



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C08f 21/02
C08g 17/10

Zgłoszono: 15.05.74 (P. 171158)

Pierwszeństwo _____

Int. Cl.² C08F 283/00
C08G 63/52

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1978

CZYTLIWOŚĆ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Henryk Argasiński, Janusz Bołtrukiewicz,
Ryszard Cacha, Władysław Rapicki

Uprawniony z patentu: Gdańskie Zakłady Chemii Gospodarczej
„Pollena”, Gdańsk (Polska)

Sposób kopolimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych ze styrenem

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób kopolimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych ze styrenem.

Dotychczas znany między innymi z książki: Z. Kłosowska-Wońkiewicz, W. Królikowski, P. Penczek „Żywice i Laminaty Poliestrowe”, W.N.T. W-wa 1969, sposób kopolimeryzacji polega na tym, że do styrenowego roztworu nienasyconej żywicy poliestrowej w temperaturze 20—30°C dodaje się aktywator, oraz inicjator polimeryzacji, w wyniku czego następuje sieciowanie przestrzenne i utwardzanie żywicy.

Aktywatorem są aminy trzeciorzędowe, organiczne sole metali o zmiennej wartości, np. kobaltu, manganu, żelaza, molibdenu, wanadu. Anionami tych soli są z reguły kwasy naftenowe, kaprylowy względnie enolowa forma acetyloacetonu.

Inicjatorem polimeryzacji, to jest substancją dającą wolne rodniki, jest zwykle nadtlenek metyloetyloketonu wodoronadtlenek dwucykloheksylu lub nadtlenek benzoilu.

W zależności od doboru układu inicjator-aktywator w niektórych kompozycjach jest on aktywny, zaś w innych kompozycjach może być nieaktywny. I tak np. ferrocen z nadtlenkiem benzoilu jest wysokoaktywnym przyspieszaczem polimeryzacji, natomiast jest nieaktywny w kompozycji z wodoronadtlenkiem metyloetyloketonu i odwrotnie, acetyloacetonian wanadylu jest mało aktywny z nadtlenkiem benzoilu, zaś wysokoaktywny z wo-

2 doronadtlenkiem metyloetyloketonu, nawet w temperaturach od + 5 do + 20°C.

Znane jest również z prospektu: „LUPEROXR Organische Peroxide für die Härtung Ungesättigter Polyestharze”, WALLACE e TIERNAN — CHEMIE GMBH, — zastosowanie jako inicjatora polimeryzacji nadtlenu acetyloacetonu.

Niedogodnością opisanego wyżej sposobu kopolimeryzacji jest występowanie w czasie utwardzania niekorzystnego zjawiska inhibicji tlenowej, której wynikiem jest niedotwardzenie powierzchni, oraz zbyt długi jest czas utwardzania, szczególnie w temperaturach poniżej + 20°C, ponieważ naftenian kobaltu jest stosunkowo mało aktywnym przyspieszaczem polimeryzacji.

Zwiększenie ilości aktywatora i inicjatora polimeryzacji tylko nieznacznie skraca czas utwardzania, wpływając niekorzystnie na mechaniczne i optyczne własności wyrobu, przy czym stosowanie jako aktywatora amin trzeciorzędowych, które są aktywniejsze od naftenianu kobaltu, powoduje pogorszenie własności wyrobów, oraz utrudnia warunki ich przerobu ze względu na ich silną toksyczność, zaś stosowanie aktywniejszego inicjatora nadtlenkowego, np. nadwęglanu dwuizopropylu jest niebezpieczne z uwagi na jego własności wybuchowe w temperaturze pokojowej tj. około 20°C i wymaga przechowywania w chłodzonych pomieszczeniach magazynowych.

Wysokoaktywny przyspieszacz polimeryzacji ja-

kim jest acetyloacetonian wanadylu jest bardzo nie-
trwały w roztworze, a zarazem trudno rozpuszczal-
ny w rozpuszczalnikach organicznych. Nadtlenek
acetyloacetonu jest substancją stałą i zastosowanie
go jako inicjatora w postaci użytkowej wymaga
odpowiednich rozpuszczalników, będących jedno-
cześnie środkami flegmatyzującymi. Dodatkową nie-
dogodnością przy jego stosowaniu jest fakt, iż kry-
stalizuje on częściowo już w temperaturze około
+ 5°C, co znacznie utrudnia stosowanie.

Sposób kopolimeryzacji nienasyconych żywic po-
liestrowych ze styrenem w obecności wodoronad-
tlenków organicznych jako inicjatorów polimery-
zacji, według wynalazku charakteryzuje się tym, że
do mieszaniny styrenowego roztworu nienasyconej
żywicy poliestrowej z wodoronadtlenkiem organicz-
nym, jak wodoronadtlenek metyloetyloketonu, w
temperaturze od + 5 do + 30°C wprowadza się
aktywny przyspieszacz polimeryzacji w ilości od
0,25 do 2% wagowych, w postaci mieszaniny o
składzie: 25% wagowych acetyloacetonu, 25% wa-
gowych nienasyconej żywicy poliestrowej w sty-
renie oraz 50% wagowych styrenowego roztworu
naftenianu kobaltu o zawartości 2% kobaltu, a na-
stępnie całość miesza i pozostawia do żelowania
i utwardzenia, korzystnie w temperaturze 20°C.

Drugi sposób kopolimeryzacji nienasyconych ży-
wic poliestrowych ze styrenem, w obecności przy-
spieszacza kobaltowego, według wynalazku polega
na tym, że do mieszaniny styrenowego roztworu
nienasyconej żywicy poliestrowej z przyspieszaczem
kobaltowym, korzystnie naftenianem kobaltu, w
temperaturze od + 5 do + 30°C wprowadza się
aktywny inicjator polimeryzacji w ilości od 1 do
5% wagowych, w postaci mieszaniny o składzie:
15% wagowych acetyloacetonu, 50% wagowych
ftalanu dwumetylu i do 35% wagowych wodoro-
nadtlenku dwucykloheksyloвого, po czym całość
miesza i pozostawia do żelowania i utwardzenia,
korzystnie w temperaturze 20°C.

Trzeci sposób kopolimeryzacji nienasyconych ży-
wic poliestrowych ze styrenem, w obecności ini-
cjatora polimeryzacji i przyspieszacza kobaltowego,
według wynalazku polega na tym, że do styreno-
wego roztworu nienasyconej żywicy poliestrowej
dodaje się acetyloaceton w ilości do 0,5% wago-
wych, całość miesza, po czym dodaje styrenowy
roztwór naftenianu kobaltu o zawartości 2% ko-
baltu, zaś po wymieszaniu składników wprowadza
się wodoronadtlenek organiczny korzystnie metylo-
etyloketonu o zawartości 10% tlenu aktywnego, ca-
łość pozostawia do żelowania i utwardzenia, po u-
przednim wymieszaniu składników.

Nieoczekiwanie okazało się, czego nie można było
przewidzieć z góry, a co potwierdziły przeprowa-
dzone przez nas badania, że dodatek nawet ma-
łych ilości acetyloacetonu do układu polimeryzu-
jącego powoduje znaczne podwyższenie aktywnoś-
ci układu, przy czym nie wpływa on ujemnie na
trwałość nienasyconej żywicy poliestrowej.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na
możliwości znacznego zmniejszenia ilości dodawa-
nego inicjatora wodoronadtlenkowego oraz naftenia-
nu kobaltu, bez pogorszenia szybkości utwardzania i
własności wyrobu, na możliwości uzyskania lep-

szego stopnia utwardzenia żywicy, na uodpornieniu
polimeryzowanego układu na inhibicję tlenową, co
eliminuje trudności technologiczne obróbki powierz-
chni utwardzonych, nienasyconych żywic poliestro-
wych, oraz na możliwości wprowadzenia dodatku
acetyloacetonu do nienasyconej żywicy poliestrowej
bez ujemnego wpływu na jej trwałość.

Sposób kopolimeryzacji według wynalazku ilu-
strują podane niżej przykłady.

Przykład I. Do 25 g styrenowego roztworu
nienasyconej żywicy poliestrowej dodaje się 0,5 g
wodoronadtlenku metyloetyloketonu o zawartości
10% tlenu aktywnego. W oddzielnym naczyniu
przygotowuje się roztwór 1 g naftenianu kobaltu
o zawartości 2% kobaltu z 0,5 g nienasyconej ży-
wicy poliestrowej. Całość miesza się i dodaje 0,5 g
acetyloacetonu, otrzymując 2 g aktywnego i sta-
bilnego w czasie aktywatora polimeryzacji. 0,5 g
tak uzyskanego aktywatora dodaje się do uprzed-
nio przygotowanej porcji 25 g żywicy, po wymie-
szaniu składników całość utrzymuje się w łaźni
wodnej w temperaturze 20°C aż do żelowania.
Czas żelowania w temperaturze 20°C wynosi 3 mi-
nuty, czas szczytu egzotermicznego 12 minut, naj-
wyższa temperatura szczytu egzotermicznego wy-
nosi 105°C, zaś czas utwardzania około 12 godzin.

Przykład II. Do 1 g wodoronadtlenku dwu-
cykloheksyloвого rozpuszczonego we ftalanie dwu-
metylu, o zawartości 6,5% tlenu aktywnego, doda-
je się 0,125 g acetyloacetonu i otrzymuje stabilny,
aktywny inicjator polimeryzacji, który wprowadza
się do 25 g styrenowego roztworu nienasyconej ży-
wicy poliestrowej z dodatkiem 0,25 g naftenianu
kobaltu o zawartości 2% wagowych kobaltu. Całość
miesza się, umieszcza w łaźni wodnej o tempera-
turze 20°C i pozostawia do żelowania. Czas żelo-
wania w temperaturze 20° wynosi 12 minut, czas
szczytu egzotermicznego 16 minut, temperatura
szczytu egzotermicznego 122°C, zaś czas utwardza-
nia 14 godzin.

Przykład III. Do 25 g styrenowego roztworu
nienasyconej żywicy poliestrowej dodaje się 0,125 g
acetyloacetonu, miesza i dodaje się 0,25 g styre-
nowego roztworu naftenianu kobaltu o zawartości
2% kobaltu. Po wymieszaniu składników dodaje
się 0,5 g wodoronadtlenku metyloetyloketonu o za-
wartości 10% tlenu aktywnego i całość umieszcza
się w łaźni wodnej o temperaturze 20° C do żelo-
wania. Czas żelowania w temperaturze 20° wynosi
3 minuty czas szczytu egzotermicznego 12 minut,
najwyższa temperatura szczytu egzotermicznego wy-
nosi 105°C, zaś czas utwardzania około 12 godzin.

Przykład IV. Postępuje się analogicznie jak
w przykładzie III, przy czym temperatura łaźni
wodnej i składników wynosi + 5°C. Parametry ut-
wardzania przedstawiają się następująco: czas że-
lowania w temperaturze + 5°C wynosi 8 minut,
czas szczytu egzotermicznego 25 minut, tempera-
tura szczytu egzotermicznego 70°C, czas utwardza-
nia 25 godzin.

Przytoczone w przykładach nienasycone żywice
poliestrowe są styrenowym roztworem żywicy ma-
leinowo-ftalowo-propylenowej, otrzymanej w wy-
niku kondensacji bezwodnika maleinowego i fta-

lowego z glikolem propylenowym, a po kondensacji rozpuszczonej w styrenie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób kopolimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych ze styrenem w obecności wodoronadtlenków organicznych jako inicjatorów polimeryzacji, **znamienny tym**, że do mieszaniny styrenowego roztworu nienasyconej żywicy poliestrowej z wodoronadtlenkiem organicznym, jak wodoronadtlenek metyloetyloketonu, w temperaturze od + 5 do + 30°C wprowadza się aktywny przyspieszcz polimeryzacji w ilości od 0,25 do 2% wagowych, w postaci mieszaniny o składzie: 25% wagowych acetyloacetanu, 25% wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej w styrenie, oraz 50% wagowych styrenowego roztworu naftenianu kobaltu o zawartości 2% kobaltu, a następnie całość miesza się i pozostawia do żelowania i utwardzenia, korzystnie w temperaturze + 20°C.

2. Sposób kopolimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych ze styrenem w obecności przyspieszacza kobaltowego, **znamienny tym**, że do miesza-

niny styrenowego roztworu nienasyconej żywicy poliestrowej z przyspieszczem kobaltowym, korzystnie naftenianem kobaltu, w temperaturze od + 5 do + 30°C wprowadza się aktywny inicjator polimeryzacji w ilości od 1 do 5% wagowych, w postaci mieszaniny o składzie: 15% wagowych acetyloacetanu, 50% wagowych ftalanu dwumetylu i do 35% wagowych wodoronadtlenku dwucykloheksylowego, po czym całość miesza się i pozostawia do żelowania i utwardzenia, korzystnie w temperaturze + 20°C.

3. Sposób kopolimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych ze styrenem, w obecności inicjatora polimeryzacji i przyspieszacza kobaltowego, **znamienny tym**, że do styrenowego roztworu nienasyconej żywicy poliestrowej dodaje się acetyloacetan w ilości do 0,5% wagowych, całość miesza, po czym dodaje styrenowy roztwór naftenianu kobaltu o zawartości 2% kobaltu, zaś po wymieszaniu składników wprowadza się wodoronadtlenek organiczny, korzystnie metyloetyloketonu o zawartości 10% tlenu aktywnego, całość pozostawia do żelowania i utwardzenia, po uprzednim wymieszaniu składników.