



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211082

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 05 06 80
(21) (PV 3965-80)

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/14
C 08 L 67/06

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

VOTÁPEK VÁCLAV, ÚSTÍ NAD LABEM, DUBEN BEDŘICH ing., TEPLICE, PRAGHAŘ
OTAKAR RNDr., LITOMĚŘICE, HETTO PETR ing., ÚSTÍ NAD LABEM, JOURA VÁCLAV,
TEPLICE, ČERNÝ LADISLAV, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Přípravky pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic a laků

Předmětem vynálezu jsou přípravky pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic, tmelů a laků, vyznačujících se kapalnou konzistencí i za nízkých teplot, vysokou a dlouhodobou stabilitou za normální i zvýšené teploty, nízkým obsahem zvláčňovadel, vysokou reaktivností v kombinaci s urychlovači rozpadu, tvorbou vysoce kvalitního povrchu lakového filmu a homogenním vytvrzením polyesterové pryskyřice nebo tmelu v bloku, v kombinaci s urychlovači rozpadu za normální i zvýšené teploty.

V současné době je pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic a laků známa celá řada přípravků v kapalně, práškové nebo pastovité formě.

Kapalné přípravky jsou na bázi methylcyklohexanonperoxidů, cyklohexanonperoxidů, methylethylketonperoxidů nebo jejich směsí v širokém rozsahu poměru jednotlivých složek, rozpuštěných v esterech anorganických nebo organických kyselin a nižších alkoholů, jako např. triethylfosfát, dibutylftalát, ethylacetát aj., popř. i v alifatických jedno- a dvojsytných alkoholech nebo v alicyklických alkoholech, jako např. ethylalkohol, propylalkohol, 2-ethylhexanol, ethylenglykol, cyklohexanol, methylcyklohexanol aj., z nichž některé přípravky jsou stabilizovány dusíkatými bázemi typu pyridinu, piperazinu, alkanolaminů, alkylaminů apod. Tyto přípravky obsahují zpravidla 50 % zvláčňujících esterů a vzhledem k jejich vysokému obsahu mají omezené použití.

Pro vytvrzování nenasycených polyesterových laků jsou přípravky na bázi methylcyklohexanonperoxidů, methylethylketonperoxidů nebo jejich směsí málo vhodné, protože nátěrový film vytvrzují nedokonale a nerovnoměrně, vysazení parafinické vrstvy je zcela nepravidelné, někdy chybí vůbec, brousitelnost filmu je ztížena nebo znemožněna jeho nedokonalým vytvrzením, což má za následek nízký lesk, nižší tvrdost filmu nebo i jeho následné popraskání.

Při zpracování nenasyčených polyesterových pryskyřic v bloku nebo laminováním za použití uvedených přípravků dochází v důsledku rychlého snižování jejich aktivity během skladování k neúměrnému prodlužování vytvrzovací doby a tím ke snižování výrobních kapacit, popř. k zvyšování spotřeby těchto přípravků a spotřeby urychlovačů rozpadu. Nedokonalé a pomalé vytvrzování má za následek vytékání polyesteru z formy, lepivost povrchu bloku, nemožnost jeho oddělení od formy a při zpracování desek větších plošných rozměrů jejich deformaci v licích formách. Velký obsah zvláčňovadel nepříznivě ovlivňuje mechanické vlastnosti laminátů i bloků.

Práškovité nebo pastovité přípravky pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic jsou na bázi pevného cyklohexanonperoxidu flegmatizovaného vodou nebo práškovým uhličitánem vápenatým nebo dibutylftalátem aj. Tyto formy přípravků jsou pro aplikaci nejméně vhodné, protože je s nimi obtížná manipulace, velmi špatně se rozpouštějí v pryskyřici a nutný vysoký obsah flegmatizujících látek jako voda a uhličitán vápenatý mají nepříznivý vliv na tvorbu vysoce kvalitního povrchu filmu polyesterového laku.

Vady a nedostatky výše uvedených přípravků odstraňují přípravky pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic, tmelů a laků na bázi směsi cyklohexanonperoxidů a methylcyklohexanonperoxidů obecných vzorců



kde R je H- nebo CH_3 -, podle vynálezu, které obsahují
0,5 až 3 % hmotnostní peroxidu vodíku,
3 až 10 hmotnostních vody a
5 až 25 % hmotnostních jednosytných a/nebo vícesytných alkoholů s 2 až 8 atomy uhlíku.

Přípravky podle vynálezu mohou dále obsahovat

5 až 35 % hmotnostních ve vodě nerozpustných zvláčňovadel ze skupiny alkylftalátů s alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo cyklohexanonu a/nebo methylcyklohexanonu a/nebo 0,01 až 1 % hmotnostní dusíkatých bázeických sloučenin.

V přípravcích podle vynálezu lze rovněž nahradit až 12 % hmotnostních alkoholů s 2 až 8 atomy uhlíku alkylestery kyseliny octové s alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku.

Přípravky pro vytvrzování podle vynálezu s obsahem aktivního kyslíku 4 až 8,5 % hmotnostních jsou tekuté až do teplot -30°C . Zvyšování obsahu peroxidu vodíku z 0,5 do 3 % hmotnostních v přípravcích uvedeného složení se významně snižuje jejich teplota tuhnutí a zvyšuje se jejich stabilita při zvýšených teplotách 35 až 45°C . Přípravky podle vynálezu jsou kapalně konzistence i bez použití jakéhokoliv množství zvláčňovadel, což má zásadní význam při jejich aplikaci, neboť jsou velmi dobře mísitelné s pryskyřicí, kvalitně vytvrzují a proces lze, na rozdíl od postupů využívajících přípravků pastovité konzistence, snadno mechanizovat a automatizovat. Kapalná konzistence dosažená definovaným složením je tedy novým překvapujícím účinkem přípravků podle vynálezu.

Kapalné přípravky podle vynálezu obsahující jako základní kombinaci směs příslušných ketonperoxidů, peroxidu vodíku, vody a jednosytných nebo vícesytných alkoholů, se vyznačují zvýšenou aktivitou (snižením doby želatizace) a dlouhodobou stabilitou, což je příznivé pro jejich aplikaci i skladovatelnost. Výsledného složení přípravků podle vynálezu lze dosáhnout již v průběhu technologie např. tak, že se peroxidace nenechá proběhnout do konce, nebo se výsledného složení dosáhne přidáním vodného roztoku peroxidu vodíku, výhodně v kombinaci s jedno- nebo vícesytnými alkoholy, do hotového výrobku. Je rovněž výhodné přidávat další množství vodného roztoku peroxidu vodíku, v rozmezí podle vynálezu,

pro zvýšení aktivity k právě vyrobenému přípravku; lze však, k dosažení požadovaného účinku přidat vodný roztok peroxidu vodíku, popř. v kombinaci s alkoholy, také během skladování nebo i těsně před aplikací.

Přípravky pro vytvrzování podle vynálezu obsahují méně než 35 % hmotnostních zvláčňovačů s vodou nemísitelných, proto se mohou použít všude tam, kde se dosud používaly přípravky ve formě prášků, past, ale i roztoků. Při vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic, tmelů a laků přípravky s nižším obsahem zvláčňovačů se dosáhne vysoké tvrdosti a vysokého lesku povrchu nátěrového filmu nebo bloku.

Vodný roztok peroxidu vodíku, který má podstatný vliv na kapalnou konzistenci cyklohexanonperoxidů, působí zároveň jako flegmatizátor vytvrzovacích přípravků složení, které nejsou citlivé vůči mechanickým ani tepelným podnětům.

P ř í k l a d 1

1,6 kg přípravku skladovaného 3 měsíce při teplotě 25 až 30 °C obsahujícího 74 % hmotnostních směsi cyklohexanonperoxidů s methylcyklohexanonperoxydy, 18,2 % hmotnostních ethylalkoholu, 6,3 % hmotnostních vody, 1,5 % hmotnostních peroxidu vodíku a majícího obsah aktivního kyslíku 8,24 % hmot. bylo smíseno se 40 kg nenasyčené polyesterové pryskyřice obsahující 30 % hmotnostních a 70 % hmotnostních pryskyřice připravené z 2,5 hmotnostních dílů ethylenglykolu, 3 hmotnostní díly ftalanhydridu, 2 hmotnostní díly maleinanhydridu a 0,02 hmotnostního dílu cyklohexanolu. K této směsi bylo přidáno 10 kg nenasyčené polyesterové pryskyřice obsahující 10 % hmotnostních styrenu, 20 % hmotnostních dibutylftalátu a 70 % hmotnostních pryskyřice připravené z 2,6 hmotnostních dílů ethylenglykolu, 3 hmotnostní díly ftalanhydridu, 2,5 hmotnostních dílů maleinanhydridu a 0,02 hmotnostního dílu cyklohexanolu.

Po smísení uvedených komponent bylo do nich za míchání přidáno 80 kg mletého vápence, 0,2 kg mleté břidlice a 250 ml kobaltnatého urychlovače obsahujícího 4 % hmotnostní kobaltu.

Tímto polyesterovým tmelem byly zalévány spáry mezi nepravidelnými odřezky a úlomky mramorových desek, vyrovnaných ve formě na posuvném pase, procházející tunelovým ohřívacím a vyhříváním na teplotu 35 až 40 °C. Doba průchodu pasu tunelem činila 35 minut. Po projití tunelem se nekonečně dlouhá mramorová deska rozřezávala diamantovou pilou na požadovanou velikost. Nařezané desky byly dále zabroušeny a vyleštěny.

Při použití dosud známých vytvrzovacích přípravků činila výtěžnost produkce desek průměrně 65 %. Použitím vytvrzovacích přípravků podle vynálezu se výtěžnost zvýšila na 95 %, protože během vytvrzovacího procesu již nedocházelo k deformaci desek prohýbáním, jak tomu bylo při použití dosud známých vytvrzovacích přípravků a což mělo za následek jejich praskání při řezání a broušení. Použitím nových vytvrzovacích přípravků se také zkrátila doba vytvrzování na polovinu.

P ř í k l a d 2

Lakařské hodnocení přípravku obsahujícího 44 % hmotnostních směsi methylcyklohexanonperoxidů s cyklohexanonperoxydy, 15 % hmotnostních dibutylftalátu, 12 % hmotnostních etylacetátu, 8 % hmotnostních methylalkoholu, 5,2 % hmotnostních vody, 1,8 % hmotnostních peroxidu vodíku, 4,8 % hmotnostních methylcyklohexanolu, 4 % hmotnostní cyklohexanonu, 5,2 % hmotnostních methylcyklohexanonu, 0,01 % hmotnostních amoniaku bylo provedeno na modelovém laku, který byl připraven smísením složek A a B v objemovém poměru 1:1, přičemž složka A byla získána smísením 83,4 % hmotnostních směsi dvou 70% roztoků nenasyčených polyesterových pryskyřic ve styrenu v hmotnostním poměru 1:1 (kde jedna nenasyčená polyesterová pryskyřice byla připravena z 2,5 hmotnostních dílů ethylenglykolu, 3,5 hmotnostních

dílů ftalanhydridu, 1,5 hmotnostních dílů maleinanhydridu a 0,08 hmotnostního dílu methylcyklohexanolu a druhá nenasycená polyesterová pryskyřice z 3,3 hmotnostních dílů ethylenglykolu, 2 hmotnostní díly ftalanhydridu a 2,5 hmotnostních dílů maleinanhydridu), 12,1 % hmotnostních styrenu, 1,7 % hmotnostních 5% roztoku parafinu s teplotou měknutí 52 až 54 °C ve styrenu, 0,8 hmotnostních 1% roztoku hydrochinonu v ethylacetátu a 2 % hmotnostních urychlovače s 2 % hmotnostními kobaltu a složka B byla získána smísením 9 objemových dílů připravených z 85,3 % hmotnostních směsí 70% roztoků uvedených nenasycených polyesterových pryskyřic v hmotnostním poměru 1:1, 12,2 % hmotnostních styrenu, 1,7 % hmotnostních 5% roztoku parafinu s teplotou měknutí 52 až 54 °C ve styrenu a 0,8 % hmotnostních 1% roztoku hydrochinonu v ethylacetátu a 1 objemového dílu uvedeného přípravku.

Směs složek A a B byla nanášena při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 60 % tyčovým nanášecím pravítkem na sklo a pak byl vyhodnocován nátěrový film. K vytvrzování nenasyceného polyesterového laku byl použit čerstvě připravený přípravek. Byly získány tyto údaje: doba želatinace ve filmu 910 sekund, doba nemazatelnosti parafinické vrstvy 60 minut, tloušťka nátěrového filmu 300 μm. Parafin byl na nátěrovém filmu jemně a pravidelně rozptýlen, povrch filmu byl celistvý bez lesklých míst, vrstva na omak hladká. Při broušení nátěrového filmu vznikala pouze jemný a suchý prach, který nezanášel brusný papír.

Po pěti měsících skladování přípravku uvedeného složení při teplotách 25 až 30 °C bylo provedeno lakařské hodnocení za použití stejného modelového laku a byly získány následující hodnoty: doba želatinace nátěrového filmu 1 020 sekund, doba nemazatelnosti parafinické vrstvy 60 minut.

Kvalita parafinické vrstvy se nezměnila, parafin tvořil rovnoměrnou a pravidelně rozptýlenou vrstvu na omak zcela hladkou. Při broušení vznikala jemný prach, který neulpíval na brusném papíře.

P ř í k l a d 3

1,2 ml čerstvě vyrobeného přípravku obsahujícího 44 % hmotnostních směsí methylcyklohexanonperoxidů s cyklohexanonperoxidy, 15 % hmotnostních dibutylftalátu, 12 % hmotnostních ethylacetátu, 8 % hmotnostních ethylalkoholu, 6,2 % hmotnostních vody, 1,8 % hmotnostních peroxidu vodíku, 4,8 % hmotnostních methylcyklohexanolu, 3 % hmotnostní cyklohexanonu, 5,2 % hmotnostních methylcyklohexanonu a 0,01 % hmotnostního amoniaku a majícího obsah aktivního kyslíku 5,5 % hmotnostních bylo smíseno při teplotě 25 °C s 50 g nenasycené polyesterové pryskyřice obsahující 30 % hmotnostních styrenu a 70 % hmotnostních látky připravené z 2,5 hmotnostních dílů ethylenglykolu, 3 hmotnostních dílů ftalanhydridu, 2 hmotnostních dílů maleinanhydridu a 0,02 hmotnostních dílů cyklohexanolu. K této směsi bylo za míchání přidáno 0,4 ml urychlovače rozpadu s obsahem 4 % hmotnostní kobaltu. Doba želatinace měřená od smísení směsi nenasycené polyesterové pryskyřice a přípravku s urychlovačem byla 480 sekund, vytvrzovací doba byla naměřena 1 040 sekund a maximální teplota 148 °C.

1,2 ml výše uvedeného přípravku po 5 měsících skladování při 30 °C majícího obsah aktivního kyslíku 5,3 % hmotnostních, bylo smíseno s 50 g nenasycené polyesterové pryskyřice uvedeného složení a k této směsi bylo při 25 °C přidáno za míchání 0,4 ml urychlovače rozpadu s obsahem 4 % hmotnostních kobaltu. Od smíchání komponent bylo naměřeno: doba želatinace 548 sekund, doba vytvrzování 1 090 sekund, maximální teplota 140 °C.

Vzorek polyesterové pryskyřice po vytvrzení byl na omak suchý, nelepivý, lesklého povrchu, čirý a průsvitný. Přípravek uvedeného složení si zachoval i po 5 měsíčním skladování původní vlastnosti.

P ř í k l a d 4

1,2 ml čerstvě vyrobeného přípravku obsahujícího 74 % hmotnostních směsi methylcyklohexanonperoxidů s cyklohexanonperoxydy, 10 % hmotnostních ethylalkoholu, 3,2 % methylcyklohexanolu, 8,0 % hmotnostních methylcyklohexanonu, 5 % hmotnostních vody, 1,4 % hmotnostních peroxidu vodíku a 0,32 % hmotnostních triethanolaminu a majícího obsah aktivního kyslíku 8,2 % hmotnostního bylo smíseno při teplotě 25 °C s 50 g nenasycené polyesterové pryskyřice uvedené v příkladě 3. K této směsi bylo za míchání přidáno 0,4 ml urychlovače rozpadu s obsahem kobaltu 4 % hmotnostní. Doba želatinace měřená od smísení komponent byla 230 sekund.

Pak byl přípravek výše uvedeného složení vystaven po dobu 150 hodin teplotě 40 °C. Za tuto dobu klesl u přípravku obsah aktivního kyslíku pouze na 7,6 % hmotnostních a želatinační doba směsi 1,2 ml přípravku, 50 g uvedené nenasycené polyesterové pryskyřice a 0,4 ml urychlovače s 4 % hmotnostními kobaltu se prodloužila pouze o 90 sekund.

P ř í k l a d 5

100 g přípravku obsahujícího 44 % hmotnostních směsi methylcyklohexanonperoxidů s cyklohexanonperoxydy, 15 % hmotnostních dibutylftalátu, 12 % hmotnostních ethylacetátu, 8 % hmotnostních ethylalkoholu, 6,2 % hmotnostního vody, 1,8 % hmotnostních peroxidu vodíku, 4,8 % hmotnostních methylcyklohexanolu, 4,7 % hmotnostních methylcyklohexanonu, 3 % hmotnostní cyklohexanonu a 0,5 % hmotnostních triethanolaminu bylo vystaveno po dobu 72 hodin teplotě -12 °C. Během této doby zachovával přípravek stále původní čirý vzhled i konzistenci nedošlo k vylučování pevné fáze. Ochlazením tohoto přípravku na -20 °C, došlo během 24 hodin ke ztuhnutí vlivem vykrystallování cyklohexanonperoxidů. Vykrystallovaný přípravek byl ponechán 24 hodin při teplotě 19 až 22 °C a během této doby se krystalický podíl samovolně rozpustil. Do tohoto přípravku o hmotnosti 100 g bylo po 2 měsících skladování přidáno 2,5 g vodného roztoku peroxidu vodíku o koncentraci 34 % hmotnostních a potom byl tento přípravek vystaven po dobu 72 hodin teplotě -27 °C. Po tuto dobu zůstal roztok čirý, nedošlo k vylučování krystalického podílu cyklohexanonperoxidů a při aplikační zkoušce postupem podle příkladu 3 bylo shledáno zkrácení želatinační doby o 15 % na 410 sekund.

P ř í k l a d 6

Bylo smíseno 100 g nenasycené polyesterové pryskyřice připravené z 2,5 hmotnostních dílů ethylenglykolu, 3 hmotnostní díly ftalanhydridu, 2 hmotnostní díly maleinanhydridu a 0,02 hmotnostního dílu cyklohexanolu, dále 3,5 g přípravku obsahujícího 42 % hmotnostních směsi cyklohexanonperoxidů s methylcyklohexanonperoxydy, 25 % hmotnostních dibutylftalátu, 17 % hmotnostních ethylalkoholu, 6 % hmotnostních methylcyklohexanolu, 2 % methylcyklohexanonu, 1 % hmotnostní cyklohexanonu, 5,2 % hmotnostního vody, 1,8 % hmotnostních peroxidu vodíku a 0,01 % hmotnostního amoniaku a dále 0,5 % hmotnostních urychlovače rozpadu obsahujícího 4 % hmotnostní kobaltu. Tato kompozice byla okamžitě po smísení vlévána do laminovací formy uvnitř natřené vhodným separátorem a vrstvy kompozice byly prokládány tkaninou ze skleného vlákna o hmotnosti 70 gm⁻².

Laminování bylo prováděno při teplotě okolí 22 °C, doba želatinace nenasycené polyesterové pryskyřice byla 380 sekund a doba vytvrzování 1 450 sekund. Po této době byl povrch sklolaminátové desky na omak suchý, nelepivý, sklolaminátovou desku bylo možno snadno vyjmout z formy. Síla desky byla 1 mm s odchylkou ± 0,1 mm. Obsah skla v desce činil 52 % hmotnostních a obsah pryskyřice byl 48 % hmotnostních. Polyesterová deska vykazovala tyto hodnoty: pevnost v tahu 320 MPa, pevnost v ohybu 540 MPa, pevnost v tlaku 270 MPa, rázovou houževnatost 9,4 Jcm⁻².

Pevnost v tahu a ohybu se zvýšila použitím nového vytvrzovacího přípravku o 8 % oproti dosud používaným přípravkům při zachování obsahu skla, pryskyřice a plošné hmotnosti

skelné tkaniny, rázová houževnatost se zvýšila oproti sklolaminátovým deskám vytvrzeným dosavadními přípravky v průměru o 12 % a pevnost v tlaku o 12 až 15 %.

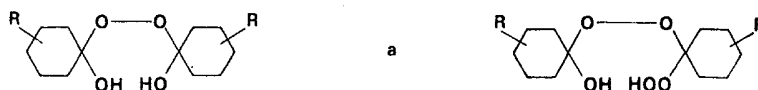
P ř í k l a d 7

U přípravku o složení 44 % hmotnostních směsi methylcyklohexanonperoxidů a cyklohexanonperoxidů, 25 % hmotnostních dibutylftalátu, 15 % hmotnostních ethylenglykolu, 6,2 % hmotnostních vody, 1,8 % hmotnostních peroxidu vodíku, 3 % hmotnostní cyklohexanonu, 4,8 % hmotnostních methylcyklohexanolu a 0,2 % hmotnostního triethanolaminu, který měl obsah aktivního kyslíku 5,3 % hmotnostního a želatinační aktivitu 424 sekund, bylo provedeno porovnání stability při skladování s dosud používaným přípravkem, který měl obsah aktivního kyslíku 5,2 % hmotnostního a želatinační aktivitu 524 sekund.

Vzorky obou přípravků byly uloženy v 250 ml skleněných lahvích s náplní cca 200 g a vystaveny slunečnímu světlu a teplotě 20 až 25 °C po dobu 6 měsíců. Po této době bylo provedeno vyhodnocení. Dosud používaný vytvrzovací přípravek se během skladování zakalil vyloučenou vodou a došlo k intenzivní změně jeho zabarvení z druhého stupně jodové stupnice na stupeň pátý, obsah aktivního kyslíku poklesl na 4,3 % hmotnostního a jeho želatinační aktivita se prodloužila na 1 410 sekund. U nového vytvrzovacího přípravku uvedeného složení došlo k poklesu aktivního kyslíku z 5,3 % hmotnostního na 5,1 % hmotnostního a želatinační aktivita se prodloužila o 40 sekund, přičemž bylo zachováno původní zbarvení vyjádřené stupněm 2 jodové stupnice.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Kapalně přípravky pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic, tmelů a leků na bázi směsi cyklohexanonperoxidů a methylcyklohexanonperoxidů obecných vzorců



kde R je H- nebo CH₃-, vyznačené tím, že obsahují

0,5 až 3 % hmotnostní peroxidu vodíku,

1 až 10 hmotnostních vody a

5 až 25 % hmotnostních jednosytných a/nebo vícesytných alkoholů s 2 až 8 atomy uhlíku.

2. Kapalně přípravky podle bodu 1, vyznačené tím, že obsahují 5 až 35 % hmotnostních ve vodě nerozpustných zvláčňovačů ze skupiny alkylftalátů s alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku a/nebo cyklohexanonu a/nebo methylcyklohexanonu.

3. Kapalně přípravky podle bodu 1 nebo 2, vyznačené tím, že obsahují 0,01 až 1 % hmotnostní dusíkatých bazických sloučenin.

4. Kapalně přípravky podle bodů 1 nebo 2 nebo 3 vyznačené tím, že až 12 % hmotnostních alkoholů s 2 až 8 atomy uhlíku je nahrazeno alkylestery kyseliny octové s alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku.