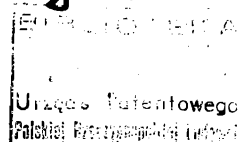


C08g 17/10



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 48057

Kl. 39 ~~16~~

Kl. internat. C 08 g

B5, 17/10

Instytut Tworzyw Sztucznych*)

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych

Patent trwa od dnia 14 lutego 1963 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych przez polikondensację kwasu lub bezwodnika nasyconego lub nienasyconego niezdolnego do kopolimeryzacji, ewentualnie z dodatkiem bezwodnika maleinowego, z glikolem lub innym alkoholem wielowodorotlenowym albo ich mieszaniną a następnie przez reakcję z bezwodnikiem maleinowym lub innym bezwodnikiem kwasowym i przez rozpuszczenie otrzymanego nienasyconego poliestru w monomerze winylowym, alilowym lub akrylowym.

Poliestry stanowiące jeden z dwóch podstawowych składników nienasyconych żywic poliestrowych otrzymuje się przez ogrzewanie w stopie lub w roztworze mieszaniny glikoli i kwasów lub bezwodników nasyconych i nienasyconych, przy czym jako bezwodnik nienasycony stosuje się najczęściej bezwodnik kwasu maleinowego.

Wydzielającą się w wyniku zachodzącej reakcji estryfikacji wodę oddestylowuje się pod normalnym, lub na ogół przy końcu reakcji, pod zmniejszonym ciśnieniem, albo też azeotropowo z rozpuszczalnikiem w przypadku prowadzenia reakcji w roztworze. Polikondensację prowadzi się, wychodząc z równomolowych ilości sumy kwasów względnie bezwodników i sumy glikoli, lub przy niewielkim nadmiarze molowym jednej z tych grup składników, do osiągnięcia stopnia polikondensacji od 4 do 11. W czasie polikondensacji zachodzi w większym lub mniejszym stopniu izomeryzacja pochodnych maleinowych „cis” na fumarowe „trans”.

Przy otrzymywaniu poliestrów nienasyconych oprócz kwasów lub bezwodników zdolnych do kopolimeryzacji, jak na przykład bezwodnik maleinowy, stosuje się niezdolne do kopolimeryzacji kwasy lub bezwodniki, jak ftalowy, izoftalowy, czterochloroftalowy, endometylenoczworowodoroftalowy, adypinowy i inne, modyfikujące własności żywicy w pożądanym kierunku, jak: zmiany własności mechanicznych, odporności termicz-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest mgr inż. Piotr Penczek.

nej, elastyczności, własności optycznych, nadanie własności samogasnących.

Zdolne do kopolimeryzacji związki zawierające wiązania podwójne rozkładają się w poszczególnych łańcuchach poliestru w sposób przypadkowy; otrzymany w ten sposób poliestr składa się przeto częściowo z łańcuchów zawierających wyłącznie składniki nie kopolimeryzujące, a częściowo z łańcuchów o znacznej zawartości składników kopolimeryzujących, „nie rozsuniętych” resztami kwasów modyfikujących. Obecność łańcuchów nie kopolimeryzujących w poliestrze pogarsza jego własności mechaniczne, odporność cieplną i chemiczną. Jednocześnie wiązania nienasycone w łańcuchach o wysokiej zawartości składnika kopolimeryzującego pozostają po utwardzeniu częściowo nieskopolimeryzowane na skutek przeszkód przestrzennych wynikających ze znacznego zagęszczenia podwójnych wiązań. Powoduje to trwałe niedotwardzenie żywicy i niecałkowite wykorzystanie cennego bezwodnika maleinowego oraz pogorszenie odporności na starzenie w wyniku obecności wiązań łatwo podatnych na utlenienie.

Znany jest sposób, w którym uzyskuje się pewną poprawę struktury poliestrów przez to, że prowadząc polikondensację w stopie w temperaturze od 160°C do 220°C otrzymuje się najpierw poliestr z kwasu lub bezwodnika modyfikującego i glikolu, a następnie dodaje się bezwodnik maleinowy lub inny bezwodnik względnie kwas zdolny do kopolimeryzacji i odpowiednią ilość glikolu i kontynuuje się polikondensację w tych samych warunkach do osiągnięcia założonego stopnia polikondensacji. Ten sposób stosuje się zwłaszcza przy otrzymywaniu poliestrów z bezwodnika maleinowego, glikolu i kwasu lub bezwodnika modyfikującego o małej szybkości estryfikacji.

Skuteczność opisanego sposobu otrzymywania poliestru o bardziej regularnej budowie jest zmniejszona, ponieważ równoległe z estryfikacją prowadząca do wzrostu łańcuchów poliestru i zmniejszenia ich estrami kwasu maleinowego, lub po izomeryzacji — fumarowego, zachodzi rozrywanie się łańcuchów poliestru i łączenie się części tych łańcuchów poliestru między sobą, jak również z niezwiązanym jeszcze kwasem, bezwodnikiem lub glikolem. Proces ten prowadzi po odpowiednio długim czasie do przypadkowego w znacznym stopniu rozłożenia składników w łańcuchach poliestru. Regularność budowy jest tu wprawdzie większa niż przy metodzie jednostopniowej, co znajduje odbicie w polepszeniu własności, nie jest jednak tak wysoka,

jak można byłoby oczekiwać przy braku równoległych reakcji ubocznych.

Ponadto, w obydwóch opisanych znanych metodach otrzymywania nienasyconych poliestrów podczas estryfikacji prowadzonej w wysokiej temperaturze wynoszącej najczęściej około 180°C, glikole przylaczają się do podwójnych wiązań maleinowych, co powoduje powstawanie rozgałęzień i zmniejszenie stopnia nienasycenia.

Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych według wynalazku, pozwala na uzyskanie łańcuchów nienasyconego poliestru o wysokiej regularności rozmieszczenia kopolimeryzujących wiązań podwójnych. Osiąga się to, otrzymując najpierw ze składników nie kopolimeryzujących, ewentualnie z dodatkiem składników kopolimeryzujących (w celu zwiększenia stopnia nienasycenia poliestru) w ilości do 1 mola na 1 mol kwasu względnie bezwodnika nie kopolimeryzującego, w temperaturze od 160°C do 220°C poliestr o łańcuchach zakończonych grupami wodorotlenowymi, a następnie obniżając temperaturę reakcji poniżej 140°C i dodając bezwodnik maleinowy w ilości od 0,8 do 1,0 mola bezwodnika na 1 mol grup OH w poliestrze. Poniżej 140°C bezwodnik maleinowy reaguje szybko z grupami wodorotlenowymi tworząc kwaśne estry, natomiast reakcja grup karboksylowych i reakcja rozrywania łańcuchów poliestru praktycznie w tych warunkach nie zachodzi. Zamiast bezwodnika maleinowego można zastosować inny bezwodnik kwasowy zdolny do kopolimeryzacji, na przykład bezwodnik cytrakonowy.

Wytwarzając nienasycone poliestry sposobem według wynalazku, otrzymuje się produkty liniowe lub rozgałęzione, w których na końcach wszystkich łańcuchów znajdują się kwaśne estry maleinowe. W zależności od użytych kwasów modyfikujących otrzymuje się żywice sztywne lub elastyczne.

Dzięki większej regularności budowy w porównaniu z poliestrami otrzymywanymi według znanych dotychczas sposobów, żywice otrzymane sposobem według wynalazku mają pożądane własności mechaniczne przy mniejszej zawartości kopolimeryzujących wiązań podwójnych, a więc przy mniejszym zużyciu bezwodnika maleinowego. Przy wytwarzaniu ftalowych żywic poliestrowych ma to znaczenie ekonomiczne ze względu na niższą cenę bezwodnika ftalowego w porównaniu z maleinowym, natomiast przy wytwarzaniu żywic samogasnących można dzięki temu wprowadzić do żywicy większą ilość chloru z bezwodnikiem modyfikującym.

Otrzymywane sposobem według wynalazku elastyczne żywice poliestrowe odznaczają się wysokim wydłużeniem przy zerwaniu i dobrą mrozoodpornością, przy czym wytrzymałość na rozciąganie nie jest mniejsza w porównaniu z żywicami otrzymywanymi znanymi sposobami. Dzięki łagodniejszym warunkom reakcji bezwodnik maleinowy nie zużywa się na reakcje uboczne, jak przyłączenie glikolu do podwójnego wiązania.

Przykład I. W kolbie kulistej zaopatrzonej w termometr, mieszadło, doprowadzenie gazu obojętnego i chłodnicę Liebiga ogrzewa się 2,8 kg bezwodnika ftalowego i 1,8 kg glikolu propylenowego najpierw w ciągu 2 godzin w temperaturze 160°C, a następnie w temperaturze 190°C–200°C do osiągnięcia liczby kwasowej poniżej 6. W czasie ogrzewania zawartość kolby miesza się, przepuszczając jednocześnie słaby prąd gazu obojętnego i oddestylowując wydzielającą się wodę. Po osiągnięciu liczby kwasowej poniżej 6 oznacza się liczbę hydroksylową, która wynosi w tym przypadku około 70, obniża się temperaturę do 130°C i dodaje się bezwodnik maleinowy zawierający nie więcej niż 1% kwasu maleinowego, oraz 0,2 g hydrochinonu. Ilość bezwodnika maleinowego oblicza się na podstawie liczby hydroksylowej, przy czym na 1 mol grup hydroksylowych stosuje się 0,95 mola bezwodnika maleinowego. Poliester i bezwodnik maleinowy ogrzewa się w temperaturze 130°C przy ciągłym mieszaniu i przepuszczeniu gazu obojętnego do uzyskania stałej liczby kwasowej. Otrzymany poliester rozpuszcza się w temperaturze 90°C w takiej ilości styrenu, aby zawartość styrenu w gotowej żywicy wynosiła 38%. Do styrenu dodaje się uprzednio 0,005% hydrochinonu. Żywica utwardza się na zimno lub na gorąco za pomocą zwykłych utwardzaczy, ewentualnie z dodatkiem aktywatorów i nadaje się do wyrobu tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym, do odlewów, szpachlówek i klejów, a po odpowiedniej modyfikacji również do celów lakierniczych.

Przykład II. W warunkach opisanych w przykładzie I przeprowadza się poliestryfikację 2,6 kg kwasu adypinowego i 1,8 kg glikolu propylenowego do uzyskania liczby kwasowej poliestru poniżej 6. Następnie oznacza się liczbę hydroksylową, która wynosi w tym przypadku około 60, obniża się temperaturę do 120°C i dodaje się bezwodnik maleinowy zawierający nie więcej niż 1% kwasu maleinowego oraz 0,2 g hydrochinonu. Ilość bezwodnika oblicza się ana-

logicznie jak w przykładzie I. Poliester i bezwodnik maleinowy ogrzewa się w temperaturze 120°C przy ciągłym mieszaniu i przepuszczaniu gazu obojętnego do uzyskania stałej liczby kwasowej. Otrzymany poliester rozpuszcza się w takiej ilości styrenu, aby zawartość styrenu w gotowej żywicy wynosiła 33%. Do styrenu dodaje się uprzednio 0,005% hydrochinonu. Żywica utwardza się na zimno przez dodanie zwykłych utwardzaczy z dodatkiem aktywatora i nadaje się do odlewania i do uelastyczniania innych typów żywic.

Przykład III. W warunkach podanych w przykładzie I ogrzewa się w temperaturze 185°C 3,7 kg bezwodnika ftalowego, 0,5 kg bezwodnika maleinowego i 2,8 kg glikolu propylenowego z dodatkiem 0,2 g hydrochinonu do uzyskania liczby kwasowej poliestru poniżej 5. Następnie oznacza się liczbę hydroksylową, która w tym przypadku wynosi około 85, obniża się temperaturę do 125°C i dodaje się bezwodnik maleinowy w ilości 1,75 g na jednostkę liczby hydroksylowej i na 1 kilogram poliestru. Poliester i bezwodnik maleinowy ogrzewa się w temperaturze 125°C przy ciągłym mieszaniu i przepuszczaniu gazu obojętnego do uzyskania stałej liczby kwasowej, co trwa około 2 godzin. Otrzymany poliester rozpuszcza się w takiej ilości styrenu stabilizowanego 0,005% hydrochinonu, aby zawartość styrenu w gotowej żywicy wynosiła 38%. Żywica utwardza się na zimno lub na gorąco przez dodanie odpowiednich utwardzaczy i aktywatorów i nadaje się do wyrobu tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym, do odlewów, szpachlówek i klejów, a po dodaniu parafiny i styrenu (do zawartości 43%) — do celów lakierniczych.

Przykład IV. W warunkach podanych w przykładzie I ogrzewa się w temperaturze 200°C 4,97 kg kwasu adypinowego i 3,91 kg glikolu dwuetylenowego do uzyskania liczby kwasowej poliestru poniżej 2; proces można przyspieszyć przez zastosowanie próżni. Następnie obniża się temperaturę do 120°C, oznacza się liczbę hydroksylową, która wynosi w tym przypadku około 20, i dodaje się bezwodnik maleinowy w ilości 1,75 g na jednostkę liczby hydroksylowej i na 1 kilogram poliestru, oraz 0,01 g hydrochinonu. Poliester i bezwodnik maleinowy ogrzewa się w temperaturze 120°C przy ciągłym mieszaniu i przepuszczaniu gazu obojętnego, co trwa około 2 godzin. Otrzymany poliester rozpuszcza się w takiej ilości styrenu stabilizowanego 0,05% hydrochinonu, żeby zawartość

styrenu w gotowej żywicy wynosiła 25%. Otrzymana żywica utwardza się na zimno po dodaniu wodoronadtlenku cykloheksanonu lub metyloetyloketonu i aktywatora kobaltowego, dając elastyczny odlew o niskiej temperaturze kruchości; i nadaje się do uelastyczniania sztywnych żywic poliestrowych i do otrzymywania odlewów do celów elektroizolacyjnych i innych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych przez polikondensację glikolu lub innych alkoholi wielowodorotlenowych lub ich mieszaniny, z nasyconym lub nienasyconym niezdolnym do kopolimeryzacji kwasem lub bezwodnikiem modyfikującym a następnie bezwodnikiem zdolnym do kopolimeryzacji i przez rozpuszczenie otrzymanego nienasyconego poliestru w monomerze winylowym, allilowym lub akrylowym, znamienny tym, że najpierw otrzymuje się liniowy lub rozgałęziony poliestr zakończony grupami

wodorotlenowymi z glikolu, lub innych alkoholi wielowodorotlenowych lub z ich mieszanin i z bezwodnika lub kwasu modyfikującego niezdolnego do kopolimeryzacji, ewentualnie z dodatkiem kwasu lub bezwodnika zdolnego do kopolimeryzacji, a następnie przeprowadza się reakcję bezwodnika zdolnego do kopolimeryzacji, zwłaszcza bezwodnika maleinowego, z otrzymanym poliestrem w temperaturze poniżej 140°C, w której praktycznie nie zachodzi reakcja grup karboksylowych z grupami wodorotlenowymi, lecz tylko reakcja powstawania kwaśnych estrów z bezwodnika i poliestru zakończonych grupami —OH.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w reakcji bezwodnika kwasowego zdolnego do kopolimeryzacji z poliestrem zakończonym grupami wodorotlenowymi stosuje się od 0,8 do 1,0 mola bezwodnika na 1 mol grup wodorotlenowych poliestru.

Instytut Tworzyw Sztucznych