

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 98216

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.04.76 (P. 188 497)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszone: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1980

MKP C08g 17/16

Int. Cl². C08G 63/48

Twórcy wynalazku: Tadeusz Matynia, Elżbieta Chmielewska
Uprawniony z patentu : Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych, przez polikondensację glikolu z bezwodnikiem maleinowym i bezwodnikiem modyfikującym, a następnie rozpuszczenie uzyskanej żywicy w monomerze sieciującym lub w mieszaninie monomerów sieciujących.

Nienasycone żywice poliestrowe uzyskuje się w znanych sposobach przez polikondensację mieszaniny glikoli, bezwodnika maleinowego i innych modyfikujących bezwodników kwasowych lub kwasów dwukarboksylowych, takich jak bezwodnik ftalowy, kwas izoftalowy, tereftalowy, adypinowy, sebacynowy, bezwodnik czterochloroftalowy, czterowodoroftalowy, sześciowodoroftalowy, endometylenoczworowodoroftalowy.

W celu obniżenia współczynnika załamania światła, zwłaszcza przy wytwarzaniu żywic do laminatów przeświecających, jako bezwodniki lub kwasy modyfikujące stosuje się bezwodniki lub kwasy karboksylowe o charakterze cykloalifatycznym.

Obecnie stwierdzono, że nienasycone żywice poliestrowe, o znacznie obniżonym współczynniku załamania światła w stosunku do żywic poliestrowych o ogólnym przeznaczeniu, można otrzymać, stosując jako bezwodnik modyfikujący addukt terpenów zawartych w terpentynie z bezwodnikiem maleinowym i następnie rozpuszczenie otrzymanego poliestru w monomerze sieciującym lub mieszaninie monomerów sieciujących.

W sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie bezwodnik modyfikujący w ilości od 5–200 części, najkorzystniej od 40–140 części molowych na 100 części molowych użytego bezwodnika maleinowego.

Stosowany w sposobie według wynalazku jako bezwodnik modyfikujący, addukt terpenów zawartych w terpentynie z bezwodnikiem maleinowym składa się głównie z adduktów Dielsa i Aldera, α -fellandrenu, α -terpinenu i 3,8/9/-p-mentadienu. Addukt ten uzyskuje się w obecności kwasu lub substancji o charakterze kwasowym.

Syntezę nienasyconego poliestru przeprowadza się przez ogrzewanie glikolu, bezwodnika maleinowego i bezwodnika modyfikującego, stanowiącego addukt dienowy terpenów zawartych w terpentynie z bezwodnikiem maleinowym, w temperaturze 150–210°C, w atmosferze gazu obojętnego. Jako glikol stosuje się glikol etylenowy, dwuetylenowy, neopentyłowy, 1,3-butylenowy, dwupropylenowy lub 1,2-propylenowy.

Uzyskany w reakcji polikondensacji produkt — nienasycony poliester rozpuszcza się w monomerze sieciującym, jak styren, akrylan metylu, metakrylan metylu lub ich mieszaninie, w takiej ilości, aby uzyskać roztwór o stężeniu od 30 do 70% monomeru sieciującego lub mieszaniny monomerów sieciujących.

Uzyskaną żywicę poliestrową można stosować do wytwarzania materiałów warstwowych lub przy specjalnie dobranym składzie tak, aby współczynnik załamania światła był zbliżony do współczynnika załamania niskoalkalicznego włókna szklanego, do wytwarzania laminatów przeświecających.

Przykład I. Do mieszaniny 98 g bezwodnika maleinowego, 228 g glikolu neopentylowego i 234 g bezwodnika terpentynowomaleinowego dodaje się 0,1 g (0,02%) p-benzochinonu i ogrzewa się w temperaturze 155–165°C pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Syntezę prowadzi się w atmosferze CO₂. Następnie podnosi się temperaturę do 180–200°C i ogrzewa zawartość kolby w tej temperaturze przez 12 godzin, zbierając jednocześnie wydzieloną w toku reakcji wodę. W końcowej fazie kondensację prowadzi się pod próżnią. Otrzymuje się 500 g poliesteru nienasyconego o liczbie kwasowej 8 mg KOH/g. Uzyskany poliester rozpuszcza się w styrenie uzyskując roztwór o zawartości 50% monomeru sieciującego.

Przykład II. Mieszaninę 466 g glikolu dwumetylowego, 196 g bezwodnika maleinowego, 468 g bezwodnika terpentynowomaleinowego i 0,23 g (0,02%) p-benzochinonu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w atmosferze CO₂, w temperaturze 145–150°C przez 3 godziny. Następnie podnosi się temperaturę do 180°C i w tej temperaturze ogrzewa się zawartość kolby przez 20 godzin z oddestylowaniem wody kondensacyjnej. W końcowej fazie, kondensację prowadzi się pod próżnią. Otrzymuje się poliester nienasycony o liczbie kwasowej 9,5 mg KOH/g. Uzyskany poliester rozpuszcza się w mieszaninie monomerów sieciujących składającej się ze styrenu i metakrylanu metylu w stosunku 4 : 1. Uzyskano 40% roztwór poliesteru w mieszaninie monomerów sieciujących.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych, przez polikondensację glikolu z bezwodnikiem maleinowym i bezwodnikiem modyfikującym i następnie rozpuszczenie uzyskanego poliesteru nienasyconego w monomerze sieciującym lub mieszaninie monomerów sieciujących, z n a m i e n n y t y m, że jako bezwodnik modyfikujący stosuje się addukt terpenów zawartych w terpentynie z bezwodnikiem maleinowym, wytworzony w obecności kwasu lub substancji o charakterze kwasowym i składający się głównie z adduktów Dielsa i Aldera, α -fellandrenu, α -terpinenu i 3,8/9-p-mentadienu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosowany addukt jako bezwodnik modyfikujący dodaje się w ilości od 5 do 200 części molowych, najkorzystniej od 40 do 140 części molowych na 100 części molowych użytego bezwodnika maleinowego.