

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

78301

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.09.1972 (P. 157536)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 08.09.1975

Kl. 39b⁵, 17/14

MKP C08g 17/14

CZYTAŁNIA

Urząd Patentowy

Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Ryszard Ostrysz, Barbara Witowska
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o zwiększonej gładkości powierzchni

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o zwiększonej gładkości powierzchni po utwardzeniu przez dodanie polimeru modyfikującego do nienasyconej żywicy poliestrowej.

Nienasycone żywice poliestrowe o zwiększonej gładkości powierzchni po utwardzeniu wytwarza się przez dodanie do roztworu poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym polimeru modyfikującego. W znanych sposobach jako kopolimery modyfikujące stosuje się polikaprolakton, polimery akrylowe, polietylen, polichlorek winylu lub polistyren.

Obecnie stwierdzono, że nienasycone żywice poliestrowe, które oprócz zwiększonej gładkości powierzchni odznaczają się poprawionymi wskaźnikami wytrzymałościowymi, uzyskuje się przez dodanie polimeru modyfikującego do nienasyconej żywicy poliestrowej, jeżeli jako polimer modyfikujący stosuje się produkt reakcji poliestru z żywicą epoksydową, który to produkt ma liczbowo średni ciężar cząsteczkowy od 3000 do 25000, najkorzystniej od 4000 do 10000. Produkt ten dodaje się do nienasyconej żywicy poliestrowej w ilości 0,1 – 15, najkorzystniej 0,5 – 10 części wagowych na 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej, przy czym korzystnie wprowadza się go w postaci roztworu w styrenie.

Sposób według wynalazku można stosować do modyfikacji nienasyconych żywic poliestrowych o różnym składzie chemicznym. Nadają się do tego celu nienasycone żywice poliestrowe, zawierające jako monomer sieciujący monomer winylowy, jak styren, winylotoluen, octan winylu; monomer allilowy, jak ftalan dwuallilowy, izoftalan dwuallilowy, tereftalan dwuallilowy, cyjanuran trójallilowy; monomer akrylowy, jak akrylan etylu, metakrylan metylu, dwumetakrylan glikolu trójetylenowego, a także mieszaniny różnych monomerów sieciujących. W skład poliestru nienasyconego, który jest głównym składnikiem nienasyconych żywic poliestrowych, wchodzi reszty glikoli i reszty kwasu dwukarboksylowego zdolnego do polimeryzacji lub jego bezwodnika, a poza tym korzystnie reszty kwasu dwukarboksylowego niezdolnego do polimeryzacji lub jego bezwodnika. Jako glikole mogą występować: glikol etylenowy, dwuetylenowy, trójetylenowy, poliglikol etylenowy, glikol 1,2-propylenowy, 1,3-propylenowy, 1,3-butylenowy, 1,4-butylenowy, neopentyłowy, dwuchlorohydryna pentaerytrytu, dwubromohydryna pentaerytrytu, uwodorniony dian, propoksylogowany dian, 2,2,4-trójmetylopentano-

diol-1,3 i inne. Jako kwasy dwukarboksylowe zdolne do polimeryzacji lub ich bezwodniki mogą występować: bezwodnik maleinowy, kwas fumarowy, kwas itakonowy. Jako kwasy dwukarboksylowe nie polimeryzujące lub ich bezwodniki mogą występować: bezwodnik ftalowy, kwas izoftalowy, tereftalowy, adypinowy, sebacynowy, bezwodnik czterochloroftalowy, czterobromoftalowy, czterowodoroftalowy, sześciowodoroftalowy, endometylenoczwierowodoroftalowy, sześciochloroendometylenoczwierowodoroftalowy i inne. Poza tym nienasycone żywice poliestrowe stosowane w sposób według wynalazku mogą zawierać inne dodatki: środki tiksotropujące, jak krzemionka aktywna, bentonit; mineralne napełniacze proszkowe, jak kreda, kaolin, talk, mączka kwarcowa; włókniste napełniacze wzmacniające, jak włókno szklane, szalowe, poliestrowe; środki zagęszczające, jak tlenek magnezu; barwniki, pigmenty i dodatki powodujące występowanie efektu perłowego.

Nienasycone żywice poliestrowe o zwiększonej gładkości powierzchni według wynalazku utwardza się znanymi sposobami.

Podstawowym składnikiem produktów reakcji stosowanych według wynalazku są poliestry. Jako poliestry stosuje się korzystnie poliestry liniowe o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 800 – 4000, o cząsteczkach zakończonych przeważnie grupami karboksylowymi. Poliestry te składają się z reszt glikolu oraz z reszt kwasu dwukarboksylowego niezdolnego do polimeryzacji lub jego bezwodnika i/lub z reszt kwasu dwukarboksylowego zdolnego do polimeryzacji lub jego bezwodnika. Mogą to być składniki, wymienione powyżej jako składniki znanych poliestrów nienasyconych, najkorzystniej jednak stosuje się poliestr złożony z reszt kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, 1,2-propylenowego, 1,4-butylenowego lub dwóch spośród wymienionych glikoli.

Jako żywice epoksydowe można stosować różne produkty, najkorzystniej zawierające 2 grupy epoksydowe w cząsteczce, na przykład epichlorohydrynowo-dianowe żywice epoksydowe o liczbie epoksydowej 0,10–0,58 gramorównoważników/100 g lub dwuepoksydy cykloalifatyczne, jak dwutlenek cykloheksenu, 3,4-epoksycykloheksylokarboksylan 3,4-epoksycykloheksylometylowy lub 3,4-epoksy-6-metylocykloheksylokarboksylan 3,4-epoksy-6-metylocykloheksylometylowy.

Nienasycone żywice poliestrowe wytwarzane sposobem według wynalazku nadają się do wyrobu płyt galanteryjnych, z których wykonuje się guziki i klamry, do wyrobu laminatów wzmocnionych włóknem szklanym i powłok lakierowych.

P r z y k ł a d. 1000 g poliadypinianu etylenu o liczbie kwasowej 38 i liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 2950 ogrzewa się z 82 g epichlorohydrynowo-dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,50 gramorównoważników/100 g i 1,5 g benzylodwumetyloaminy w temperaturze 160°C przez 6 h. Uzyskuje się produkt reakcji o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 7000 w postaci kruchej żywicy.

Poliestr nienasycony uzyskany z bezwodnika maleinowego, bezwodnika ftalowego, glikolu 1,2-propylenowego i glikolu dwuetylenowego w stosunku molowym 1:1:1:1 rozpuszcza się w styrenie w stosunku wagowym 65:35. Do uzyskania w ten sposób nienasyconej żywicy poliestrowej dodaje się 2% wagowe opisanego powyżej produktu reakcji. W celu utwardzenia wprowadza się 3% roztworu nadtlenku metyloetyloketonu zawierającego 40% substancji czynnej i 0,4% roztworu naftenianu kobaltu o zawartości 1% Co. Po utwardzeniu uzyskuje się odlew o zwiększonej gładkości powierzchni w porównaniu z analogiczną żywicą nie zawierającą dodatku opisanego powyżej produktu reakcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o zwiększonej gładkości powierzchni przez dodanie polimeru modyfikującego do nienasyconej żywicy poliestrowej, znamienny tym, że jako polimer modyfikujący stosuje się produkt reakcji poliestru z żywicą epoksydową, który to produkt ma liczbowo średni ciężar cząsteczkowy od 3000 do 25000, najkorzystniej od 4000 do 10000.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że polimer modyfikujący stosuje się w ilości 0,1 – 15, najkorzystniej 0,5 – 10 części wagowych na 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się produkt reakcji uzyskany z poliestru liniowego o cząsteczkach zakończonych przeważnie grupami karboksylowymi, o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 800 – 4000, składającego się z reszt kwasu dwukarboksylowego, zwłaszcza adypinowego, oraz z reszt glikoli, zwłaszcza etylenowego, 1,2-propylenowego lub 1,4-butylenowego.

4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że stosuje się produkt reakcji uzyskany z epichlorohydrynowo-dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,10 – 0,58 gramorównoważników/100 g.

5. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że stosuje się polimer modyfikujący uzyskany przy użyciu dwuepoksydu cykloalifatycznego, zwłaszcza dwutlenku winylocykloheksenu, 3,4-epoksycykloheksylokarboksylanu 3,4-epoksycykloheksylometylowego lub 3,4-epoksy-6-metylocykloheksylokarboksylanu 3,4-epoksy-6-metylocykloheksylometylowego, jako żywicy epoksydowej.

6. Sposób według zastrz. 1 – 5, znamienny tym, że produkt reakcji poliestru z żywicą epoksydową dodaje się do nienasyconej żywicy poliestrowej w postaci roztworu w styrenie.