

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

70545

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.01.1971 (P. 145443)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.06.1974

Kl. 39b⁴, 1/60

MKP C08f 1/60

Twórca wynalazku: Zofia Kłosowska-Wołkowicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania inicjatora polimeryzacji

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania inicjatora służącego do polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów organicznych w bloku lub rozpuszczalniku.

Polimeryzację i kopolimeryzację blokową związków nienasyconych przeprowadza się zazwyczaj za pomocą nadtlenników organicznych rozpuszczalnych w monomerach, natomiast polimeryzację emulsyjną za pomocą nadtlenników i nadsiarczanów nieorganicznych rozpuszczalnych w wodzie. Jako inicjatory do polimeryzacji blokowej lub rozpuszczalnikowej zaproponowano również stężone, co najmniej 70-procentowe roztwory H_2O_2 rozcieńczalne estrami ftalowymi lub fosforowymi oraz roztwory H_2O_2 w ciekłych dwuestrach lub poliestrach nienasyconych kwasów dwukarboksylowych, otrzymane ze stężonych lub 30-procentowych roztworów H_2O_2 , ewentualnie przez azeotropowe oddestylowanie wody z mieszaniny niżej procentowego H_2O_2 i estru.

Znane inicjatory polimeryzacji i kopolimeryzacji blokowej zawierające H_2O_2 , mają jednak wiele wad. Stężone powyżej 70-procentowe roztwory H_2O_2 nie są produktem handlowym, gdyż są niebezpieczne i wybuchowe, ponadto rozcieńczenie ich estrami ftalowymi wywiera działanie plastyfikujące i pogarsza właściwości fizyczne gotowego polimeru. Roztwory H_2O_2 w nienasyconych estrach są korzystniejsze, gdyż rozcieńczalnik może sam polimeryzować i nie wpływa ujemnie na właściwości wyrobu, a ponadto 30-procentowy H_2O_2 jest ogólnie dostępny i bezpieczny. Jednak wodny roztwór H_2O_2 i ciekłe estry nienasyconych kwasów dwukarboksylowych nie są wzajemnie rozpuszczalne i rozdzielają się na dwie fazy, a w celu uwolnienia ich od wody wymagane jest nadzwyczaj intensywne mieszanie i oddestylowanie czynnika azeotropującego w ilości dziesięciokrotnie przewyższającej ilość gotowego produktu, przy czym około 35% dodanego H_2O_2 ulega rozkładowi.

Obecnie stwierdzono, że można otrzymać inicjator w łatwiejszy sposób i z mniejszymi stratami H_2O_2 przez rozpuszczenie wodnego roztworu H_2O_2 w ciekłym poliestrze z kwasu nasyconego i nienasyconego o rozpuszczalności wody co najmniej 10% i oddestylowanie wody pod zmniejszonym ciśnieniem w przypadku użycia rozcieńczonych roztworów H_2O_2 lub odparowanie wody z cienkiej warstwy roztworu w temperaturze pokojowej. Poliester nienasycony o dużej rozpuszczalności wody wytwarza się przez kondensację nienasyconego kwasu zwłaszcza maleinowego, fumarowego, itakonowego, cytrakonowego i nasyconego kwasu zwłaszcza adypinowego, sebacynowego bursztynowego, ftalowego lub benzenowielokarboksylowego z glikolem zwłaszcza etylenowym, dwuetylenowym, trójetylenowym, poliglikolem etylenowym, glikolem butylenowym, propylenowym, dwupropy-

lenowym, trójpropylenowym, poliglikolem propylenowym lub innymi zapewniającymi możliwie małą lepkość poliestru i możliwie dużą rozpuszczalność wody w poliestrze. Można stosować również część monomerów jednofunkcyjnych w celu zakończenia łańcuchów poliestru. Do poliestru dodaje się wodny roztwór H_2O_2 o stężeniu 20–80% wagowych w ilości od 1% wag. do maksymalnej ilości rozpuszczającej się jednorodnie w poliestrze, najkorzystniej od 10 do 50% wag. Po oddestylowaniu wody roztwór H_2O_2 jest trwały w ciągu 3 miesięcy i nie zmienia stężenia H_2O_2 pod warunkiem, że jest wolny od zanieczyszczeń metalicznych i innych katalizatorów rozkładu H_2O_2 . Rozkład H_2O_2 na wolne rodniki, powodujący polimeryzację dowolnych monomerów organicznych zachodzi po ogrzaniu do temperatury powyżej $70^\circ C$. Inicjator polimeryzacji wytwarzany sposobem według wynalazku dodaje się do monomerów w takiej ilości aby zawartość H_2O_2 w kompozycji wynosiła 0,01–2%, ewentualnie łącznie ze znanymi katalizatorami. W celu polimeryzacji i kopolimeryzacji monomerów, zwłaszcza żywic i lakierów poliestrowych w temperaturze pokojowej dodaje się prócz inicjatora sole kobaltu lub wanadu w ilościach normalnie stosowanych.

Przykład I. Przygotowuje się poliester o ciężarze cząsteczkowym 650, liczbie kwasowej 3 i liczbie wodorotlenowej 170, z bezwodnika maleinowego (100 g) kwasu adypinowego (150 g) i glikolu dwuetylenowego (325 g). Po zmieszaniu 100 g poliestru i 100 g 30-procentowego wodnego roztworu H_2O_2 i oddestylowaniu wody pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej otrzymuje się inicjator o zawartości 18% H_2O_2 . 1 cz. wag. inicjatora dodaje się do mieszaniny 50 cz. wag. styrenu i 50 cz. wag. akrylonitrylu i ogrzewa się do $75^\circ C$ pod chłodnicą zwrotną. Po 2 godzinach mieszanina jest całkowicie spolimeryzowana.

Przykład II. Przygotowuje się poliester z bezwodnika maleinowego (100 g) kwasu bursztynowego (120 g) i glikolu trójetylenowego (460 g) o liczbie kwasowej 5 i liczbie wodorotlenowej 150. Po zmieszaniu 100 g poliestru i 100 g 30-procentowego wodnego roztworu H_2O_2 i odparowaniu wody w temperaturze pokojowej otrzymuje się inicjator o zawartości 20% H_2O_2 . 5 cz. wag. inicjatora miesza się ze 100 cz. wag. lakieru poliestrowego parafinowego i 2 cz. wag. roztworu naftenianu kobaltu i wylewa się na płytki drewniane okleinowane dębem. Po 5 minutach następuje żelowanie, a po 16 godz. lakier ma twardość względną 65%.

Przykład III. Przygotowuje się poliester z bezwodnika maleinowego (100 g), ftalowego (150 g) i glikolu trójpropylenowego (600 g) o liczbie kwasowej 5 i liczbie wodorotlenowej 130. Do 100 g poliestru dodaje się w czasie intensywnego mieszania i chłodzenia 40 g 60-procentowego wodnego roztworu H_2O_2 i otrzymuje się inicjator o zawartości 17% H_2O_2 . 2 cz. wag. inicjatora miesza się z 0,4 cz. wag. nadtlenku benzoilu i 100 cz. wag. nienasyconej żywicy poliestrowej i utwardza się kompozycję w temperaturze $100^\circ C$ w ciągu 20 min.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania inicjatora polimeryzacji stanowiącego roztwór nadtlenku wodoru w ciekłym poliestrze nienasyconym, **znamienny tym**, że stosuje się poliester o rozpuszczalności wody co najmniej 10% wytworzony przez kondensację nienasyconego kwasu zwłaszcza maleinowego, fumarowego, itakonowego, cytrakonowego i nasyconego kwasu zwłaszcza adypinowego, sebacynowego, bursztynowego, ftalowego lub benzenowielokarboksylogowego z glikolem zwłaszcza etylenowym, dwuetylenowym, trójetylenowym, poliglikolem etylenowym, glikolem butylenowym propylenowym, dwupropylenowym, trójpropylenowym i poliglikolem propylenowym, a otrzymany inicjator stosuje się w ilości 0,01–2% licząc na H_2O_2 do polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów organicznych w temperaturze pokojowej lub podwyższonej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodny roztwór H_2O_2 rozpuszcza się w poliestrze i oddestylowuje wodę pod zmniejszonym ciśnieniem lub odparowuje wodę z cienkiej warstwy roztworu w temperaturze pokojowej.