



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 641

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 17 12 82  
(21) (PV 9275-82)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 08 L 67/06

(40) Zveřejněno 13 08 84  
(45) Vydáno 01 03 87

(75)

Autor vynálezu VLČEK JAROSLAV ing. CSc.,  
LUŇÁK STANISLAV ing. CSc.,  
MALINSKÝ JAROSLAV ing. CSc.,

KITZLER JAROSLAV ing.,  
RŮŽIČKA IVAN, PARDUBICE,  
SUFCÁK MILOSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy nenasyčených polyesterových pryskyřic

Vynález se týká přípravy nenasyce-  
ných polyesterových pryskyřic se zvýšenou  
tepelnou a chemickou odolností, zlepšený-  
mi mechanickými pevnostmi a zvýšenou mí-  
sitelností se styrenem, a to reakcí po-  
lykarboxylových nenasyčených a případně  
i nasycených kyselin nebo jejich funkč-  
ních derivátů s nasycenými a případně i  
nenasycenými polyhydroxylovými sloučení-  
nami a popřípadě s modifikujícími složka-  
mi za atmosférického nebo sníženého tla-  
ku, v tavenině nebo v přítomnosti rozpuš-  
tředel, při teplotách 100 až 260 °C a  
následujícím rozpuštěním získaného poly-  
esteru u kopolymerace schopných monome-  
rech. Podstata vynálezu spočívá v tom, že  
jako polyhydroxylová složka se k reakci  
použije směs oligomerů  $\epsilon$ -methylstyrenu  
a/nebo oligomerů styrenu o střední mol.  
hmotnosti 300 až 3 000 obsahujících  
 $0,5 \cdot 10^{-3}$  až  $6 \cdot 10^{-3}$  molu/g koncových  
hydroxylových skupin, s běžně používaný-  
mi glykoly v mol. poměru 0,01 až 10 : 1,  
a to v množství odpovídajícím mol. poměru  
obsahu hydroxylových a karboxylových sku-  
pin v reakční směsi 1,0 až 1,25 : 1.

Vynález se týká způsobu přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic se zvýšenou tepelnou a chemickou odolností, se zlepšenými mechanickými pevnostmi a zvýšenou mísitelností se styrenem.

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou v podstatě roztoky nenasycených polyesterů v kapalných reaktivních monomerech obsahujících polymerace schopné dvojné vazby. Výchozí nenasycené polyester se připravují polykondenzačními reakcemi dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů s vícefunkčními alkoholy (obvykle glykoly) v přibližně ekvivalentním poměru, přičemž alespoň část použitých kyselin nebo glykolů musí obsahovat nenasycené vazby. Přídavkem vhodných iniciátorů, nejčastěji organických peroxidů, za spolupůsobení urychlovačů rozpadu peroxidů, obvykle organických solí dvojmocného kobaltu, případně účinkem tepla nebo ultrafialového záření v přítomnosti tzv. fotosensibilizátorů dochází ke vzájemné kopolymeraci obou nenasycených složek, čímž se kapalná nenasycená polyesterová pryskyřice převede na netavitelný a nerozpustný produkt s dobrými mechanickými, elektroizolačními a tepelnými vlastnostmi. Tyto vlastnosti lze poměrně v širokém rozmezí ovlivňovat výběrem vhodných výchozích surovin. Např. obsah nenasycených dikarboxylových kyselin, zejména kyseliny maleinové resp. fumarové, ovlivňuje výrazně reaktivitu pryskyřice i její stupeň zesítení a tím i mechanické a tepelné vlastnosti vytvrzeného produktu. Z nasycených kyselin modifikujících, kterých bývá až 60 % molárních z veškerých použitých kyselin, má největší význam anhydrid kyseliny ftalové, v poslední době i kyselina izoftalová. Polyesterové pryskyřice na bázi kyseliny izoftalo-

vé vykazují lepší mechanické pevnosti, vyšší tvarovou stálost za tepla i zvýšenou odolnost k některým druhům chemikálií. Pro zvýšení pružnosti a vláčnosti se běžně používá přídavek kyseliny adipové. Výběrem glykolů lze ovlivnit zejména vláčnost, krystalinitu, citlivost pryskyřic k vodě, jejich tvarovou stálost za tepla a v neposlední řadě i mísitelnost se styrenem. Nejrozšířenější je ethylenglykol, který však dává polyesterové pryskyřice omezeně mísitelné se styrenem, dále pak propylenglykol-1,2, butylenglykol-1,3 a diethylenglykol. Pro zvýšení tepelné odolnosti i odolnosti proti chemikáliím se uplatňují některé speciální typy glykolů, jako je 2,2-dimethylpropanediol-1,3, 2,2,4-trimethylpentandiol-1,3, 1,4-cyklohexandimethanol a 2,2-di(4-beta-hydroxyethoxyfenyl)propan nebo 2,2-di(4-beta-hydroxypropoxyfenyl)propan. Vyšší mísitelnosti ethylenglykolových typů polyesterových pryskyřic se styrenem se dosahuje jejich modifikací jednomocnými výševroutícími alkoholy, jako je např. cyklohexanol nebo methylcyklohexanol, nebo monokarboxylovými kyselinami, např. kyselinou benzoovou nebo salicylovou. Vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic nebo hmot získaných jejich vytvrzením lze tedy v poměrně širokém rozsahu ovlivňovat volbou vhodných typů reakčních složek jak základních, tak i modifikujících. Avšak při požadavku na změnu jediné z celé řady známých vlastností je zpravidla třeba použít nejméně jednu speciální surovinu, což v případě nutnosti obměny několika vlastností současně přináší značné komplikace při syntéze výchozích polyesterů.

Tento problém řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic reakcí polykarboxylových nenasycených a případně i nasycených kyselin nebo jejich funkčních derivátů s nasycenými a případně i nenasycenými polyhydroxylovými sloučeninami a popřípadě s modifikujícími složkami za atmosférického nebo sníženého tlaku, v tavenině nebo v přítomnosti rozpouštědel, při teplotách 100 až 260 °C a následujícím rozpuštěním získaného polyesteru

v kopolymerace schopných monomerech. Podstata vynálezu spočívá v tom, že jako polyhydroxylová složka se k reakci použije směs oligomerů  $\alpha$ -methylstyrenu a/nebo oligomerů styrenu o střední molekulové hmotnosti 300 až 3 000, obsahujících  $0,5 \cdot 10^{-3}$  až  $6 \cdot 10^{-3}$  molů/g koncových hydroxylových skupin, s běžně používanými glykoly v mol. poměru 0,01 až 10 : 1, a to v množství odpovídajícím mol. poměru obsahu hydroxylových a karboxylových skupin v reakční směsi 1,0 až 1,25 : 1.

Postupem podle vynálezu se v důsledku použití modifikujících polyhydroxylových složek na bázi oligomerů uvedeného typu dosáhne u výsledných produktů současně zvýšení mísitelnosti se styrenem či jinými nenasyčenými monomery, zvýšení tepelné odolnosti a zlepšení mechanických vlastností vytvrzených pryskyřic a snížení emise styrenu i objemového smrštění při vlastním vytvrzování pryskyřic.

Oligomery  $\alpha$ -methylstyrenu (případně styrenu) zakončené hydroxylovými skupinami se připravují dvoustupňovou syntézou. V prvním stupni se alkalickou polymerací kovovým sodíkem v prostředí tetrahydrofuranu získá směs oligomerů, převážně tetrameru s malým podílem di-, tri- a pentamerů, zakončených na obou koncích řetězce sodíkem. Ve druhém stupni se k roztoku těchto organokovových oligomerů přidává postupně 30% roztok ethylenoxidu v tetrahydrofuranu za intenzivního míchání a chlazení na teplotu  $-15$  až  $-30$  °C. Vzniklé alkoholáty se v další fázi reakce rozloží nadbytkem vody. Spodní vodně-alkalická vrstva se odpustí, organická fáze se zbaví alkality za pomoci kyselého makroporézního ionexu a vysuší při teplotě  $125$  °C za sníženého tlaku  $1,5$  kPa. Výsledné produkty mají tyto vlastnosti:

molekulová hmotnost 300 až 3 000, obsah hydroxylových skupin  $0,5 \cdot 10^{-3}$  až  $6 \cdot 10^{-3}$  molů OH/g a bod tání (měřený metodou kroužek - kulička)  $65$  až  $90$  °C.

K přípravě nenasyčených polyesterových pryskyřic postupem podle vynálezu lze použít kromě uvedených oligomerů všechny

běžně aplikované výchozí složky. Z polyhydroxylových sloučenin typů glykolů je to zejména ethylenglykol, propylenglykol-1,2, propylenglykol-1,3, diethylenglykol, triethylenglykol, butylenglykol-1,2, butylenglykol-1,3, dipropylenglykol, neopentylglykol, hexandiol-1,6, cyklohexandioly a xylylenglykoly. Z nenasyčených kyselin či jejich derivátů je nejobvyklejší anhydrid kyseliny maleinové nebo kyselina maleinová, dále kyselina fumarová, citrakonová, itakonová a mesakonová. Modifikujícími kyselými složkami nasycenými bývají nejčastěji anhydrid kyseliny ftalové, kyselina izoftalová, tereftalová, adipová, sebaková, tetrahydroftalanhydrid, endomethylen-tetrahydroftalanhydrid, kyselina 4-chlortetrahydroftalová, tetrachlorftalová, hexachlorendomethylen-tetrahydroftalová, případně další. Jako reaktivní monomery se uplatňují olefinicky nenasyčené sloučeniny schopné kopolymerace s nenasyčeným polyesterem, a to především styren, diallylftalát, methylmethakrylát, 2-ethylhexylakrylát aj.

Způsobem podle vynálezu lze aplikovat všechny známé technologie přípravy nenasyčených polyesterových

pryskyřic, a to jak tavný postup, tak i azeotropický, ale i barbotážně-azeotropický. Základem jsou vždy polyesterifikační reakce polykarboxylových kyselin nebo jejich funkčních derivátů s polyhydroxylovými sloučeninami při teplotách 100 až 260 °C, nejčastěji při 180 až 210 °C. K zamezení oxidačních reakcí se pracuje v prostředí inertního plynu nebo azeotropickým postupem. Průběh esterifikace se sleduje většinou poklesem čísla kyselosti reakční směsi a při dosažení požadované hodnoty (obvykle 20 až 40 mg KOH/g) se ukončí barometrická polykondenzace a zbytky esterifikační vody, případně s azeotropickým činidlem, se odstraní destilací za sníženého tlaku. Po skončení evakuace se nenasycený polyester stabilizuje proti samovolné polymeraci přidávkou inhibitoru a po ochlazení na cca 100 °C se ředí zpravidla styrenem na 60 až 70% roztok.

#### Příklady provedení:

Základní pryskyřice, ze které jsou odvozeny v příkladech 2 až 6 uvedené pryskyřice s různým obsahem oligomerů  $\alpha$ -methylstyrenu nebo styrenu s koncovými hydroxylovými skupinami má toto složení: anhydrid kyseliny maleinové (2,0 molu), anhydrid kyseliny ftalové (2,0 molu), ethylenglykol (4,2 molu), styren (2,72 molu). V takto formulované pryskyřici je různé množství ethylenglykolu nahrazeno ekvivalentním množstvím oligomerů, jejichž celkový obsah, vyjádřený v molech na 1 mol ostatních polyhydroxylových složek, je uveden v tab. č. 1.

#### Příklad 1

Do čtyřhrdlé baňky o objemu 1,5 l opatřené míchadlem, teploměrem, přívodem inertního plynu nad hladinu, sestupným chladičem a kolonou o průměru 5 cm a délce 30 cm naplněnou Raschigovými kroužky o velikosti 5 mm a umístěnou mezi baňku a sestupný chladič, se odváží 247 g oligomeru  $\alpha$ -methylstyrenu s koncovými hydroxylovými skupinami o molekulové hmotnosti

590, obsahujícího  $3,39 \cdot 10^{-3}$  molu/g hydroxylových skupin (dále jen HMSO) a 239 g ethylenglykolu. Po roztavení této směsi při teplotě 70 až 80 °C se přidá 196 g maleinanhydridu a 296 g ftalanhydridu. Obsah baňky se vyhřeje na 140 °C a po 30 minutách prodlevy při této teplotě se reakční směs vyhřeje během 2 hodin na 210 °C, přičemž teplota v hlavě kolony nesmí překročit 105 °C. Polykondenzace se vede do čísla kyselosti 25 až 30 mg KOH/g, které se stanovuje v hodinových intervalech. Pak se ukončí barometrická polykondenzace a zbytek reakční vody se z polyesteru odstraní destilací během 30 minut při teplotě 210 °C a tlaku 13,3 kPa. Po skončení evakuace se polyester ochladí na 150 °C a stabilizuje se přidávkou 0,18 g hydrochinonu. Potom se dochladí na 110 °C, kdy se přidá 385 g styrenu. Tímto způsobem se získá 70% roztok nenasyčeného polyesteru ve styrenu.

#### Příklady 2 až 6

Postupem uvedeným v příkladu 1 byly připraveny nenasyčené polyesterové pryskyřice, které obsahovaly 0,025 až 9,00 molů oligomerů  $\alpha$ -methylstyrenu (z příkladu 1) na 1 mol ostatních polyhydroxylových složek. Některé vlastnosti takto připravených kapalných i vytvrzených pryskyřic jsou uvedeny v tab. č. 1 ve srovnání s vlastnostmi pryskyřice nemodifikované (srovnávací).

Tab. č. 1 Přehled vlastností pryskyřic s různým obsahem HMSO

| v z o r e k                                | srovnávací příklad | příklad 2 | příklad 3 | příklad 4 | příklad 5 | příklad 6 |
|--------------------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| moly HMSO na 1 mol<br>ostatních glykolů    | -                  | 0,025     | 0,052     | 0,023     | 0,11      | 9,0       |
| číslo kyselosti                            | 25,3               | 13,7      | 15,4      | 15,0      | 14,4      | 8,0       |
| číslo hydroxylové                          | 37,7               | 29,2      | 35,7      | 32,1      | 33,0      | -         |
| viskozita/25 °C <i>ml.s při</i>            | -                  | 4161      | 2657      | 3650      | 3933      | -         |
| sušiny % hmot.                             | -                  | 70        | 70        | 70        | 70        | -         |
| viskozita 25 °C <i>ml.s při</i>            | 680                | 901       | -         | 843       | 682       | 165       |
| sušiny % hmot.                             | 62                 | 62        | -         | 62        | 62        | 50,0      |
| pevnost v ohybu<br>MPa                     | 70                 | 95        | 89        | 80        | 74        | -         |
| E - modul MPa                              | 3600               | 3980      | 3980      | 3820      | 3880      | -         |
| pevnost v qhybu<br>rázem J/cm <sup>2</sup> | 0,3                | 0,308     | 0,481     | 0,554     | 0,319     | -         |
| tvarová stálost za<br>tepla °C             | 63                 | 75        | 76        | 70        | 73        | -         |
| mísitelnost se sty-<br>renem %             | 35                 | 44        | 58        | 72        | 79        | 90        |
| tgδ 20 °C, 1 kHz                           | 0,016              | 0,012     | 0,014     | -         | 0,011     | -         |
| reálná permittivi-<br>ta/20 °C             | 4,46               | 4,22      | 4,32      | -         | 4,13      | -         |

Postupem podle příkladu 1 byla připravena srovnávací izoftalová nenasycená polyesterová pryskyřice o tomto složení: kyselina izoftalová (1,0 molu), anhydrid kyseliny maleinové (1,0 molu), diethylenglykol (1,2 molu), propylenglykol (1,2 molu), styren (2,73 molu) a dále pryskyřice z příkladu 5. Obě pryskyřice byly vytvrzeny 3 % hmot. 60% roztoku methyldykyklohexanonperoxidu v dibutylftalátu a 1 % hmot. 10% roztoku kobaltnaftenátu v toluenu. Z vytvrzených pryskyřic byla zhotovena zkušební tělíska předepsaných rozměrů (100 x 10 x 4 mm) a dotvrzena 2 h při 120 °C. Takto připravená tělíska byla 7 dní exponována při teplotě 80 °C v různých chemikáliích. V tab. č. 2 jsou uvedeny změny E-modulu po expozici v uvedených látkách.

Tab. č. 2 Změny E-modulu polyesterové pryskyřice podle příkladu 5 a srovnávací izoftalové pryskyřice po 7 dní expozice v různých chemikáliích při 80 °C

| chemikálie            | pryskyřice<br>podle př. 5            | pryskyřice<br>srovnávací<br>izoftalová |
|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
|                       | E-modul (MPa)<br>% z původní hodnoty |                                        |
| počáteční hodnoty     | $\frac{4\ 690}{100}$                 | $\frac{3\ 170}{100}$                   |
| destilovaná voda      | $\frac{4\ 360}{93}$                  | $\frac{2\ 430}{76}$                    |
| kyselina octová (25%) | $\frac{4\ 020}{86}$                  | $\frac{1\ 650}{52}$                    |
| kyselina sírová (50%) | $\frac{4\ 900}{105}$                 | $\frac{2\ 990}{94}$                    |
| hydroxid sodný (10%)  | $\frac{3\ 930}{84}$                  | $\frac{1\ 035}{33}$                    |
| izopropanol           | $\frac{3\ 100}{64}$                  | $\frac{490}{15}$                       |

## Příklad 7

233 641

Do sulfonační baňky o obsahu 1,5 l opatřené míchadlem, teploměrem a azeotropickým nástavcem se odváží 124 g ethylenglykolu, 152 g propylenglykolu a 560 g oligomeru styrenu s hydroxylovými skupinami na konci řetězců o molekulové hmotnosti 2 800 a obsahujícího  $0,7 \cdot 10^{-3}$  molu/g hydroxylových skupin (dále polystyrylglykol). Po roztavení této směsi při teplotě 100 až 110 °C se přidá 296 g ftalanhydridu a 196 g maleinanhydridu a 52 g xylenu jako azeotropického činidla. Směs se vyhřeje na 140 °C a po 30 minutách prodlevy při této teplotě se obsah baňky vyhřeje během 2,5 h na 210 °C. Polykondenzace se vede do čísla kyselosti 20 až 25 mg KOH/g, které se stanovuje v hodinových intervalech. Po dosažení tohoto čísla kyselosti se ukončí barometrická polykondenzace, azeotropický nástavec se nahradí sestupným chladičem a xylen spolu se zbytkem esterifikační vody se oddestiluje za sníženého tlaku. Evakuuje se 30 minut při teplotě 210 °C a tlaku 13,3 kPa. Po skončení evakuace se polyester ochladí na 150 °C, stabilizuje se 0,24 g hydrochinonu a při teplotě 135 až 140 °C se vyleje na plechovou vanu. Po vychladnutí se polyester rozdrtí a rozemele na prášek o velikosti zrn 0,1 až 0,3 mm a rozpustí se zastudena ve styrenu na 50% roztok.

Bod tání polyesteru je 97 až 100 °C, viskozita 50% roztoku ve styrenu je 930 mPa . s/25 °C.

## Příklad 8

Postupem uvedeným v příkladu 1 se připraví nenasycená polyesterová pryskyřice o tomto složení: 196 g maleinanhydridu, 296 g ftalanhydridu, 239 g ethylenglykolu, 59 g HMSO (z příkladu 1) a 280 g polystyrylglykolu (z příkladu 1).

Číslo kyselosti polyesterové pryskyřice (70% roztok ve styrenu) je 17,4 mg KOH/g, viskozita 1 400 mPa . s/25 °C.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 641

Způsob přípravy nenasycených polyestrových pryskyřic reakcí polykarboxylových nenasycených a případně i nasyčených kyselin nebo jejich funkčních derivátů s nasycenými a případně i nenasycenými polyhydroxylovými sloučeninami a popřípadě s modifikujícími složkami za atmosférického nebo sníženého tlaku, v tavenině nebo v přítomnosti rozpouštědel, při teplotách 100 až 260 °C a následujícím rozpuštěním získaného polyesteru v kopolymerace schopných monomerech, vyznačující se tím, že jako hydroxylová složka se k reakci použije směs oligomerů  $\alpha$ -methylstyrenu a/nebo oligomerů styrenu o střední mol. hmotnosti 300 až 3 000, obsahujících 0,5 . 10<sup>-3</sup> až 6 . 10<sup>-3</sup> molu/g koncových hydroxylových skupin, s běžně používanými glykoly v mol. poměru 0,01 až 10 : 1, a to v množství, odpovídajícím mol. poměru obsahu hydroxylových a karboxylových skupin v reakční směsi 1,0 až 1,25 : 1.