



Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Kl. 39b<sup>5</sup>,17/14

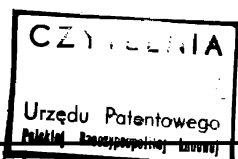
Zgłoszono: 17.10.1972 (P. 158305)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP C08g 17/14

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1975



Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Agata Nazieźbło

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

## Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych do laminatów przeświecających

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych do laminatów przeświecających przez polikondensację glikolu z bezwodnikiem maleinowym i bezwodnikiem modyfikującym i rozpuszczenie uzyskanego poli-  
5 estru nienasyconego w monomerze sieciującym lub w mieszaninie monomerów sieciujących.

Nienasycone żywice poliestrowe do laminatów przeświecających powinny mieć obniżony współczynnik załamania światła i zwiększoną odporność na starzenie atmosferyczne. Współczynnik załamania światła żywicy po utwardzeniu powinien być zbliżony do współczynnika załamania światła niskoalkalicznych włókien szklanych ( $n_D = 1,55$ ). Obniżenie współczynnika załamania światła w stosunku do żywic poliestrowych o ogólnym przeznaczeniu uzyskuje się w znanych sposobach przez wprowadzenie w skład surowców stosowanych do syntezy poliestrów nienasyconych bezwodnika kwasu cykloheksanodwukarboksylowego — 1,2, bezwodnika kwasu cyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, bezwodnika kwasu dwucyklo(1,2,2) hepteno-5-dwukarboksylowego-2,3 lub adduktu dienowego bezwodnika maleinowego z dienami zawartymi we frakcji heksadienowej z syntezy butadienu według Lebediewa, którego głównym składnikiem jest bezwodnik kwasu 3,6-dwumetylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2. Spośród wymienionych bezwodników kwasowych współczynnik załamania światła obniżają w większym stopniu te, w któ-  
10

2

rych na jedną grupę karboksylową w cząsteczce przypada więcej atomów wodoru związanych z atomami węgla o charakterze alifatycznym. Są to przede wszystkim addukty bezwodnika maleinowego z dienami zawartymi we frakcji heksadienowej i bezwodnik kwasu dwucyklo(1,2,2) hepteno-5-dwukarboksylowego-2,3. Wymienione produkty są jednak stosunkowo trudno dostępne, a niektóre z nich nadają poza tym żywicy poliestrowej niepożądane żółtawe zabarwienie.

15 Zwiększenie odporności utwardzonej żywicy na starzenie atmosferyczne uzyskuje się w znanych sposobach przez zastąpienie części styrenu jako monomeru sieciującego monomerem akrylowym, jak metakrylan metylu lub akrylan etylu.

Obecnie stwierdzono, że nienasycone żywice poliestrowe do laminatów przeświecających o bardzo słabym zabarwieniu żółtawym można uzyskać przez polikondensację glikolu z bezwodnikiem maleinowym i bezwodnikiem modyfikującym i rozpuszczenie uzyskanego poli-  
20 estru nienasyconego w monomerze sieciującym lub w mieszaninie monomerów sieciujących w ten sposób, że jako bezwodnik modyfikujący stosuje się łatwo dostępny produkt przyłączenia bezwodnika maleinowego do mieszaniny węglowodorów dienowych zawartych w produktach pirolizy benzyn lub oleju gazowego, zawierających frakcję  $C_5$ , lub z wydzielonej z tych produktów przez destylację frakcji  $C_4$ .  
25  
30

Produkty pirolizy benzyn lub oleju gazowego zawierają szereg węglowodorów dienowych, jak butadien, izopren, pentadien-1,3 i cyklopentadien. W wyniku reakcji dienowej z bezwodnikiem maleinowym z dienów tych powstają odpowiednie addukty dienowe — bezwodniki kwasów dwukarboksylowych. Uzyskany w ten sposób produkt przyłączenia bezwodnika maleinowego, stosowany jako bezwodnik modyfikujący w sposobie według wynalazku zawiera 0—15% wagowych bezwodnika kwasu cyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 30—60% wagowych bezwodnika kwasu 4-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 10—25% wagowych bezwodnika kwasu 3-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 i 20—40% wagowych bezwodnika kwasu dwucyklo(1,2,2)hepteno-5-dwukarboksylowego-1,2. Bezwodniki te znane są również pod następującymi nazwami technicznymi: bezwodnik czterowodoroftalowy, 4-metyloczterowodoroftalowy, 3-metyloczterowodoroftalowy i endometylenoczterowodoroftalowy.

W sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie bezwodnik modyfikujący w ilości wynoszącej 10—160 części molowych, najkorzystniej 50—120 części molowych na 100 części molowych bezwodnika maleinowego użytego do syntezy poliestru nienasyconego. Syntezę poliestru nienasyconego przeprowadza się przez ogrzewanie glikolu, bezwodnika maleinowego i produktu przyłączenia bezwodnika maleinowego do wymienionej powyżej mieszaniny dienów w temperaturze 160—210°C w atmosferze gazu obojętnego przy ciągłym mieszaniu, z oddestylowaniem wody kondensacyjnej, do osiągnięcia liczby kwasowej odpowiadającej stopniowi polikondensacji 4—10.

Jako glikol stosuje się glikol etylenowy, dwuetylenowy, neopentylowy, 1,3-butylenowy, 1,4-butylenowy, dwupropylenowy, a najkorzystniej 1,2-propylenowy. W skład surowców wyjściowych mogą oprócz wymienionych bezwodników kwasowych wchodzić także inne bezwodniki kwasów dwukarboksylowych jak bezwodnik ftalowy, lub kwasy dwukarboksylowe, jak kwas adypinowy.

Uzyskany poliestr nienasycony rozpuszcza się w monomerze sieciującym, który stosuje się w takiej ilości, aby zawartość monomeru w żywicy wynosiła 30—50%. Jako monomer sieciujący stosuje się styren, korzystnie w mieszaninie z monomerem akrylowym, jak metakrylan metylu lub dwumetakrylan glikolu trójetylenowego.

Do roztworu poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym, który to roztwór określa się jako nienasyconą żywicę poliestrową, dodaje się poza tym korzystnie inhibitor, absorber ultrafioletu i wybielacz optyczny.

Skład chemiczny żywicy poliestrowej według wynalazku dobiera się w taki sposób, żeby współczynnik załamania światła po utwardzeniu był zbliżony do współczynnika załamania światła niskoalkalicznych włókien szklanych.

Żywicę poliestrową według wynalazku stosuje

się do wytwarzania przeświecających laminatów poliestrowo-szklanych o dużej przepuszczalności światła w postaci wyrobów takich, jak świetliki oraz płyty płaskie i faliste.

Przykład. Poliester nienasycony wytwarza się przez ogrzewanie mieszaniny 80 kg glikolu 1,2-propylenowego, 98 kg bezwodnika maleinowego i 166 kg mieszaniny bezwodników kwasowych, uzyskanej przez przyłączenie bezwodnika maleinowego do mieszaniny węglowodorów dienowych zawartych we frakcji  $C_{4+}$ , wydzielonej z produktów pirolizy benzyn. Użyta mieszanina bezwodników kwasowych zawiera 6% wagowych bezwodnika kwasu cyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 44% wagowe bezwodnika kwasu 4-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 17% wagowych bezwodnika kwasu 3-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 i 33% wagowe bezwodnika kwasu dwucyklo (1,2,2) hepteno-5-dwukarboksylowego-2,3. Ogrzewanie przeprowadza się w temperaturze 190°C w ciągu 8 godzin w atmosferze azotu. Uzyskany poliester nienasycony rozpuszcza się w mieszaninie 180 kg styrenu i 26 kg metakrylanu metylu z dodatkiem 50 g hydrochinonu, 500 g wybielacza optycznego i 2 kg absorbera ultrafioletu. Uzyskuje się żywicę poliestrową o barwie 40 APHA, z której otrzymuje się przeświecające laminaty poliestrowo-szklane o dużej przepuszczalności światła.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych do laminatów przeświecających przez polikondensację glikolu z bezwodnikiem maleinowym i bezwodnikiem modyfikującym i rozpuszczenie uzyskanego poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym lub w mieszaninie monomerów sieciujących, **znamienny tym**, że jako bezwodnik modyfikujący stosuje się produkt przyłączenia bezwodnika maleinowego do mieszaniny węglowodorów dienowych zawartych w produktach pirolizy benzyn lub oleju gazowego, zawierających frakcję  $C_4$ , lub z wydzielonej z tych produktów przez destylację frakcji  $C_{4+}$ .

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosowany jako bezwodnik modyfikujący produkt przyłączenia bezwodnika maleinowego do mieszaniny węglowodorów dienowych zawiera 0—15% wagowych bezwodnika kwasu cyklohekseno-4-dwukarboksylowego -1,2, 30—60% wagowych bezwodnika kwasu 4-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 10—25% wagowych bezwodnika kwasu 3-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 i 20—40% wagowych bezwodnika kwasu dwucyklo-(1,2,2)hepteno-5-dwukarboksylowego-2,3.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że bezwodnik modyfikujący stosuje się w ilości 10—160 części molowych, najkorzystniej 50—120 części molowych na 100 części molowych użytego bezwodnika maleinowego.