



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 489

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 12 80
(21) PV 8473-80

(51) Int. Cl.³ C 08 L 67/06
//C 08 F 4/34

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 09 84

(75)

Autor vynálezu

HAVRÁNEK JIŘÍ ing.CSc.

SVOBODA BOHUMIL ing.CSc.

DRÁBEK JAN ing.

KREJCAROVÁ JANA, PARDUBICE

(54) Způsob zvýšení aktivity ketonperoxidových iniciátorů

Navrhovaný postup se týká iniciátorů používaných pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic, a to zejména těch iniciátorů, jejichž aktivita byla snížena vlivem dlouhodobého skladování. Způsob spočívá v úpravě používaného roztoku iniciátoru přidávkou peroxidu vodíku v množství do 5 hmot. %, vztaženo na 100% koncentraci, a případě specifikovaných organických polárních látek v množství upravujícím mísitelnost roztoku iniciátoru s vodou a obsah vody nejvýše 15 hmot. %.

Vynález se týká zvýšení aktivity iniciátorů používaných pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic. Způsob je vhodný především pro reaktivaci iniciátorů, jejichž aktivita byla snížena vlivem dlouhodobého skladování.

Pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic a kompozic na jejich bázi se běžně používají iniciátory typu ketonperoxidů. Při jejich přípravě je možno vycházet buď z jediného ketonu, např. metyletylketonu, cyklohexanonu, metylizobutylketonu aj., nebo ze směsí ketonů, což je výhodnější, zejména v případě potřeby dosáhnout požadovaného stupně aktivity iniciátoru, popřípadě i konzistence, stability apod. V průběhu skladování iniciátorů je přirozeným jevem postupný rozklad účinných složek, který má za následek ztrátu iniciační aktivity a často bývá provázen zákalem iniciačního systému v důsledku vylučování vody ve formě jemných kapiček nebo dokonce oddělením vodné vrstvy. Forma vyloučené vody je závislá na rozpouštědlech použitých při přípravě iniciátoru. Tento jev se vyskytuje zejména u systémů s nízkou mísitelností s vodou a vyloučená voda je pak příčinou řady defektů pryskyřic a kompozic vytvrzených těmito iniciátory. Ztrátu reaktivity lze sice částečně eliminovat přidávkem většího množství čerstvě připraveného iniciátoru, avšak vyloučené podíly vody v iniciátoru se sníženou aktivitou musí být před smísením odstraněny, což je zpravidla značně obtížné.

Uvedené problémy odstraňuje vynález, jehož předmětem je způsob zvýšení aktivity ketonperoxidových iniciátorů používaných ve formě roztoků v organických rozpouštědlech nebo zvláštěnadlech pro vytvrzování nenasycených pryskyřic nebo kompozic na jejich bázi. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se k roztoku iniciátoru přidá peroxid vodíku v množství do 5 hmot. %, vztaženo na 100% koncentraci jeho obsahu v roztoku, a popřípadě organické polární látky ze skupiny zahrnující alifatické a cykloalifatické alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 7, glykoly s počtem uhlíkových atomů 2 až 3 a jim odpovídající diglykoly a trialkylestery kyseliny fosforečné s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 4. Tyto polární látky se přidávají v množství upravujícím mísitelnost roztoku iniciátoru s vodou na obsah vody nejvýše 15 hmot. %, s výhodou do 7 hmot. %, a mohou obsahovat do 20 hmot. % vody a/nebo denaturačních přísad, jako benzenu a toluenu. Peroxid vodíku a popřípadě uvedené organické polární látky je výhodné přidat až bezprostředně před aplikací roztoku iniciátoru.

Způsob podle vynálezu v podstatě umožňuje regeneraci iniciátorů, jejichž iniciační aktivita poklesla vlivem skladování pod únosnou mez, a dosažení takových jejich vlastností, které jsou z hlediska aplikace při vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic od nich požadovány. Zvýšení mísitelnosti roztoků iniciátorů s vodou přidávkem organických polárních látek má za následek zpětné rozpuštění popřípadě vyloučené vodné fáze a dovoluje také použít vodných roztoků peroxidu vodíku, aniž jsou přítomností vody (nejvýše v uvedeném množství) negativně ovlivněny vlastnosti vytvrzených polyesterových hmot.

Peroxid vodíku je možné přidávat ve formě vodných roztoků o různé koncentraci, minimálně však o koncentraci 10 hmot. %. Přitom optimální teplota složek se pohybuje okolo 20 °C. Vyšší teplota snižuje stabilitu iniciačního systému (dochází k rozkladu peroxidů), při nižších teplotách vzniká nebezpečí vypařování organických ketonperoxidů z roztoku.

Jako organické polární látky zvyšující mísitelnost iniciátoru s vodou se používají jednak alifatické a cykloalifatické alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 7, např. metanol, etanol, izopropanol, n-propanol, butanol, cyklohexanol, metylcyklohexanol apod., dále glykoly s počtem uhlíkových atomů 2 až 3 a od nich odvozené diglykoly, tj. etylénglykol, propylénglykol, dietylénglykol a dipropyletylénglykol, anebo trialkylestery kyseliny fosforečné s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 4, např. trietylfosfát, propyldietylfosfát, etyldipropylfosfát, butyldietylfosfát aj. Tyto látky mohou obsahovat popřípadě i vodu nebo denaturační přísady v množství nejvýše 20 hmot. % a lze je aplikovat buď jednotlivě, nebo v různých vzájemných směsích a kombinacích.

Celkový obsah vody v iniciátoru upraveném podle vynálezu by neměl překročit 7 hmot. %. Přitom je vždy výhodnější, jestliže mísitelnost s vodou je vyšší (nejvýše však do celkového obsahu 15 hmot. %), než je konečný obsah vody v iniciačním roztoku. Dodržením těchto podmínek se vedle zvýšení aktivity iniciátoru dosáhne ještě některých dalších zlepšení, a to zejména vlastností vytvrzených polyesterových hmot, např. při aplikaci pro nenasycené polyesterové laky zvýšením adheze a zlepšení smáčivosti podkladů. Z výše uvedených důvodů je limitováno i množství použitého peroxidu vodíku, resp. jeho minimální nutná koncentrace. Pro zvýšení stability iniciačního systému při úpravě iniciátoru delší dobu před jeho aplikací se doporučuje použít některý ze známých dusík obsahujících stabilizátorů, jako např. trietanolamin, piperezin aj.

Příklad 1

K 90 hmot. dílům iniciátoru na bázi cyklohexanonperoxidu s mísitelností s vodou 4,5 hmot. % se přidá při teplotě 20 až 22 °C 10 hmot. dílů směsi n-propanolu, etanolu s obsahem 4 hmot. % vody a 2 hmot. % toluenu a 35% peroxidu vodíku ve hmot. poměru 1 : 1 : 1. Získaná směs se důkladně promíchá a aplikuje se takto:

Ke 100 hmot. dílům nenasycené polyesterové pryskyřice s obsahem 35 hmot. % styrenu se přidá 1 hmot. díl kobaltového urychlovače, obsahujícího 1 hmot. % kovu, a 3 hmot. díly výše uvedeného iniciátoru. Doba želatínace 25 g bloku pryskyřice se oproti želatínaci pryskyřice s iniciátorem neupraveným zkrátí o 58 %.

Příklad 2

Ke směsnému iniciátoru na bázi cyklohexanonperoxidu, metylcyklohexanonperoxidu

a metyletylketonperoxidu, zakalenému vyloučenou vodou a obsahujícím kromě toho 5 hmot. % rozpuštěné vody, se přidá 12 hmot. % směsi trietylfosfátu, cyklohexanolu a 50% peroxidu vodíku ve hmotovém poměru 2 : 1 : 2, což odpovídá přídavku 2,4 hmot. % 100% peroxidu vodíku. Tím dojde k vyčerpání iniciátoru, který se aplikuje v množství 5 hmot. % pro vytvrzování nenasyčeného polyesterového laku parafinického typu, obsahujícího kobaltový urychlovač (0,03 hmot. % kovu v laku). Doba želatínace nátěrového filmu oproti laku s neupraveným iniciátorem se zkrátí o 31 %. Kromě toho nátěr je bez defektů (bublinek, kráterků) a jeho adheze vzroste (měřeno na masivní javorové desce) z 1,5 MPa na 2,8 MPa.

Příklad 3

K iniciátoru na bázi cyklohexanonperoxidu a metylcyklohexanonperoxidu, obsahujícím trietylfosfát a stabilizovanému piperazinem, o mísitelnosti s vodou 15 hmot. %, se přidá 5 hmot. % 35% peroxidu vodíku. Doba želatínace 25 g bloku kompozice, složené ze 100 hmot. dílů nenasyčené polyesterové pryskyřice, 1 hmot. dílu kobaltového urychlovače (s obsahem 1 hmot. % kovu) a 3 hmot. dílů iniciátoru, se zkrátí z původní hodnoty 581 (při vytvrzování neupraveným iniciátorem) na 377 s (při vytvrzování iniciátorem upraveným přídavkem peroxidu vodíku), tj. o 35 %.

Příklad 4

K čerstvě připravenému iniciátoru na bázi cyklohexanonperoxidů a metylcyklohexanonperoxidů rozpuštěných v dimethylftalátu, stabilizovaném trietanolaminem a kyselinou dipikolinovou, se přidá 10 hmot. % směsi sestávající z 50 % propylenglykolu a 50 hmot. % 30% peroxidu vodíku. Doba želatínace 25 g bloku kompozice uvedené v příkladu 3 se zkrátí ve srovnání s kompozicí obsahující iniciátor neupravený o 25 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zvýšení aktivity ketonperoxidových iniciátorů používaných ve formě roztoků v organických rozpouštědlech nebo zvláčňovadlech pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic nebo kompozic na jejich bázi, vyznačující se tím, že se k roztoku iniciátoru přidá peroxid vodíku v množství do 5 hmot. %, vztaženo na 100% koncentraci jeho obsahu v roztoku, a popřípadě organické polární látky ze skupiny zahrnující alifatické a cykloalifatické alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 7, glykoly s počtem uhlíkových atomů 2 až 3 a jim odpovídající diglykoly a trialkylestery kyseliny fosforečné s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 4, v množství upravujícím mísitelnost roztoku iniciátoru s vodou na obsah vody nejvýše 15 hmot. %, s výhodou do 7 hmot. %.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že organické polární látky popřípadě obsahující do 20 hmot. % vody a/nebo denaturačních přísad.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že peroxid vodíku a popřípadě organické polární látky se s výhodou přidají bezprostředně před aplikací roztoku iniciátoru.