

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442824 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442824**(22) Data zgłoszenia: **2022.11.15**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.05.20 BUP 21/2024**

(51) MKP:

C08L 67/06 (2006.01)**C08G 63/91** (2006.01)**C08F 299/04** (2006.01)**C08K 5/56** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

UNIwersytet**Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, PL**

(72) Twórca(-y):

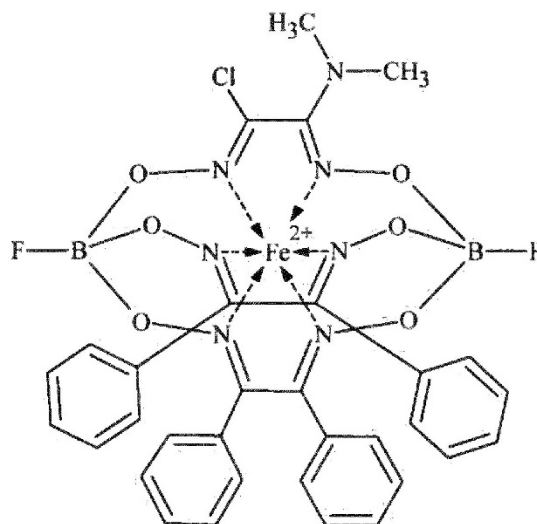
BARBARA GAWDZIK, Lublin, PL**PRZEMYSŁAW PĄCZKOWSKI, Lublin, PL**

(54) Tytuł:

Sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych, takich jak, maleinowo-ftalowo-propylenowe żywice poliestrowe, żywice tereftalowe otrzymywane z recyklatu PET, nienasycone żywice maleinowo-izoftalowe, znajdujących zastosowanie do produkcji przedmiotów codziennego użytku, urządzeń, konstrukcji, kompozytów czy opakowań z tworzyw sztucznych. Sposób polega na tym, że jako przyspieszacz stosuje się klatrochelat żelaza (II) przedstawiony wzorem 1, rozpuszczony w polarnych niearomatycznych rozpuszczalnikach organicznych, w układzie z promotorem jakim jest N,N-dimetylo-p-toluidyna i nadtlakiem 2-butanonu jako inicjatorem, dzięki czemu reakcja przebiega w stosunkowo krótkim czasie i niewysokiej temperaturze.



wzór 1

Sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych, takich jak, maleinowo-ftalowo-propylenowe żywice poliestrowe, żywice tereftalowe otrzymywane z recyklatu PET, nienasycone żywice maleinowo-izoftalowe, znajdujących zastosowanie do produkcji przedmiotów codziennego użytku, urządzeń, konstrukcji, kompozytów czy opakowań z tworzyw sztucznych.

Znane sposoby utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych polegają na dodaniu do żywicy inicjatora polimeryzacji rodnikowej i przyspieszacza, a niekiedy także promotora polimeryzacji. Przyspieszaczami są substancje, dzięki którym można regulować szybkość procesu polimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych, zwłaszcza gdy żelowanie wobec nadtlenczków organicznych, stosowanych jako inicjatory, zachodzi zbyt wolno. Ogólnie dostępne i najczęściej stosowane przyspieszacze to małowartościowe związki jak 2-etyloheksanian kobaltu (II) lub naftenian kobaltu (II). Jednakże, obecne wytyczne REACH Europejskiej Chemicznej Agencji Regulacyjnej, wymagają zmniejszenia ilości lub wyeliminowania kobaltu, ze względu na jego toksyczność. Istnieje zatem zapotrzebowanie na przyspieszacze wolne od kobaltu.

Znane są z opisów patentowych EP 2652025 i PL 2688947 układy przyspieszaczy, w których zamiast kobaltu stosuje się związki innych metali przejściowych, takich jak, mangan, miedź, żelazo czy tytan. Jednakże, wolne od kobaltu przyspieszacze, nie wykazują dostatecznie efektywnego działania. Lepsze działanie utwardzające przedstawiono w opisie patentowym PL 2688947, w którym to zaproponowano użycie układów przyspieszaczy złożonych z dwóch związków metali przejściowych, przy czym jednym z nich musiał być kobalt (II), a drugim np. Mn i Cu.

W przypadku innych znanych przyspieszaczy używanych w reakcjach utwardzania żywic, wymieniane są sole żelaza Fe(II), których wadą jest łatwość utleniania do nieaktywnego Fe(III) oraz fakt, iż nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, przez co nie mogą być równomiernie wymieszane z żywicą.

Celem wynalazku było więc opracowanie sposobu utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych z użyciem nietoksycznego przyspieszacza, charakteryzującego się jednocześnie dużą odpornością na utlenianie, dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych, a także powodującego usieciowanie żywicy w dużym stopniu i stosunkowo krótkim czasie.

Nieoczekiwanie okazało się, że w takiej roli przyspieszacza, użytego w postaci roztworu w polarnych niearomatycznych rozpuszczalnikach organicznych, w odpowiedniej ilości w stosunku do reagentów, sprawdza się klatrochelate żelaza (II) przedstawiony wzorem 1.

Klatrochelaty są związkami zawierającymi jon metalu zamknięty w trójwymiarowej klatce makrobicyklicznych atomów ligandu. Wewnątrz tej klatki metal posiada unikalne właściwości i jest w dużym stopniu odizolowany od czynników środowiskowych. Takie kompleksy nadają się jako modele najważniejszych układów biologicznych, transportu błonowego, nośników elektronów, katalizatorów procesów fotochemicznych i redoks, receptorów kationowych i anionowych, co opisano w monografii *Clathrochelates. Synthesis, Structure and Properties*, Voloshin Ya.Z., Kostromina N.A., Kraemer R, Elsevier Science, 2002.

Klatrochelate żelaza (II) jest nowym związkiem, zsyntezowanym w Instytucie Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie i po raz pierwszy użytym do modyfikacji właściwości mechanicznych, termicznych i odporności chemicznej żywic epoksydowych, co opisano w artykule „Influence of cellulose particles on chemical resistance, mechanical and thermal properties of epoxy composites” N.V. Sigareva, V.A. Barbash, O.V. Yashchenko, S.V. Shulga, D. L. Starokadomsky, B.M. Gorolev w *Biophysical Bulletin*, 2020, 43, 57.

Związek ten nie był użyty w reakcjach polimeryzacji w charakterze przyspieszacza.

Istotą wynalazku jest sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych takich jak, maleinowo-ftalowo-propylenowe żywice poliestrowe, żywice tereftalowe otrzymywane z recyklatu PET, nienasycone żywice maleinowo-izoftalowe, z udziałem przyspieszacza reakcji, promotora jakim jest N,N-dimetylo-p-

toluidyna i nadtlakiem 2-butanonu jako inicjatora charakteryzujacy si tym, ze jako przyspieszacz stosuje si klatrochelat zelaza (II) przedstawiony wzorem 1, rozpuszczony w polarnych niearomatycznych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak np., dichlorometan czy chloroform, czy N,N-dimetyloformamid, przy czym roztwor klatrochelatu zelaza (II), korzystnie w dichlorometanie, stosuje si w zakresie stzen procentowych od 1 do 10, korzystnie 2% i w ilosci od 0,005 do 0,05 % wagowych w stosunku do masy uzytej zywicy, korzystnie 0,01 %, zas N,N-dimetylo-p-toluidyna, dodawana jest w ilosciach od 0,05 do 0,18g na 100g zywicy, korzystnie 0,10 g, a nadtlak 2-butanonu dodawany jest w ilosci od 0,9 do 1,1% wagowych w stosunku do masy zywicy, korzystnie 1,1%, przy czym reakcje sieciowania prowadzi si najpierw w temperaturze pokojowej albo podniesionej do 55°C przez 2 godziny pod prznia, a nastepnie przez 18 godzin, podnoszac temperature stopniowo i lagodnie do 65°C, az do calkowitego przereagowania substratow.

Specyficzna budowa klatrochelatu, związku zawierajacego jon metalu zamknity w trójwymiarowej klatce makrobicyklicznych atomow ligandu, dzieki czemu metal posiada unikalne wlasciwosci i jest w duzym stopniu odizolowany od czynnikow srodowiskowych, odpowiada za rownomierne tworzenie reaktywnych rodnikow zarowno z czasteczek poliestru nienasyconego jak i monomeru sieciujacego, co w konsekwencji prowadzi do przyspieszenia procesu sieciowania zywicy.

Wynalazek rozwiazuje problem techniczny w postaci opracowania nowego sposobu utwardzania nienasyconych zywie poliestrowych, bez stosowania toksycznych związkw kobaltu (II) w roli przyspieszacza reakcji, a sam proces przebiega w stosunkowo krótkim czasie i niewysokiej temperaturze.

Wynalazek przedstawiono w nastepujacych przykladach wykonania.

Przyklad 1.

Do 100 g maleinowo-ftalowo-propylenowej zywicy poliestrowej zawierajacej 40% wagowych styrenu, dodano 0,005 g klatrochelatu zelaza w 5 ml dichlorometanu (1 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia zywicy. Nastepnie dodano 1,1 g nadtlaku 2-butanonu, dokladnie wymieszano i dodano 0,09g N,N-dimetylo-p-toluidyny. Zelowanie zabarwionej zywicy nastapilo po 24 godzinach. Utwardzanie prowadzono przez 2 godziny w temperaturze pokojowej pod

próżnią, po czym reagenty podgrzano do temp. 55°C i dalej prowadzono utwardzanie w ciągu 18 godzin, podnosząc temperaturę stopniowo i łagodnie do 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 78 według Shore'a D.

Przykład 2.

Do 100 g maleinowo-ftalowo-propylenowej żywicy zawierającej 40 % wagowych styrenu, dodano 0,005 g klatrochelatu żelaza w 5 ml dichlorometanu (1 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 1,1 g nadtlenku 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,18 g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie nastąpiło po 6 godzinach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze 55°C pod próżnią, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 81 według Shore'a D.

Przykład 3.

Do 100 g maleinowo-ftalowo-propylenowej żywicy zawierającej 40 % wagowych styrenu, dodano 0,010 g klatrochelatu żelaza w 5 ml dichlorometanu (2 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 1,1 g nadtlenku 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,10 g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie żywicy nastąpiło po 40 minutach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze 55°C pod próżnią, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 82 według Shore'a D.

Przykład 4.

Do 100 g maleinowo-ftalowo-propylenowej żywicy zawierającej 40% wagowych styrenu, dodano 0,050g klatrochelatu żelaza w 5 ml dichlorometanu (10 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 0,9g nadtlenku 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,05g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie żywicy nastąpiło po 15 minutach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 86 według Shore'a D.

Przykład 5.

Do 100g żywicy tereftalowej otrzymywane z recyklatu PET, dodano 0,010g klatrochelatu żelaza rozpuszczonego w 5 ml chloroformu (10 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 1,1g nadtlenu 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,10g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie żywicy nastąpiło po 55 minutach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 85 według Shore'a D.

Przykład 6.

Do 100g żywicy tereftalowej otrzymywane z recyklatu PET, dodano 0,040g klatrochelatu żelaza rozpuszczonego w 5 ml chloroformu (8 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 0,9g nadtlenu 2-butanonu, dokładnie wymieszano i dodano 0,05g *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny. Żelowanie żywicy nastąpiło po 25 minutach. Utwardzanie prowadzono dalej przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przez 18 godzin, podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 84 według Shore'a D.

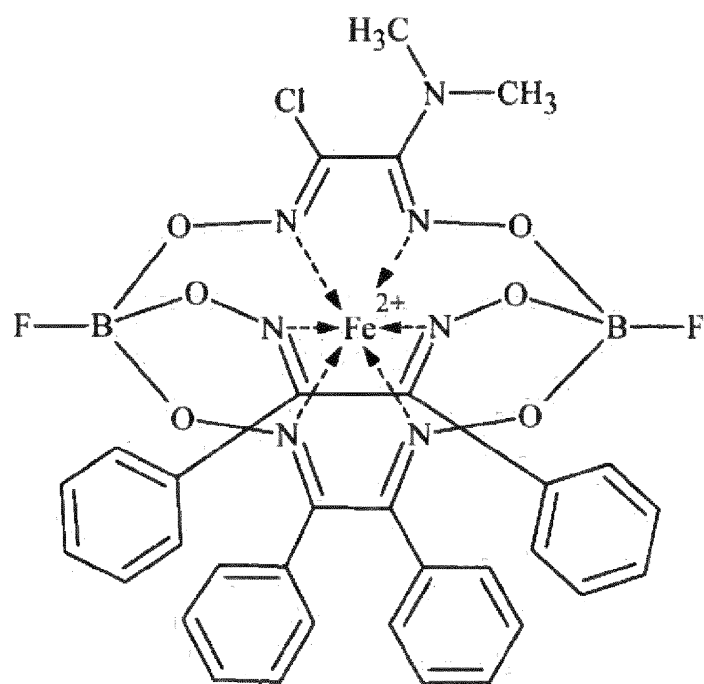
Przykład 7.

Do 100 g nienasyconej żywicy maleinowo-izoftalowej, dodano 0,020g klatrochelatu żelaza rozpuszczonego w 5 ml *N,N*-dimetyloformamidu (4 mg/ml) i mieszano do uzyskania jednorodnego czerwonego zabarwienia żywicy. Następnie dodano 1,0g nadtlenu 2-butanonu i dokładnie wymieszano. Żelowanie żywicy nastąpiło po 2 godzinach. Dalej prowadzono utwardzanie przez 2 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przez 18 godzin podwyższając łagodnie i stopniowo temperaturę do wartości 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

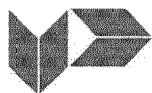
Otrzymano utwardzoną żywicę o twardości 80 według Shore'a D.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych takich jak, maleinowo-ftalowo-propylenowe żywice poliestrowe, żywice tereftalowe otrzymywane z recyklatu PET, nienasycone żywice maleinowo-izoftalowe, z udziałem przyspieszacza reakcji, promotora jakim jest N,N-dimetylo-p-toluidyna i nadtlakiem 2-butanonu jako inicjatora znamieny tym, że jako przyspieszcz stosuje się klatrochelat żelaza (II) przedstawiony wzorem 1, rozpuszczony w polarnych niearomatycznych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak np., dichlorometan czy chloroform, czy N,N-dimetyloformamid, przy czym roztwór klatrochelatu żelaza (II), stosuje się w zakresie stężeń procentowych od 1 do 10, w ilości od 0,005 do 0,05 % wagowych w stosunku do masy użytej żywicy, zaś N,N-dimetylo-p-toluidyna, dodawana jest w ilościach od 0,05 do 0,18g na 100g żywicy, a nadtlak 2-butanonu dodawany jest w ilości od 0,9 do 1,1% wagowych w stosunku do masy żywicy, przy czym reakcję sieciowania prowadzi się najpierw w temperaturze pokojowej albo podniesionej do 55°C, przez 2 godziny pod próżnią, a następnie przez 18 godzin, podnosząc temperaturę stopniowo i łagodnie maksymalnie do 65°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.
2. Sposób według zastrz. 1 znamieny tym, że najkorzystniej, jako rozpuszczalnik klatrochelatu żelaza (II), stosuje się dichlorometan.
3. Sposób według zastrz. 1 znamieny tym, że roztwór klatrochelatu żelaza (II), stosowany jest najkorzystniej w stężeniu procentowym 2% i w ilości 0,01 % w stosunku do masy żywicy.
4. Sposób według zastrz. 1 znamieny tym, że N,N-dimetylo-p-toluidyna, dodawana jest najkorzystniej w ilości 0,10g na 100g żywicy.
5. Sposób według zastrz. 1 znamieny tym, że nadtlak 2-butanonu dodawany jest najkorzystniej w ilości 1,1% w stosunku do masy żywicy.



wzór 1



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.442824

Klasyfikacja zgłoszenia: C08L 67/06, C08G 63/91, C08F 299/04, C08K 5/56		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C08L C08G C08F C08K		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, Internet (Google)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	E. Matušková i inni, „Effect of Accelerators on the Curing of Unsaturated Polyester Resins: Kinetic Model for Room Temperature Curing”, Industrial & Engineering Chemistry Research 2021, 60, 39, 14143-14153,	1-5
A	N. V. Sigareva i inni, Influence of cellulose particles on chemical resistance, mechanical and thermal properties of epoxy composites”, BIOPHYSICA BULLETIN, Iss. 43, 2020, 53-69,	1-5
A	PL/EP2890735 T3 (Akzo Nobel Chemicals International B.V., Arnhem, NL) 28-04-2017, zastrzeżenia patentowe, przykłady realizacji	1-5
A	PL/EP2038338 T3 (Akzo Nobel Chemicals International B.V., Arnhem, NL) 30-03-2018, zastrzeżenia patentowe	1-5
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a:

Marzena Ulanowska
Ekspert

Data:

03.02.2023

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 15.11.2022r.