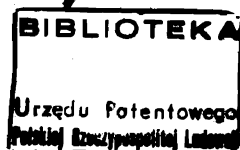


Opis wydany do druku dnia 21 października 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47738

Kl. 39 ^{65, 17/14} ~~6, 16~~

Kl. internat. C 08 g

Instytut Tworzyw Sztucznych*)

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych o dobrych własnościach optycznych.

Patent trwa od dnia 10 września 1962 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych odznaczających się dobrą odpornością na światło i współczynnikiem załamania zbliżonym do szkła niskoalkalicznego, nadających się zwłaszcza do wyrobu płaskich i falistych płyt poliestrowych wzmocnionych włóknem szklanym w postaci maty.

Wyrób płyt przeświecających z laminatów poliestrowo-szklanych wymaga stosowania żywicy poliestrowej o współczynniku załamania światła zbliżonym do szkła używanego jako wzmocnienie w celu maksymalnego zwiększenia przepuszczalności.

Stosowane do wyrobu przeświecających płyt poliestrowo-szklanych szkło boro-krzemianowe (niskoalkaliczne) ma współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,548 \div 1,552$. Większość nie-

nasyconych żywic poliestrowych zawierających styren jako monomer ma po utwardzeniu współczynnik załamania światła wyższy od podanego powyżej. W zakresie surowców stosowanych w praktyce współczynnik załamania zależy przede wszystkim od rodzaju kwasu modyfikującego. Bezwodniki i kwasy modyfikujące stosuje się w celu nadania żywicy poliestrowej specjalnych własności, jak elastyczność (za pomocą kwasu adypinowego), trudnopalność (za pomocą bezwodnika czterochloroftalowego lub kwasu HET), podwyższona odporność termiczna (za pomocą adduktu antracenu z bezwodnikiem maleinowym). Najczęściej stosowanym bezwodnikiem modyfikującym jest bezwodnik ftalowy, dzięki któremu uzyskuje się obniżenie kosztu żywicy i własności mechaniczne, pożądane do odlewów i do laminatów, jednak współczynnik załamania światła żywicy otrzymanych przy użyciu bezwodnika ftalowego jest po utwardzeniu wyższy od współczynnika dla szkła niskoalkalicznego, a mianowicie wynosi około 1,56 przy zastosowaniu sty-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Piotr Penczek i Anna Lasoła.

renu jako monomeru. W celu otrzymania żywicy poliestrowych o współczynniku załamania światła po utwardzeniu zbliżonym do szkła niskoalkalicznego stosuje się w praktyce jako kwas względnie bezwodnik modyfikujący produkt reakcji bezwodnika maleinowego z cyklopentadienem — bezwodnik endometylenoczworowodorofталowy. Poza tym dla poprawienia własności optycznych i obniżenia lepkości żywicy zastępuje się część styrenu metakrylanem metylu.

Stwierdzono, że żywice o niskim współczynniku załamania światła otrzymuje się, jeżeli jako kwas (bezwodnik) modyfikujący zastosuje się addukty bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie wiązań podwójnych, zawartymi w ubocznych produktach z syntezy butadienu z alkoholu etylowego, a zwłaszcza we frakcji 70°C—90°C, której głównym składnikiem jest heksadien —2,4, przy czym głównym składnikiem adduktów jest bezwodnik kwasu 3,6-dwumetylo-1,2,3,6-czworowodorofталowego; addukty otrzymuje się według patentu PRL 47627.

Przy zastosowaniu bezwodnika maleinowego, bezwodnika modyfikującego i glikolu propylenowego w stosunku molowym 0,85 : 1,15 : 2,0 i przy ilości styrenu wynoszącej 100 części wagowych na 200 części wagowych poliestru, otrzymuje się po utwardzeniu w przypadku użycia jako bezwodnika modyfikującego wspomnianych adduktów według wynalazku współczynnik załamania światła 1,539, a w przypadku użycia bezwodnika fталowego —1,558.

W celu otrzymania żywicy poliestrowej o niskim współczynniku załamania światła sposobem według wynalazku prowadzi się polikondensację adduktów z glikolem, z bezwodnikiem maleinowym lub z innym kwasem lub bezwodnikiem zdolnym do kopolimeryzacji z monomerami winylowymi lub akrylowymi i ewentualnie z innym kwasem lub bezwodnikiem modyfikującym (zwłaszcza z bezwodnikiem fталowym lub kwasem adypinowym) do stopnia polikondensacji najkorzystniej 6—7, otrzymany poliestер rozpуща się w monomerze winylowym lub akrylowym, zwłaszcza w styrenie, metakrylanie metylu lub ich mieszaninach.

Do polikondensacji bierze się glikol w ilości równej (molowo) sumie ilości moli wszystkich użytych kwasów i bezwodników; stosunek ilości moli bezwodnika maleinowego do sumy ilości moli wszystkich bezwodników i kwasów modyfikujących wynosi od 1:0,8 do 1:2. W przypadku użycia do syntezy oprócz wspomnianych adduktów także bezwodnika fталowego; stosunek ilości tych składników wynosi najkorzystniej 78 części

wagowych adduktów na 100 części wagowych bezwodnika fталowego; otrzymuje się wówczas żywicę o współczynniku załamania światła zbliżonym po utwardzeniu do 1,55 bez konieczności mieszania z żywicą o wyższym współczynniku. Ilość styrenu w żywicy wynosi 33—38% wagowych.

Jeżeli współczynnik załamania światła otrzymanej żywicy jest za niski, co ma miejsce w przypadku użycia jako bezwodników modyfikujących wyłącznie wspomnianych adduktów otrzymanych sposobem według patentu PRL 47627, to miesza się ją z żywicą o wyższym współczynniku załamania światła, zwłaszcza z żywicą modyfikowaną kwasem fталowym. Żywice otrzymane sposobem według wynalazku nadają się do wyrobu płaskich i falistych płyt poliestrowo-szkłanych (wzmocnionych matą ze szkła niskoalkalicznego) odznaczających się dużą przepuszczalnością światła.

Przykład: Bezwodnik maleinowy (1,35 kg), glikol propylenowy (2,53 kg) i przedestylowane pod zmniejszonym ciśnieniem addukty otrzymane z bezwodnika maleinowego i frakcji 70°C—90°C według patentu PRL 47627 (3,28 kg) z dodatkiem małej ilości hydrochinonu ogrzewa się w temperaturze 180°C w prądzie CO₂ do osiągnięcia liczby kwasowej 45; powstająca w czasie polikondensacji wodę oddestylowuje się.

Otrzymany poliestер rozpуща się na gorąco w takiej ilości styrenu, aby zawartość styrenu w gotowej żywicy wynosiła 33%. Uzyskaną żywicę miesza się w stosunku wagowym 1:1 z żywicą Polimal 109 (roztwór w styrenie poliestру fталowo-maleinowo-propylenowego). Mieszanina obu żywic ma po utwardzeniu współczynnik załamania światła równy współczynnikowi załamania światła dla szkła niskoalkalicznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nienasyconych żywicy poliestrowych o współczynniku załamania światła po utwardzeniu równym lub niższym od współczynnika załamania światła dla szkła niskoalkalicznego przez rozpущение w monomerze winylowym lub akrylowym, zwłaszcza w styrenie, metakrylanie metylu lub ich mieszaninach, poliestру otrzymanego przez polikondensację glikolu z nienasyconym kwasem lub bezwodnikiem zdolnym do kopolimeryzacji, zwłaszcza z bezwodnikiem maleinowym i z niezdolnymi do kopolimeryzacji kwasami lub bezwodnikami modyfikującymi, znamienny tym, że jako kwasy lub bezwod-

niki modyfikujące stosuje się częściowo lub wyłącznie otrzymane według patentu PRL P. 47627 addukty bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, zawartymi w ubocznych produktach syntezy butadienu z alkoholu etylowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako bezwodnik kwasowy modyfikujący stosuje się częściowo lub wyłącznie otrzymany według patentu PRL P. 47627 i oczyszczony przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem addukt bezwodnika maleinowego z dienami o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, zawartymi we frakcji 70°C–90°C z ubocznych produktów syntezy butadienu z alkoholu ety-

tylowego, zwłaszcza z heksadienem — 2, 4, przy czym addukt składa się głównie z bezwodnika kwasu 3,6-dwumetylo-1,2,3,6-czterowodoroftalowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że w celu otrzymania żywicy o współczynniku załamania światła po utwardzeniu równym współczynnikowi załamania światła dla szkła niskoalkalicznego miesza się żywicę o niższym współczynniku załamania światła, ze znanymi żywicami o wyższym współczynniku załamania światła zwłaszcza z żywicami, w których jako kwas (bezwodnik) modyfikujący użyto kwas (bezwodnik) ftalowy.

Instytut Tworzyw Sztucznych