



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.10.78 (P. 210153)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.05.80

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1983

Int. Cl.³

C08G 63/14

C08G 63/58

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Ewa Kicko-Walczak, Piotr Penczek, Zofia Kłosowska-Wońkowicz, Andrzej Cybulski, Natalia Maksimovna Nikitskaya

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania poliestrów z monoepoksydów i bezwodników kwasów dwukarboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliestrów z monoepoksydów oraz cyklicznych bezwodników nasyconych kwasów dwukarboksylowych i bezwodników nienasyconych kwasów dwukarboksylowych, użytych pojedynczo i w mieszaninie.

Znany jest sposób wytwarzania poliestrów przez kopolimeryzację tlenków olefin i bezwodników kwasowych w obecności różnych katalizatorów, takich jak sole i tlenki metali (opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2934513, 3374208, 2811512, 3251903, 3723390; opisy patentowe RFN nr 1265414, 1184498; opisy patentowe Wielkiej Brytanii nr 955514, 839239; japońskie opisy patentowe nr 97062, 106593). Znane jest również stosowanie katalizatorów metaloorganicznych o wzorze ogólnym R_nM , w którym M oznacza metal z I-III grupy układu okresowego, $n = 1 - 3$, a R oznacza grupę alkilową (opisy patentowe Wielkiej Brytanii nr 1045469, 1069797; opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3331815).

Inne znane sposoby wytwarzania wymienionych poliestrów przedstawiono w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2822350, 2934513, 3254060, 3376271; w opisach patentowych Wielkiej Brytanii nr 955514, 890382; opisie patentowym RFN 1209744, gdzie do katalizowania kopolimeryzacji tlenków alkilenu i bezwodników kwasów dwukarboksylowych użyto I, II, III-rzędowych amin, ich soli, czwartorzędowych soli amoniowych.

2

W pracy Hájka i Mlezivy (Hájek Z., Mleziva J.: Plaste u. Kaütschuk 20, 410 (1973)) zestawiono własności poliestrów wytworzonych z udziałem różnych katalizatorów, w tym soli i wodorotlenków metali oraz amin.

Zaproponowane w powyższych opisach patentowych i publikacji katalizatory charakteryzują się różną reaktywnością pozwalającą na uzyskanie poliestrów nasyconych i nienasyconych w czasie od 0,5 godziny do kilkunastu godzin i o barwie oznaczanej w skali Gardnera od 3 do 18.

W przypadku otrzymywania poliestrów nienasyconych przy użyciu cytowanych wyżej katalizatorów poliestry te charakteryzują się niskim stopniem izomeryzacji maleinowo-fumarowej i wymagają dodatkowego przeprowadzenia izomeryzacji metodą termiczną lub przez zastosowanie drugiego katalizatora. Otrzymane w ten sposób poliestry mają na ogół ciemną barwę (12–18° w skali Gardnera), co zmniejsza wartość handlową produktu.

Obecnie stwierdzono, że przez zastosowanie do katalizowania kopolimeryzacji monoepoksydów z cyklicznymi bezwodnikami nasyconych kwasów dwukarboksylowych i bezwodników nienasyconych kwasów dwukarboksylowych, użytych pojedynczo i w mieszaninie związków o wzorze ogólnym $R_1-A-NR_2R_3$, w którym A oznacza grupę SO_2 lub $C=R$, R oznacza atom tlenu, grupę iminową, alkiloiminową lub atom azotu pierścienia s-triazy-

nowego, R_1 oznacza atom wodoru, grupę alkilową, arylową, $-NR_4R_5$, $-N=C/NH_2/-$, $N=C/C_6H_5/-N=C/NH_2/-$, $-NH-C(=R)/-NR_4R_5$ lub $-NH-C(=R)/-NH-B-NH-C(=R)/-NH-C(=R)/-NH_2$, B oznacza grupę $-C_6H_4-$ lub $C_6H_4-CH_2-C_6H_4$ a R_2 , R_3 , R_4 i R_5 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, grupę alkilową, cykloalkilową, arylową, alkiloarylową, acylową lub hydroksyalkilową, uzyskuje się produkt o pożądanych własnościach fizyko-mechanicznych bez konieczności dodatkowej izomerizacji katalitycznej w przypadku wytwarzania poliestrów nienasyconych. Podobnie korzystne własności produktu uzyskuje się przez zastosowanie soli o podanym wzorze ogólnym.

Stwierdzono również, że przez zastosowanie wyżej wymienionej grupy katalizatorów można w 0,5 godziny uzyskać poliestry nasycone o barwie 1—3 w skali Gardnera.

Jako związki o podanym wyżej wzorze ogólnym korzystnie stosuje się: węglan guanidyny, chłorowodorek guanidyny, czterometyloguanidynę, dwufenyloguanidynę, a także mocznik, metylomocznik, N,N' -dwumetylomocznik, N,N' -dwi-/hydroksymetylo/mocznik, biuret, pochodne biguanilu, amidy, imidy, amidyny i sulfonamidy, melaminę i benzoguanaminę.

Poliestry wytwarzane sposobem według wynalazku są to produkty katalitycznej kopolimeryzacji monoepoksydów cyklicznych bezwodników nasyconych, kwasów dwukarboksylowych i bezwodników nienasyconych kwasów dwukarboksylowych użytych pojedynczo i w mieszaninie oraz inicjatorów prowadzonej w temperaturze 60—250°C, korzystnie w temperaturze 110—220°C.

Jako inicjatory kopolimeryzacji stosuje się związki z ruchliwym atomem wodoru, korzystnie glikol etylenowy, glikol 1,2-propylenowy, alkohole jednowodorotlenowe. Jako monoepoksydy stosuje się korzystnie: tlenek etylenu, tlenek propylenu, epichlorohydrynę.

Jako cykliczne bezwodniki nasyconych kwasów dwukarboksylowych i bezwodniki nienasyconych kwasów dwukarboksylowych stosuje się korzystnie bezwodnik maleinowy i/lub ftalowy.

W sposobie według wynalazku katalizator stosuje się w ilości 0,005—5% wagowych w stosunku do sumy substratów, najkorzystniej w ilości 0,02—1% wagowego.

Otrzymane nienasycone poliestry według wynalazku rozpuszcza się w monomerach winylowych w ilości 60—70 części wagowych poliestru na 40—30 części wagowych monomeru winylowego, a następnie utwardza ogólnie znanymi sposobami. Poliestry nasycone wytworzone według wynalazku stosuje się jako plastyfikatory do polichlorku winylu.

Przykład I. W reaktorze z mieszadłem, termometrem, wkraplaczem, chłodnicą zwrotną i bełkotką do gazu obojętnego ogrzewa się w temperaturze 120°C 1 mol bezwodnika maleinowego, 1 mol bezwodnika ftalowego i 0,2 mola glikolu 1,2-propylenowego w obecności 0,1% wagowego (w stosunku do sumy substratów) węglanu guanidyny jako katalizatora reakcji oraz 0,01% wagowego hydrochinonu jako inhibitora, a następnie wkrapla się

w temperaturze 120°C 2—5 mola tlenku propylenu. Po 3 godzinach syntezy otrzymuje się poliestr o liczbie kwasowej 10 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 84 mg KOH/g oraz o zawartości nieprze-reagowanego tlenku propylenu poniżej 0,1%. Następnie ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 160°C przez 0,5 godziny. Poliestr w ilości 64 części wagowych rozpuszcza się w 36 częściach wagowych styrenu, uzyskując roztwór o lepkości 320 M-Pa-I i gęstości 1,10 g/cm³ w temperaturze 25°C. Uzyskany w powyższy sposób produkt ma stopień izomerizacji maleinowo-fumarowej 52%, barwę 2 w skali Gardnera, a po utwardzeniu ogólnie znanymi sposobami charakteryzuje się następującymi parametrami: udarność 5 kJ/m², wytrzymałość na ściskanie 120 MPa, twardość według Brinella 105 MPa, temperatura ugięcia metodą Martensa 56°C.

Przykład II. W reaktorze z mieszadłem, termometrem, wkraplaczem, chłodnicą zwrotną i bełkotką do gazu obojętnego ogrzewa się w temperaturze 120°C 1 mol bezwodnika maleinowego, 1 mol bezwodnika ftalowego i 0,3 mola glikolu etylenowego w obecności 0,1% wagowego (w stosunku do sumy substratów) czterometyloguanidyny jako katalizatora i 0,1% wagowego hydrochinonu jako inhibitora, a następnie w tej samej temperaturze wkrapla się 2,5 mola tlenku propylenu. Po wkropleniu całej porcji tlenku propylenu temperaturę podnosi się do 160°C i utrzymuje się ją przez 1 godzinę. Otrzymany poliestr o liczbie kwasowej 2 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 82 mg KOH/g i masie cząsteczkowej 1500 rozpuszcza się w ilości 65 części wagowych w 35 częściach wagowych styrenu. Uzyskana w ten sposób żywica poliestrowa ma barwę 3 w skali Gardnera. Utwardza się ją przez dodanie 3 części wagowych 40-procentowego roztworu wodoronadtlenku metyloetyloketonu we ftalanie dwumetylowym i 2 części wagowych roztworu naftenianu kobaltu o zawartości 1% Co.

Przykład III. W reaktorze z mieszadłem, termometrem, wkraplaczem, chłodnicą zwrotną i bełkotką do gazu obojętnego ogrzewa się w temperaturze 120°C 1 mol bezwodnika maleinowego, 1 mol bezwodnika ftalowego, 5% wagowych w stosunku do sumy substratów N,N' -dwi-/hydroksymetylo/mocznika jako inicjatora i katalizatora syntezy oraz 0,01% wagowych hydrochinonu jako inhibitora, a następnie w tej samej temperaturze wkrapla się 2,5 mola tlenku propylenu. Po wkropleniu całej porcji tlenku propylenu temperaturę podnosi się do 160°C i utrzymuje się ją przez około 1 godzinę. Otrzymany poliestr o liczbie kwasowej 8 mg KOH/g, masie cząsteczkowej 1300 w ilości 65 części wagowych rozpuszcza się w 35 częściach wagowych styrenu. Uzyskaną tym sposobem żywicę poliestrową utwardza się przez dodanie 2 części wagowych 40-procentowego roztworu wodoronadtlenku metyloetyloketonu we ftalanie dwumetylu i 1 części wagowej roztworu naftenianu kobaltu o zawartości 1% Co. Barwa żywicy wynosi 3 w skali Gardnera.

Przykład IV. Do reaktora rurowego otoczonego płaszczem zawierającym nośnik ciepła wprowadza się stopioną mieszaninę 1 mola bezwodnika maleinowego, 1 mola bezwodnika ftalowego, 0,2 mola glikolu 1,2-propylenowego, 0,05 wagowych dwufenyloguanidyny (licząc na sumę substratów) oraz drugim strumieniem 2,3 mola tlenu propylenu. W płaszczu reaktora utrzymuje się temperaturę 180°C. Średni czas przebywania reagentów w przestrzeni reakcyjnej wynosi 30 minut. Ciśnienie utrzymywane w reaktorze wynosi co najmniej $17,1,01325 \cdot 10^5$ Pa nadciśnienia. Produkt odprowadza się drugą stroną kanału reaktora. W ten sposób otrzymuje się poliestr o liczbie kwasowej 1 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 82 mg KOH/g i zawartości nieprzereagowanego tlenu propylenu 0,5%. Poliestr charakteryzuje się stopniem izomeryzacji 65% bez użycia dodatkowego katalizatora tego procesu. Barwa żywicy wynosi 3 w skali Gardnera.

Przykład V. Do rurowego reaktora otoczonego płaszczem grzejnym wprowadza się stopioną mieszaninę 1 mola bezwodnika maleinowego, 1 mola bezwodnika ftalowego, 0,2 mola glikolu 1,2-propylenowego i 0,03% wagowych (w stosunku do sumy substratów) N,N'-dwumetylomocznika jako katalizatora reakcji oraz drugim strumieniem 2,5 mola tlenu propylenu. W płaszczu reaktora utrzymuje się temperaturę 160°C, a ciśnienie w reaktorze $18,1,01325 \cdot 10^5$ Pa nadciśnienia. Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze wynosi 20 minut. Liczba kwasowa poliestru wynosi 2 mg KOH/g, liczba hydroksylowa 80 mg KOH/g, zawartość nieprzereagowanego tlenu propylenu poniżej 0,3%; stopień izomeryzacji maleinowo-fumarowej 65–70%. Wytworzony w powyższy sposób poliestr w ilości 65 części wagowych rozpuszcza się w 35 częściach wagowych styrenu. Otrzymana w podany sposób żywica ma barwę 2 w skali Gardnera. Żywica utwardzona ogólnie znanym sposobem, posiada następujące własności: udurowienie 4,3 kJ/m², wytrzymałość na ściskanie 110 MPa, wytrzymałość na zginanie 90 MPa, twardość według Brinella 110 MPa, temperatura ugięcia metodą Martensa 54°C.

Przykład VI. Do rurowego reaktora otoczonego płaszczem grzejnym wprowadza się stopioną mieszaninę 2 moli bezwodnika ftalowego, 0,2 mola glikolu 1,2-propylenowego i 1% wagowy (w stosunku do sumy substratów) metylomocznika jako katalizatora syntezy oraz 2,5 mola tlenu propylenu. W ciągu 0,5 h otrzymuje się produkt o liczbie kwasowej 4 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 85 mg KOH/g, zawartości nieprzereagowanego tlenu propylenu 0,5%. Barwa produktu wynosi 1–2 w skali Gardnera.

Przykład VII. Do syntezy prowadzonej według przykładu IV stosuje się 0,005% wagowych (w stosunku do sumy substratów) chlorowodoru guanidyny jako katalizatora syntezy. W ciągu 40 minut otrzymuje się poliestr o liczbie kwasowej 14 mg KOH/g i stopniu izomeryzacji maleinowo-

-fumarowej 58%. Styrenowy roztwór poliestru ma barwę 2 w skali Gardnera.

Przykład VIII. Do syntezy prowadzonej według przykładu IV stosuje się 0,2% wagowych (w stosunku do sumy substratów) mocznika jako katalizatora syntezy. W ciągu 0,5 godziny otrzymuje się poliestr o liczbie kwasowej 5 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 87 mg KOH/g, barwie 2–3 w skali Gardnera i stopniu izomeryzacji maleinowo-fumarowej 50%.

Przykład IX. W reaktorze z mieszadłem, termometrem, wkraplaczem, chłodnicą zwrotną i bełkotką do gazu obojętnego ogrzewa się w temperaturze 65°C 1 mol bezwodnika maleinowego, 1 mol bezwodnika ftalowego i 0,2 mola alkoholu metylowego jako inicjatora w obecności 0,2% wagowych w stosunku do sumy substratów 2-/p-aminobenzenosulfamido-/tiazolu jako katalizatora reakcji oraz 0,01% wagowego hydrochinonu jako inhibitora, a następnie po 1 godzinie wkrapla się w temperaturze 110°C 2,5 mola tlenu propylenu. Po 2 godzinach od wkroplenia całej porcji tlenu propylenu otrzymuje się poliestr w atmosferze beztlenuowej, w temperaturze 160°C przez 0,5 godziny. Uzyskany tą drogą produkt charakteryzuje się stopniem izomeryzacji maleinowo-fumarowej 75%, a roztwór styrenowy poliestru ma barwę 3 w skali Gardnera.

Przykład X. Do reaktora rurowego wprowadza się stopioną mieszaninę 1 mola bezwodnika maleinowego, 1 mola bezwodnika ftalowego, 0,2 mola glikolu 1,2-propylenowego i 0,5% wagowego melaminy (katalizator procesu) oraz 2,5 mola tlenu propylenu. W ciągu 45 minut uzyskuje się poliestr o liczbie kwasowej 1–2 mg KOH/g, stopniu izomeryzacji maleinowo-fumarowej 65%. Roztwór styrenowy poliestru ma barwę 3 w skali Gardnera.

Przykład XI. Do syntezy prowadzonej według przykładu IV stosuje się 0,2% wagowych (w stosunku do sumy substratów) p-toluenosulfamidu jako katalizatora syntezy. W ciągu 15 minut otrzymuje się poliestr o liczbie kwasowej 3 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 85 mg KOH/g, stopniu izomeryzacji 85%. Roztwór styrenowy poliestru ma barwę 2 w skali Gardnera.

Przykład XII. W reaktorze z mieszadłem, termometrem, wkraplaczem, chłodnicą zwrotną i bełkotką do gazu obojętnego ogrzewa się w temperaturze 110°C 1 mol bezwodnika maleinowego, 1 mol bezwodnika czterochloroftalowego, 0,3 mola glikolu 1,2-propylenowego, 0,2% wagowego w stosunku do sumy substratów dwumetyloformamidu jako katalizatora syntezy oraz 0,01% wagowego hydrochinonu jako inhibitora, a następnie w tej samej temperaturze wkrapla się 2,5 mola epichlorohydryny. utrzymuje się w atmosferze gazu obojętnego temperaturę mieszaniny reakcyjnej 160°C w ciągu 2 godzin. Wytworzony poliestr charakteryzuje się następującymi parametrami: liczba

kwasowa 1 mg KOH/g, liczba hydroksylowa 85 mg KOH/g. Poliester w ilości 60 części wagowych rozpuszcza się w 40 częściach wagowych styrenu, uzyskując roztwór o lepkości 250 m.Pa. o i gęstości 1,11 g/cm³ w temperaturze 25°C. Otrzymana w ten sposób żywica poliestrowa ma stopień izomeryzacji maleinowo-fumarowej 85% i barwę w skali Gardnera 2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliestrów z monoepoksydów i cyklicznych bezwodników nasyconych kwasów dwukarboksylowych i bezwodników nienasyconych kwasów dwukarboksylowych użytych pojedynczo i w mieszaninie, w podwyższonej temperaturze i w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator syntezy stosuje się pojedynczo i w mieszaninie związku o wzorze ogólnym $R_1-A-NR_2R_3$, w którym A oznacza grupę SO_2 lub $C=R$, R oznacza atom tlenu, grupę iminową alkiliminową lub atom azotu pierścienia s-triazynowego, R_1 oznacza atom wodoru, grupę alkilową, aryłową, $-NR_4R_5$, $-N=C/NH_2/-N=C/NH_2/-$, $-N=C/C_6H_5/-N=C/NH_2/-$, $-NH-C/=R/-NR_4R_5$ lub $-NH-C/=R/-NH-B-NH-C/$ $/=R/NH-C/=R/-NH_2$, B oznacza grupę $-C_6H_4-$ lub $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$, a R_2 , R_3 , R_4 i R_5 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atom wodoru, grupę alkilową, cykloalkilową,

aryłową, alkiloaryłową, acylową lub hydroksyalkilową, ewentualnie w postaci soli.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się węglan guanidyny, chlorowodorek guanidyny, czterometyloguanidynę, dwufenyloguanidynę.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się mocznik, metylomocznik, N,N-dwumetylomocznik lub N,N'-dwi/hydroksymetylo/mocznik.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się biuret i jego pochodne.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się biguanil i jego pochodne.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się amidy, imidy, amidyny i ich sole.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się sulfonamidy.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się melaminę lub benzo-guanaminę.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizatory stosuje się w ilości 0,005—5% wagowych w stosunku do sumy substratów, najkorzystniej w ilości 0,02—0,1% wagowego.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że syntezę prowadzi się w temperaturze 60—250°C, korzystnie w temperaturze 110—220°C.