

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66782

Patent dodatkowy
do patentu

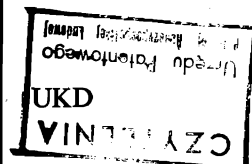
Zgłoszono: 19.XII.1968 (P 130 721)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.XII.1972

Kl. 39b⁵, 17/06

MKP C08g 17/06



Współtwórcy wynalazku: Piotr Penczek, Zbigniew Wielgosz, Agata Nازیębło

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania termoodpornych i chemoodpornych nienasyconych żywic poliestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoodpornych i chemoodpornych nienasyconych żywic poliestrowych przez ogrzewanie glikoli ze zdolnymi do kopolimeryzacji nienasyconymi dwuzasadowymi kwasami lub bezwodnikami kwasowymi i ewentualnie z niezdolnymi do kopolimeryzacji dwuzasadowymi kwasami lub bezwodnikami kwasowymi, ewentualnie z dodatkami kwasów jednozasadowych i alkoholi i następnie rozpuszczenie otrzymanego poliestru nienasyconego w winylowym, akrylowym lub allilowym monomerze sieciującym.

Znane sposoby wytwarzania nienasyconych poliestrów, stanowiących główny składnik nienasyconych żywic poliestrowych o zwiększonej odporności termicznej i chemicznej polegają na użyciu do syntezy nienasyconego poliestru — obok zdolnego do kopolimeryzacji nienasyconego dwuzasadowego kwasu lub bezwodnika kwasowego, zwłaszcza kwasu fumarowego lub bezwodnika maleinowego — odpowiednio dobranych glikoli, na przykład glikolu neopentylowego, 2,2,4-trójmetylopentanodiolu-1,3, 2,2-bis-(4-hydroksycykloheksylo)-propanu i 2,2-bis-[p-(β-hydroksypropoksy)-fenylo]-propanu, odpowiednio dobranych kwasów dwuzasadowych, na przykład kwasu izoftalowego, kwasu tereftalowego, bezwodnika 9,10-dwuodorooantraceno-9,10-endo-α,β-bursztynowego i kwasu maleopimarowego, lub odpowiednio dobranych hydroksykwasów, na przykład kwasu N-hydroksyetylomaleimidopimarowego. Każdy ze znanych sposobów wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o zwiększonej odporności chemicznej ma pewne

2

wady, jak niezadowalające własności wytrzymałościowe, niedostateczna odporność na gorące roztwory alkaliów lub trudności w uzyskaniu niektórych surowców wyjściowych.

5 Obecnie stwierdzono, że termoodporne i chemoodporne nienasycone żywice poliestrowe pozbawione wymienionych powyżej wad wytwarza się przez ogrzewanie glikoli z zdolnymi do kopolimeryzacji nienasyconymi dwuzasadowymi kwasami lub bezwodnikami kwasowymi i ewentualnie niezdolnymi do kopolimeryzacji dwuzasadowymi kwasami lub bezwodnikami kwasowymi, ewentualnie z dodatkami kwasów jednozasadowych lub alkoholi jednowodorotlenowych i następnie rozpuszczanie otrzymanego poliestru nienasyconego w winylowym, akrylowym lub allilowym monomerze sieciującym w ten sposób, że jako glikol lub jeden z glikoli stosuje się 11,11-dwu-(hydroksymetylo)-9,10-dwuodono-9,10-etanoantracen, w dalszym ciągu opisu określany nazwą glikol AAF.

20 Glikol AAF wytwarza się łatwo z bardzo dobrą wydajnością w znany sposób, który polega na tym, że najpierw otrzymuje się przez reakcję dienową antracenu z akroleiną 11-formylo-9,10-dwuodono-9,10-etanoantracen, a następnie ten ostatni związek poddaje się reakcji z aldehydem mrówkowym w środowisku alkalicznym.

30 Jako zdolny do kopolimeryzacji nienasycony kwas lub bezwodnik kwasowy stosuje się w sposobie według wynalazku najkorzystniej kwas fumarowy lub bezwod-

nik maleinowy, a także kwas ftaloniowy, bezwodnik cytrakonowy lub kwas mezakonowy.

Jako monomery sieciujące stosuje się w sposób według wynalazku znane i stosowane w nienasyconych żywicach poliestrowych wytwarzanych znanymi sposobami monomery winylowe, zwłaszcza styren, a także winylo-toluen i mieszaniny o-chlorostyrenu i p-chlorostyrenu, monomery akrylowe, jak metakrylan metylu, akrylan etylu, dwumetakrylan glikolu trójetylenowego i czterometakrylan bis-ftalanu gliceryny, monomery allilowe, jak ftalan dwuallilowy, izoftalan dwuallilowy, tereftalan dwuallilowy, trójmelitan trójallilowy i cyjanuran trójallilowy lub mieszaniny wymienionych monomerów sieciujących.

Nienasycone poliestry wytwarza się według wynalazku przez ogrzewanie mieszaniny wyjściowych kwasów, bezwodników kwasowych i ewentualnie glikoli i alkoholi z glikolem AAF najkorzystniej w temperaturze od 170 do 220°C z oddestylowaniem wody do uzyskania liczby kwasowej od 10 do 90.

Żywice o najwyższej odporności termicznej uzyskuje się według wynalazku z poliestrów nienasyconych wytworzonych przez ogrzewanie glikolu AAF z bezwodnikiem maleinowym lub kwasem fumarowym w ilościach zbliżonych do równomolowych w temperaturze od 170 do 220°C z oddestylowaniem wody do uzyskania liczby kwasowej od 10 do 90.

Produkty o polepszonych właściwościach wytrzymałościowych wytwarza się według wynalazku przez ogrzewanie glikolu AAF z bezwodnikiem maleinowym i kwasem izoftalowym w ilości zbliżonej do równomolowej w stosunku do łącznej ilości moli kwasu i bezwodnika kwasowego, przy czym stosunek ilości moli bezwodnika maleinowego i kwasu izoftalowego wynosi od 0,5:1 do 10:1.

Zamiast kwasu izoftalowego jako dwuzasadowe kwasy lub bezwodniki kwasowe niezdolne do kopolimeryzacji można także stosować bezwodnik ftalowy, kwas tereftalowy, kwas adypinowy, kwas sebacynowy, dimeryzowane kwasy tłuszczowe, bezwodnik czterowodoroftalowy, bezwodnik endometylenoczwierowodoroftalowy i bezwodnik 9,10-dwuwodorooantraceno-9,10-endo- α,β -bursztynowy, a w celu uzyskania żywic samogasnących — także kwas HET, bezwodnik czterochloroftalowy i bezwodnik czterobromoftalowy.

W celu obniżenia temperatury mięknięcia poliestrów nienasyconych według wynalazku i ułatwienia przez to praktycznego wykonania polikondensacji i mieszania z monomerem sieciującym wprowadza się do mieszaniny surowców wyjściowych zamiast części glikolu AAF równomolową ilość innego glikolu, na przykład glikolu etylenowego, glikolu dwuetylenowego, glikolu 1,2-propylenowego, glikolu dwupropylenowego, glikolu 1,3-propylenowego, glikolu neopentylenowego, 2,2,4-trójmetylopentanodiolu-1,3, butanodiolu-1,3 lub innych glikoli stosowanych w znanych sposobach wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych.

W celu zmniejszenia zawartości końcowych grup karboksylowych i wodorotlenowych w poliestrach nienasyconych wytwarzanych sposobem według wynalazku i dalszego poprawienia w ten sposób odporności chemicznej nienasyconych żywic poliestrowych według wynalazku można dodatkowo wprowadzić w skład surowców wyjściowych niewielkie ilości kwasów jednozasadowych, na przykład kwasu benzoowego, lub alkoholi jedno-

wodorotlenowych, na przykład metylocykloheksanoli.

Nienasycone żywice poliestrowe według wynalazku utwardza się znanymi sposobami w temperaturze pokojowej lub podwyższonej przez polimeryzację rodnikową, na przykład przy użyciu nadtlenuków organicznych, nadtlenuków organicznych z dodatkiem amin trzeciorzędowych, nadtlenuków lub wodoronadtlenków organicznych z dodatkiem soli kobaltowych, azobisisobutyronitrylu, aldehydu fenyllooctowego lub innych znanych inicjatorów polimeryzacji rodnikowej, lub także przez działanie promieniowania ultrafioletowego przy użyciu sensybilizatorów albo przez działanie innych rodzajów promieniowania o dużej energii.

Nienasycone żywice poliestrowe według wynalazku stosuje się do wyrobu tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym, szpachlówek i kitów chemoodpornych oraz jako żywice łane i nasycające do celów elektroizolacyjnych.

Przykład. W kolbie trój szyjnej z mieszałem mechanicznym i doprowadzeniem gazu obojętnego ogrzewa się w temperaturze 185°C w ciągu 11 godzin mieszaninę 200 g glikolu AAF, 74 g bezwodnika maleinowego i 20 mg hydrochinonu, odprowadzając jednocześnie wodę kondensacyjną. Otrzymany poliestr nienasycony w postaci kruchej żywicy rozpuszcza się w styrenie w stosunku wagowym 1:1. Otrzymuje się nienasyconą żywicę poliestrową w postaci lepkiej cieczy. Żywicę tę utwardza się w temperaturze pokojowej przez dodanie 3% roztworu nadtlenuku metyloetyloketonu o stężeniu 40% i 0,3% roztworu naftianu kobaltu o stężeniu 10%, a następnie dotwardza przez 6 godzin w temperaturze 120°C. Utwardzona w ten sposób żywica ma odporność cieplną wg Vicata 173°C, a po gotowaniu w 5% roztworze wodorotlenku sodowego w ciągu 24 godzin wygląd powierzchni nie wykazuje oznak korozji, zaś przyrost ciężaru wynosi 0,7%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termoodpornych i chemoodpornych nienasyconych żywic poliestrowych, przez ogrzewanie glikoli z nienasyconymi zdolnymi do kopolimeryzacji nienasyconymi dwuzasadowymi kwasami lub bezwodnikami kwasowymi, i ewentualnie z niezdolnymi do kopolimeryzacji dwuzasadowymi kwasami lub bezwodnikami kwasowymi, ewentualnie z dodatkiem kwasów jednozasadowych lub alkoholi jednowodorotlenowych, i następnie rozpuszczenie otrzymanego poliestru nienasyconego w winylonym, akrylowym lub allilowym monomerze sieciującym, **znamienny tym**, że jako glikol lub jeden z glikoli stosuje się 11,11-dwu(hydroksymetylo)-9,10-dwuwodoro-9,10-etanoantracen.

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że 11,11-dwu(hydroksymetylo)-9,10-dwuwodoro-9,10-etanoantracen ogrzewa się z bezwodnikiem maleinowym w ilości zbliżonej do równomolowej w temperaturze od 170 do 220°C z oddestylowaniem wody do uzyskania liczby kwasowej w granicach od 10 do 90.

3. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że 11,11-dwu(hydroksymetylo)-9,10-dwuwodoro-9,10-etanoantracen ogrzewa się z kwasem fumarowym w ilości zbliżonej do równomolowej w temperaturze od 170 do 220°C z oddestylowaniem wody do uzyskania liczby kwasowej w granicach od 10 do 90.

5

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że 11,11-dwu(hydroksymetylo)-9,10-dwu(wodoro-9,10-etanoantracen ogrzewa się z bezwodnikiem maleinowym i kwasem izoftalowym w ilości zbliżonej do równomolowej w sto-

6

sunku do łącznej ilości moli kwasu i bezwodnika kwasowego, przy czym stosunek ilości moli bezwodnika maleinowego i kwasu izoftalowego wynosi od 0,5:1 do 10:1.