SCN (%)	Množství urychlovače (ml)								Molární poměr (NH ₄)SCN : Co
	0,20		0,40		0,80		1,60		
	A	B	A	B	A	B	A	B	
0,00	54	—	28	52	18	29	15	25	—
0,20	43	78	18	31	7	14	3	10	0,310
0,50	38	56	14	24	3	4	1	4	0,775
1,00	41	77	13	24	5	10	2	3	1,549
2,00	—	—	95	—	46	59	32	40	3,089

Z výsledků vyplývá, že urychlovač připravený z molárních poměrů SCN : Co 0,3 až 1,55 je účinnější než samotný oktoát kobaltnatý. Vyšší přebytky rhodaninu polymeraci zpomalují.

Příklad 2

1 hmot. díl metyletylketonického roztoku nafténátu kobaltnatého, obsahující 0,20 % hmot., Co se smísí s 1 hmot. dílem acetono-
vého roztoku NH_4SCN o koncentraci 0,12 % hmot. Ke 20 g polyesterové pryskyřice vzniklé polyesterifikací 0,5 molu maleinanhydridu, 0,5 molu ftalanhydridu a 1,02 molu propylenglykolu do čísla kyselosti 40 mg KOH na gram, rozpuštěné na 70% roztok ve styrenu, se přidá 0,5 g metylcyklohexanonperoxidu a 5 ml roztoku urychlovače (mol. poměr $\text{Co} : \text{NH}_4\text{SCN} = 1 : 0,466$). K želatizaci dochází již po 2 minutách a nástup exotermní reakce je po 3 minutách. Proti tomu přídavek 5 ml roztoku Co-nafténátu

Konc. SCN (%)	Zasychání Stadium A (min)	Prosychání filmu (% tvrdosti skla)					CoSCN mol. poměr
		1. den	2. den	5. den	7. den	9. den	
0,00	60	8,3	10,4	18,3	28,0	30,4	—
0,05	60	9,0	12,7	23,3	32,4	35,3	1,650
0,10	90	7,8	10,3	20,8	35,2	35,7	0,823

Urychlovač zřetelně příznivě ovlivňuje i nátěrový film schnoucí na vzduchu, zejména ve stadiu prosychání, a to účinněji než

{0,20 % Co} ke 20 g téhož polyesteru s 2,5 procenty hmot. metylcyklohexanonperoxidu želatinuje až po 20 minutách a exoterm začne po 56 minutách.

Příklad 3

1 hmot. díl etanolického roztoku nafténátu kobaltnatého (obsah 3 % hmot. Co) se smísí s 1 hmot. dílem etanolického roztoku KSCN o koncentraci 3 a 6 % hmot. 1 ml tohoto roztoku se přidá ke 100 g 60% roztoku alkydové pryskyřice na bázi lněného oleje, ftalanhydridu a pentaerytritu (obsah 63 % hmot. mastných kyselin lněného oleje, 22 % pentaerytritu, 6 % glycerinu a 9 % ftalanhydridu) v lakovém benzínu. Třetí vzorek se nasikativuje na stejný obsah Co 0,5 ml nafténátu Co. Nanášecím pravitkem se štěrbinou 0,15 mm se zhotoví filmy a stanoví se časový průběh tvrdosti filmů (podle ČSN 67 3076).

samotná kobaltnatá sůl. Vyšší přebytek SCN působí spíše retardačně.

PREDMET VYNÁLEZU

Urychlovač polymeračních dějů na bázi komplexních sloučenin kobaltu, vyznačující se tím, že je tvořen produktem reakce kobaltnatých solí karboxylových kyselin o C_2

až C_{30} se solemi alkalických kovů a amoniakaliny rhodanovodíkové v molárním poměru 1 : 0,30 až 1,65, v prostředí kyslíkatých organických rozpouštědel.