



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.VIII.1965 (P 110 547)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VI.1969

Kl. 39 c, 16

MKP C 08 g ^{30/10}

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Piotr Penczek, Agata Nazieźbło

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic polieteroestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic polieteroestrowych, stanowiących roztwór nienasyconego polieteroestru w monomerze sieciującym i utwardzających się pod wpływem inicjatorów polimeryzacji rodnikowej.

Nienasycone żywice poliestrowe o dużej odporności chemicznej i termicznej otrzymuje się przez rozpuszczenie w styrenie produktów polikondensacji bezwodnika maleinowego z glikolami pierścieniowymi — pochodnymi dianu. Wadą sposobu otrzymywania tego typu żywic poliestrowych jest konieczność specjalnego przygotowania i oczyszczania glikoli — pochodnych dianu.

Podobne własności do omówionych chemoodpornych i termoodpornych żywic poliestrowych mają żywice kontaktowe otrzymywane z żywic epoksydowych przez reakcję z kwasem mineralnym, zwłaszcza z kwasem solnym, a następnie z bezwodnikiem maleinowym i rozpuszczenie otrzymanego nienasyconego polieteroestru w styrenie. Żywice te nadają się dobrze do laminowania w pokojowej temperaturze i odznaczają się bardzo dobrą odpornością chemiczną.

Jednakże przy dłuższym ogrzewaniu powyżej 100°C utwardzone żywice tego typu otrzymane przy użyciu kwasu solnego wydzielają niewielkie ilości chlorowodoru, który powoduje korozję metalowych form i innych części, stykających się z żywicą. Poza tym proces otrzymywania żywic kontaktowych przy użyciu kwasów mineralnych, a zwłaszcza kwa-

2

su solnego, jest utrudniony ze względu na korozję aparatury.

Stwierdzono, że nienasycone żywice polieteroestrowe o wysokiej odporności chemicznej i termicznej otrzymuje się przez ogrzewanie żywic epoksydowych z jednozasadowym kwasem organicznym w obecności drugorzędowej lub trzeciorzędowej aminy, a następnie — po całkowitym przereagowaniu grup epoksydowych — przez dalsze ogrzewanie z bezwodnikiem maleinowym i rozpuszczenie otrzymanego nienasyconego polieteroestru w monomerze winylowym, allilowym lub akrylowym.

Jako żywice epoksydowe stosuje się żywice o ciężarze cząsteczkowym od 500 do 1800, o temperaturze mięknięcia od 40 do 125°C i o zawartości grup epoksydowych od 0,08 do 0,3 gramorównoważnika na 100 g, otrzymane z dianu i epichlorohydryny w środowisku alkalicznym.

Ogrzewanie z jednozasadowym kwasem organicznym prowadzi się w temperaturze wyższej od temperatury topnienia żywicy epoksydowej, a niższej od 175°C.

Jako jednozasadowe kwasy organiczne stosuje się kwas octowy, mieszaniny kwasów tłuszczowych C₅—C₈, kwas akrylowy, metakrylowy, olejowy, stearynowy i benzoesowy. Jednozasadowe kwasy bierze się w ilości 0,75—1,1 mola na 1 gramorównoważnik epoksydowy. W przypadku użycia kwasu, zawierającego wiązania nienasycone, reakcję należy prowadzić w atmosferze gazu obojętnego.

W celu skrócenia czasu trwania reakcji kwasu organicznego z żywicą epoksydową dodaje się do mieszaniny reakcyjnej drugorzędowe lub trzeciorzędowe aminy, takie jak dwuetanoloamina, tris (dwumetyloaminometylo) fenol, piperydyna, dwumetyloanilinę lub benzylodwumetyloaminę w ilości od 0,0005 do 0,05 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny. Aminy trzeciorzędowe wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej najkorzystniej w postaci soli z jednozasadowym kwasem organicznym.

Jeżeli po dłuższym czasie ogrzewania z kwasem organicznym żywica zawiera jeszcze grupy epoksydowe, wiąże się je przez dodanie odpowiedniej ilości aminy drugorzędowej, zwłaszcza dwuetanoloaminy lub piperydyny. Otrzymany sposobem według wynalazku dwueter polihydroksyeteru ogrzewa się następnie w atmosferze gazu obojętnego z bezwodnikiem maleinowym z dodatkiem inhibitora polimeryzacji wolnorodnikowej w temperaturze niższej od 160°, a wyższej od temperatury mięknięcia dwu-estru, najkorzystniej 120—130°C, do osiągnięcia liczby kwasowej, nie zmieniającej się praktycznie przy dalszym ogrzewaniu. Bezwodnik maleinowy stosuje się w ilości, wynoszącej od 0,6 do 1,0 mola na 1 mol grup alkoholowych w dwustrze polihydroksyeteru.

Otrzymany nienasycony polietereoester rozpuszcza się na gorąco w monomerze winylowym, alilowym lub akrylowym, zwłaszcza w styrenie lub w styrenie z dodatkiem metakrylanu metylu, przez wdroplenie monomeru do stopionego polietereoestru, wlanie stopionego polietereoestru do gorącego monomeru lub mieszanie sproszkowanego polietereoestru z gorącym monomerem.

Otrzymaną sposobem według wynalazku nienasyconą żywicę polieteroestrową w postaci cieczy o dużej lepkości utwardza się w znany sposób w temperaturze pokojowej lub podwyższonej przez dodanie utwardzaczy (wodorotlenków lub nadtlenuków (i przyspieszaczy) soli kobaltu, amin aromatycznych i innych).

Utwardzone w ten sposób żywice wykazują stosunkowo wysoką temperaturę odkształcenia cieplnego (powyżej 100°C według Martensa (i bardzo dobrą odporność chemiczną, większą od odporności zwykłych nienasyconych żywic poliestrowych utwardzanych w ten sam sposób.

Przykład I. 200 g dianowej żywicy epoksydowej o zawartości grup epoksydowych, wynoszącej 0,15 gramorównoważnika (100 g ogrzewa się w temperaturze 130°C pod chłodnicą zwrotną z 17,8 g lodowatego kwasu octowego i 0,7 g dwumetyloaniliny w ciągu 8 godzin. Następnie oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem resztki nieprzereagowanego kwasu octowego i dodaje się 0,9 g dwuetanoloaminy po czym kontynuuje się ogrzewanie w tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny. Do otrzymanego dwuocianu polihydroksyeteru dodaje się 60 g bezwodnika maleinowego i 0,05 g hydrochinonu i ogrzewa się w 130—140°C do osiągnięcia liczby kwasowej, wynoszącej 130—150. Otrzymany nienasycony polietereoester rozpuszcza się na gorąco w 275 g styrenu z dodatkiem 0,06 g hydrochinonu.

Przykład II. 750 g dianowej żywicy epoksydowej o zawartości grup epoksydowych 0,21 gramorównoważnika (100 g stapia się ze 170 g kwasu benzoowego, a następnie dodaje się sól aminy otrzymaną przez zmieszanie 2,2 g tris- (dwumetyloaminometylo) fenolu z 3,5 g kwasu benzoowego. Stop ogrzewa się mieszając w temperaturze 140—150°C w ciągu 4 godzin, a następnie dodaje się 4 g piperydyny i ogrzewa się jeszcze 1/2 godziny. Do otrzymanego dwubenzoesanu polihydroksyeteru dodaje się 250 g bezwodnika maleinowego i 0,1 g hydrochinonu i ogrzewa się w temperaturze 120—130°C w atmosferze CO₂ do uzyskania liczby kwasowej 120—140. Następnie wkrapla się przy ciągłym mieszaniu 1050 g styrenu z dodatkiem 0,05 g hydrochinonu, a po ochłodzeniu dodaje się 120 g metakrylanu metylu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych żywic polieteroestrowych, **znamienny tym**, że żywicę epoksydową ogrzewa się z jednozasadowym kwasem organicznym w obecności drugorzędowej lub trzeciorzędowej aminy, a następnie powstały dwueter polihydroksyeteru ogrzewa się z bezwodnikiem maleinowym, po czym rozpuszcza się otrzymany nienasycony polietereoester w monomerze winylowym, alilowym lub akrylowym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę epoksydową stosuje się żywicę o ciężarze cząsteczkowym od 500 do 1800, o temperaturze mięknięcia od 40 do 125°C i zawartości grup epoksydowych od 0,08 do 0,3 gramorównoważnika na 100 g, otrzymaną z dianu i epichlorohydryny w środowisku alkalicznym.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako jednozasadowy kwas organiczny stosuje się kwas octowy, akrylowy, metakrylowy, stearynowy, olejowy, benzoowy, lub mieszaninę kwasów tłuszczowych C₆—C₇ w ilości 0,75—1,1 mola na 1 gramorównoważnik epoksydowy w żywicy epoksydowej.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako drugorzędowe lub trzeciorzędowe aminy stosuje się dwuetanoloaminę, tris (dwumetyloaminometylo) fenol, piperydynę, dwumetyloanilinę i benzylodwumetyloaminę w ilości od 0,0005 do 0,5 części wagowych aminy na 100 części wagowych żywicy epoksydowej, przy czym trzeciorzędowe aminy wprowadza się najkorzystniej w postaci soli z jednozasadowym kwasem organicznym.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że w celu usunięcia resztek grup epoksydowych pozostałych po reakcji żywicy epoksydowej z jednozasadowym kwasem organicznym dodaje się do mieszaniny reakcyjnej drugorzędową aminę, zwłaszcza dwuetanoloaminę lub piperydynę.
6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że ogrzewanie żywicy epoksydowej z jednozasadowym kwasem organicznym i aminą prowadzi się

w temperaturze wyższej od temperatury topnienia żywicy epoksydowej, a niższej od 175° C.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że bezwodnik maleinowy stosuje się w ilości od 0,6 do 1 mola na 1 mol grup alkoholowych w dwu-
5 estrze polihydroksyeteru.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że ogrzewanie dwuestru polihydroksyeteru z bezwodnikiem maleinowym prowadzi się w temperaturze wyższej od temperatury topnienia dwuestru polihydroksyeteru, a niższej od 160° C, najkorzystniej 120—130° C.