

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49088

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 07.II.1964 (P 103 662)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.II.1965

Kl. * 39 c, 16

MKP C 08 g

C08g 30/12

UKD

Twórca wynalazku: mgr inż. Piotr Penczek

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania żywic kontaktowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kontaktowych żywic syntetycznych, utwardzających się pod wpływem katalizatorów polimeryzacji rodnikowej i przeznaczonych do niskociśnieniowego lub bezciśnieniowego laminowania, impregnacji, odlewania itp., oznaczających się dużą odpornością termiczną i chemiczną. Pod względem budowy chemicznej żywice te stanowią roztwór polieteroestru, zawierającego zdolne do polimeryzacji wiązania podwójne, w monomerze winylowym, akrylowym lub alilowym.

Znane są dotychczas następujące rodzaje żywic kontaktowych: nienasycone żywice poliestrowe, stanowiące roztwór nienasyconego maleinowego lub akrylowego poliestru w monomerze winylowym akrylowym, lub alilowym, żywice epoksydowe, stanowiące albo polieter posiadający na końcach łańcucha reaktywne grupy epoksydowe, a wzdłuż łańcucha makrocząsteczki — drugorzędowe grupy wodorotlenowe, albo różnego rodzaju związki chemiczne, zawierające dwie lub więcej grup epoksydowych w cząsteczce; oraz żywice węglowodorowe stanowiące roztwór małowcząsteczkowego polimeru lub kopolimeru butadienu w monomerze winylowym.

Wszystkie wymienione rodzaje żywic kontaktowych mają istotne wady, które uniemożliwiają lub ograniczają ich stosowanie w tych przypadkach, gdy wymagana jest wysoka odporność termiczna

2

i chemiczna (zwłaszcza na ługi) i odpowiednie własności przetwórcze, zwłaszcza możliwość utwardzania w pokojowej temperaturze i niska lepkość, umożliwiającą odlewanie, sporządzanie kitów o dużej zawartości wypełniaczy, względnie dokładne przesycenie włókien przy laminowaniu. Nienasycone żywice poliestrowe są mało odporne na działanie szeregu substancji chemicznych, zwłaszcza substancji o charakterze zasadowym i w podwyższonych temperaturach. Żywice epoksydowe, szczególnie utwardzane na zimno, mają stosunkowo wysoką lepkość, przy czym większość stosowanych w praktyce utwardzaczy wykazuje toksyczne własności. Utwardzane na zimno żywice epoksydowe są wprawdzie na ogół odporne pod względem chemicznym, ale ich odporność termiczna nie jest wysoka. Żywice węglowodorowe nie mogą być utwardzane w pokojowej temperaturze.

Znane są utwardzalne na zimno nienasycone żywice poliestrowe o zwiększonej odporności termicznej i chemicznej, odporne także na roztwory alkaliczne w podwyższonych temperaturach; żywice te wytwarza się przez rozpuszczenie w styrenie nienasyconego poliestru otrzymanego przez polikondensację bezwodnika maleinowego z uwodornionym dianem [2,2-bis(4-hydroksycykloheksylo)propanem] lub z produktem reakcji jednej cząsteczki dianu z dwiema cząsteczkami tlenu propylenu lub tlenu etylenu. Wadą sposobu otrzymywania tego typu żywic poliestrowych jest koniecz-

ność specjalnego przygotowania wymienionych pochodnych dianu.

Odnaczające się znaczną odpornością chemiczną i termiczną znane kompozycje składające się z żywicy epoksydowej, nienasyconego poliestru, styrenu i bezwodnika maleinowego mogą być utwardzane tylko na gorąco.

Stwierdzono, że kontaktowe żywice utwardzalne na zimno i na gorąco, odznaczające się podwyższoną odpornością termiczną i chemiczną, a w szczególności — odpornością na zasadowe roztwory w podwyższonych temperaturach, można otrzymać przez rozpuszczenie w monomerze winylowym, akrylowym lub allilowym polieteroestru otrzymanego przez reakcję bezwodnika maleinowego w temperaturze poniżej 160°C z produktem uzyskanym przez działanie kwasu mineralnego na żywicę epoksydową, wytworzoną w znany sposób z dianu i epichlorohydryny w alkalicznym środowisku.

Celem otrzymania polieteroestru sposobem według wynalazku rozpuszcza się średniocząsteczkową dianową żywicę epoksydową o ciężarze cząsteczkowym od 500 do 1500 w rozpuszczalniku organicznym i ogrzewa z kwasem mineralnym, najkorzystniej z kwasem solnym, dodanym w ilości zbliżonej do stechiometrycznej w przeliczeniu na grupy epoksydowe. Zamiast gotowej żywicy epoksydowej można użyć roztwór surowej żywicy epoksydowej, stanowiącej nieoczyszczony produkt reakcji dianu z epichlorohydryną w alkalicznym środowisku. Po przereagowaniu kwasu mineralnego z grupami epoksydowymi oczyszcza się półprodukt do dalszego przerobu w sposób znany dla żywic epoksydowych: albo przez zubożenie roztworu, oddestylowanie wody wraz z częścią rozpuszczalnika i odsączenie zanieczyszczeń, albo przez płukanie wodą do zaniku reakcji na chlorki i oddestylowanie wody wraz z częścią rozpuszczalnika. Przy użyciu kwasu solnego i oczyszczonej żywicy epoksydowej wystarczy oddestylowanie rozpuszczalnika i wody bez dodatkowego filtrowania lub płukania.

W przypadku użycia kwasu solnego jako kwasu mineralnego półprodukt do reakcji z bezwodnikiem maleinowym zawiera na końcach cząsteczek grupy chlorohydrynowe.

Do reakcji z bezwodnikiem maleinowym bierze się powyższy półprodukt albo w postaci stałej żywicy albo w postaci odwodnionego roztworu w rozpuszczalniku organicznym.

W przypadku zastosowania stałej żywicy reakcję z bezwodnikiem maleinowym prowadzi się w temperaturze wyższej od temperatury topnienia żywicy, a niższej od 160°C.

Użyty do reakcji bezwodnik maleinowy winien zawierać jak najmniejszą ilość kwasu maleinowego (praktycznie poniżej 0,5%). Bezwodnik maleinowy bierze się w ilości nie większej (w przeliczeniu stechiometrycznym) od ilości grup wodorotlenowych w żywicy po reakcji z kwasem mineralnym.

Przed reakcją z bezwodnikiem maleinowym do żywicy dodaje się inhibitor, na przykład hydrochinon.

W warunkach tych reakcja z bezwodnikiem maleinowym przebiega wyłącznie w kierunku tworze-

nia się kwaśnych estrów maleinowych, nie zachodzi natomiast dalsza reakcja estryfikacji między grupami wodorotlenowymi i powstającymi grupami karboksylowymi, co spowodowało by powstanie produktu o budowie usieciowanej.

Nienasycony polieteroester rozpuszcza się na gorąco w inhibitowanym monomerze winylowym, akrylowym, lub allilowym, zwłaszcza w styrenie. Polieteroester można także zemleć i otrzymany proszek rozpuszczać w monomerze bezpośrednio przed utwardzaniem.

Monomer stosuje się w ilości od 45 do 200 części wagowych na 100 części wagowych polieteroestru.

Otrzymaną ciekłą żywicę utwardza się na zimno lub na gorąco za pomocą znanych utwardzaczy, ewentualnie z dodatkiem aktywatorów, na przykład na zimno za pomocą wodoronadtlenku cykloheksanonu lub nadtlenu metyloetyloketonu z dodatkiem aktywatora kobaltowego, albo na zimno za pomocą nadtlenu benzoilu z dodatkiem dwumetyloaniliny, lub też na gorąco za pomocą nadtlenu benzoilu. Żywice utwardzone na zimno korzystnie jest dotwardzać w podwyższonej temperaturze.

Utwardzone żywice polieteroestrowe otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się wysoką odpornością termiczną i bardzo dobrą odpornością chemiczną w podwyższonych temperaturach, dzięki czemu nadają się do wyrobów z tworzyw wzmocnionych (na przykład rur i zbiorników z żywic polieteroestrowych wzmocnionych włóknem szklanym), odlewów (na przykład elektrotechnicznych), klejów i kitów.

Przykład I. 500 g żywicy epoksydowej Epidian 012 (zawartość grup epoksydowych 0,10 gramorównoważnika (100 g żywicy, temperatura mięknienia 98°C) rozpuszcza się w 1,5 l metyloetyloketonu, dodaje się 40 ml 37%-owego kwasu solnego i ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1 godziny. Następnie oddestylowuje się metyloetyloketon wraz z niewielką ilością wody wprowadzonej z kwasem solnym. Destylację prowadzi się najpierw pod normalnym, a następnie zmniejszonym ciśnieniem. Do otrzymanego polieteru, zawierającego grupy wodorotlenowe wzdłuż łańcucha i grupy chlorohydrynowe na końcach łańcucha, dodaje się 140 g bezwodnika maleinowego, zawierającego nie więcej niż 0,5% kwasu maleinowego, oraz 0,03 g hydrochinonu i ogrzewa się w temperaturze 120°C w słabym prądzie CO₂ tak długo, dopóki liczba kwasowa żywicy nie przestanie się zmieniać. Czas ogrzewania wynosi około 4 godzin, a końcowa liczba kwasowa — około 150. Otrzymany polieteroester w ilości 660 g rozpuszcza się na gorąco w 660 g styrenu z dodatkiem 0,5 g hydrochinonu.

Przykład II. 2 kg (w przeliczeniu na czystą żywicę) otrzymanej po syntezie z dianu i epichlorohydryny w środowisku alkalicznym żywicy epoksydowej Epidian 1 (zawartość grup epoksydowych 0,18 gramorównoważnika (100 g) w postaci wilgotnych perełek zanieczyszczonych chlorkiem i wodorotlenkiem sodowym oraz nierozpuszczalnymi substancjami, rozpuszcza się w toluenie, zubożenie 5%-owym kwasem solnym i dodaje się

290 ml 37%-owego kwasu solnego. Otrzymany roztwór z zawiesiną soli nieorganicznych i innych substancji nierozpuszczalnych ogrzewa się w 80—100°C do zaniku grup epoksydowych w żywicy, poczym oddestylowuje się azeotropowo wodę wraz z częścią toluenu, rozcieńcza się suchym toluenem i filtruje pod ciśnieniem na prasie filtracyjnej lub na filtrze ciśnieniowym. Z otrzymanego roztworu oddestylowuje się toluen najpierw pod normalnym, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Do stopionej żywicy pozbawionej rozpuszczalnika dodaje się 0,74 kg bezwodnika maleinowego, zawierającego poniżej 0,5% kwasu maleinowego, oraz 0,12 g hydrochinonu i ogrzewa się w 120°C w słabym prądzie CO₂, dopóki liczba kwasowa nie przestanie spadać. Czas ogrzewania wynosi około 4 godziny a końcowa liczba kwasowa około 155. Otrzymaną żywicę w ilości 2,85 kg rozpuszcza się w 2,85 kg styrenu z dodatkiem 0,2 g hydrochinonu.

Przykład III. Żywicę epoksydową Epidian 1 w ilości 1 kg rozpuszcza się w 3 l toluenu i dodaje się 0,3 l 20%-owego kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 3 godzin, zobojętnia roztworem węgla sodowego, oddziela się warstwę organiczną i przemywa się ją wodą do zaniku reakcji na siarczany. Następnie oddestylowuje się toluen z resztkami wody, początkowo

pod normalnym, a przy końcu pod zmniejszonym ciśnieniem. Do otrzymanego produktu dodaje się 0,43 kg bezwodnika maleinowego, zawierającego poniżej 0,5% kwasu maleinowego, oraz 0,1 g hydrochinonu i ogrzewa przez 2 godziny w 100°C, a następnie — w 120°C w atmosferze azotu do uzyskania stałej liczby kwasowej. Otrzymaną żywicę rozpuszcza się w równej ilości styrenu, zawierającego 8% metakrylanu metylu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic kontaktowych, nadających się do utwardzania w temperaturze pokojowej lub podwyższonej przy użyciu katalizatorów polimeryzacji rodnikowej, **znamienny tym**, że produkt ogrzewania z kwasem mineralnym, zwłaszcza z kwasem solnym, do zaniku grup epoksydowych, żywicy epoksydowej o ciężarze cząsteczkowym od 500 do 1500, otrzymanej z dianu i epichlorohydryny w środowisku alkalicznym, ogrzewa się w temperaturze niższej od 150°C z bezwodnikiem maleinowym wziętym w ilości nie większej stechiometrycznie od ilości, odpowiadającej zawartości grup wodorotlenowych w żywicy epoksydowej po reakcji z kwasem mineralnym, a następnie rozpuszcza się otrzymany polieteroester w monomerze winylowym, akrylowym lub alilowym.