

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63 587

Patent dodatkowy
do patentu

48057

Zgłoszono:

02.VIII.1967 (P 122 017)

Pierwszeństwo:

Opublikowano:

10.VIII.1971

Kl. 39 b⁵, 17/12

MKP C 08 g, 17/12

CZYTELNIA

UWAGA Patentowca
Polskiej Republiki

Współtwórcy wynalazku: Piotr Penczek, Agata Nazieźbło

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych przez wytworzenie liniowego lub rozgałęzionego poliestru z alkoholi wielowodorotlenowych i z bezwodnika lub kwasu niezdolnego do kopolimeryzacji i następnie przeprowadzenie reakcji otrzymanego poliestru z bezwodnikiem zdolnym do kopolimeryzacji według patentu nr 48057. Otrzymywane sposobem według wynalazku nienasycone żywice poliestrowe stosuje się jako spoiwa do laminatów, lakierów, jako żywice lane oraz w wypadku poliestrów elastycznych — do uelastyczniania sztywnych po utwardzeniu żywic poliestrowych a także — do uelastyczniania żywic epoksydowych, przy czym w tym ostatnim wypadku można je stosować bez nienasyconego środka sieciującego.

Według patentu nr 48057 nienasycone żywice poliestrowe otrzymuje się przez polikondensację glikolu lub innych alkoholi wielowodorotlenowych albo ich mieszanin z nasyconym lub nienasyconym niezdolnym do kopolimeryzacji kwasem lub bezwodnikiem kwasowym, a następnie przez reakcję z bezwodnikiem kwasowym zdolnym do kopolimeryzacji i rozpuszczenie otrzymanego nienasyconego poliestru w monomerze winylowym, alilowym lub akrylowym w ten sposób, że najpierw otrzymuje się liniowy lub rozgałęziony poliestr zakończony grupami wodorotlenowymi, a następnie przeprowadza się reakcję bezwodnika zdolnego do kopolimeryzacji, zwłaszcza bezwodnika maleinowego, z

2

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 kwasowego i poliestru zakończonego grupami wodorotlenowymi. Stosuje się przy tym 0,8—1,0 mola bezwodnika kwasowego na 1 mol grup wodorotlenowych poliestru. Przy zbliżonym stosunku obu wyjściowych składników, który jest konieczny dla uzyskania odpowiedniego stopnia nienasycenia i jednorodności poliestru, stężenie obu reagujących substancji: bezwodnika kwasowego i poliestru zakończonego grupami wodorotlenowymi w końcowym etapie jest coraz mniejsze, wskutek czego czas reakcji potrzebny do praktycznie całkowitego związania bezwodnika kwasowego jest bardzo długi.

Stwierdzono, że czas reakcji bezwodnika kwasowego z poliestrem z końcowymi grupami wodorotlenowymi można w znacznym stopniu skrócić przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej aminy trzeciorzędowej lub drugorzędowej w ilości 0,05—2,0 części wagowych na 100 części wagowych poliestru. Jednocześnie poprawia się stopień przebiegu reakcji bezwodnika i zmniejsza się do minimum ilość niezwiązanego bezwodnika pozostającego w nienasyconym poliestrze. Jako aminy trzeciorzędowe stosuje się zwłaszcza trójetiloaminę, N-alkilomorfolinę, dwumetyloaminometylofenol, tris(dwumetyloaminometylo)fenol, N,N-dwumetylo-

benzyloaminę lub 2,2-bis(4-hydroksy-3,5-dwumetyloaminometylo-fenyl)propan. Można również stosować inne aminy trzeciorzędowe. Jako aminy drugorzędowe stosuje się zwłaszcza piperydynę i morfolinę.

Zastosowanie sposobu według wynalazku wpływa korzystnie na własności utwardzonej żywicy poliestrowej i na trwałość nienasyconego poliestru przy przechowywaniu. Niewielka ilość dodanej aminy nie wywiera ujemnego wpływu na własności żywicy i praktycznie nie powoduje zmiany reaktywności przy utwardzaniu. Jeżeli natomiast stosuje się otrzymany sposobem według wynalazku nienasycony poliestr z końcowymi grupami karboksylowymi do uelastyczniania żywic epoksydowych, dodaną aminę, która jest przyspieszczaczem utwardzania żywic epoksydowych za pomocą bezwodników kwasowych i związków zawierających grupy karboksylowe, trzeba uwzględnić w recepturze kompozycji epoksydowej, zmniejszając odpowiednio ilość dodawanego zazwyczaj do kompozycji aminowego przyspieszacza utwardzania.

Przy otrzymywaniu nienasyconych poliestrów sposobem według wynalazku przy użyciu bezwodnika maleinowego, zwłaszcza w obecności amin drugorzędowych z atomem azotu w pierścieniu, przebiega równocześnie izomeryzacja cis-trans podwójnych wiązań maleinowych na końcach cząsteczek na wiązania fumarowe, co również wpływa korzystnie na własności żywic utwardzonych przez kopolimeryzację rodnikową ze środowiskiem sieciującym.

Aminę korzystnie jest wprowadzać do mieszaniny reakcyjnej po pewnym czasie od chwili rozpoczęcia ogrzewania poliestru z nienasyconym bezwodnikiem kwasowym, gdyż w ten sposób unika się zbyt gwałtownej reakcji w pierwszym okresie. Aby nie dopuścić do zbyt dużych miejscowych stężeń aminy, które powodowałyby ciemnienie produktu, można wprowadzać aminę w postaci roztworu w lotnym rozpuszczalniku, który odparowuje w toku procesu.

Przykład I. Nasycony poliestr adypinowo-dwuetylenowy o liczbie hydroksylowej 30 i liczbie kwasowej 1,5 w ilości 300 kg ogrzewa się do temperatury 100°C i dodaje się 16,2 kg bezwodnika maleinowego. Po godzinie ogrzewania w 100°C dodaje się stopniowo przy ciągłym mieszaniu 0,9 kg 2,4,6-tris-(dwumetyloaminometylo)fenolu w postaci 30%-owego roztworu w dwuchloroetan. Następnie podnosi się temperaturę do 135°C i prowadzi się ogrzewanie w tej temperaturze do uzyskania licz-

by kwasowej około 27,3, która nie zmienia się praktycznie przy dalszym ogrzewaniu. Ogrzewanie w 135°C trwa poniżej 6 godzin.

Otrzymany produkt stosuje się bez dodatku styrenu do uelastyczniania utwardzanych na gorąco żywic epoksydowych lub w postaci roztworu w styrenie do otrzymywania elastycznych odlewów o niskiej temperaturze kruchości i do uelastyczniania sztywnych żywic poliestrowych do wyrobu laminatów z włóknem szklanym.

Przykład II. Nasycony poliestr ftalowo-1,2-propylenowy o liczbie hydroksylowej 42 i liczbie kwasowej 4 w ilości 250 kg ogrzewa się do temperatury 100°C i dodaje się 21,9 kg bezwodnika maleinowego. Po 30 minutach ogrzewania w 100°C wkrapla się przy ciągłym mieszaniu 1,3 kg piperydyny w postaci 50%-owego roztworu w toluenie. Następnie podnosi się temperaturę do 130°C i prowadzi się ogrzewanie w tej temperaturze w ciągu 8 godzin do uzyskania liczby kwasowej około 42,6 nie zmieniającej się praktycznie przy dalszym ogrzewaniu.

Otrzymany produkt stosuje się w postaci roztworu w styrenie do otrzymywania laminatów poliestrowo-szklanych, najlepiej w postaci mieszaniny ze zwykłą żywicą poliestrową do laminowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych przez wytworzenie liniowego lub rozgałęzionego poliestru z alkoholi wielowodorotlenowych i z bezwodnika lub kwasu niezdolnego do kopolimeryzacji i następnie przeprowadzenie reakcji otrzymywanego poliestru z bezwodnikiem zdolnym do kopolimeryzacji według patentu nr 48057, **znamienny tym**, że ogrzewanie poliestru zakończonego grupami wodorotlenowymi z bezwodnikiem kwasowym zdolnym do kopolimeryzacji, a zwłaszcza z bezwodnikiem maleinowym, prowadzi się w obecności aminy trzeciorzędowej lub drugorzędowej dodanej w ilości 0,05–2,0 części wagowych na 100 części wagowych poliestru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aminę trzeciorzędową stosuje się trójetyloaminę, N-alkilomorfolinę, dwumetyloaminometylofenol, tris(dwumetyloaminometylo)fenol, N,N-dwumetylobenzyloaminę lub 2,2-bis (4-hydroksy-3,5-dwumetyloaminometylo-fenyl)propan.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aminę drugorzędową stosuje się piperydynę lub morfolinę.