



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.09.77 (P. 200736)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.78

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08G 63/68

Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Zofia Kłosowska-Wońkowicz, Barbara Szilke, Ewa Kicko-Walczak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania trudnopalnych nienasyconych żywic poliestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trudnopalnych nienasyconych żywic poliestrowych przez ogrzewanie w jednym lub kilku stadiach epichlorohydryny, bezwodnika maleinowego, bezwodnika kwasu niezdolnego do kopolimeryzacji rodnikowej, zwłaszcza bezwodnika ftalowego, oraz związku zawierającego co najmniej jeden czynny atom wodoru w cząsteczce i korzystnie katalizatora, przy czym ogrzewanie prowadzi się bez wydzielania się wody kondensacyjnej i następnie rozpuszczenie uzyskanego poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym.

Znane są sposoby wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych z epichlorohydryny i bezwodników kwasowych oraz glikoli lub innych związków z czynnymi atomami wodoru, używanych do regulowania masy cząsteczkowej poliestru.

Przez ogrzewanie epichlorohydryny i bezwodników kwasowych bez wydzielania się wody kondensacyjnej trudno było jednak uzyskać nienasycone żywice poliestrowe o wysokiej odporności na działanie ognia, gdyż stosowane do tego celu surowce nie zapewniały dostatecznej zawartości chlorowca w produkcie.

Obecnie stwierdzono, że można uzyskać bardzo znaczny efekt zmniejszenia palności, jeżeli do regulowania masy cząsteczkowej poliestru stosuje się związek zawierający jedną lub więcej grup COOH, SO₃H, NH₂, NH i/lub alkoholowych, acetalowych, ketalowych lub fenolowych grup OH w cząsteczce,

2

przy czym grupy te mogą być jednakowe lub różne, a ponadto zawierający od 2 do 5 atomów chloru i/lub bromu i/lub od 1 do 3 atomów fosforu w cząsteczce.

5 Jako związek zawierający jedną lub więcej grup COOH w cząsteczce można zastosować kwas trójchlorooctowy, trójbromooctowy, 1,2-dwuchloropropionowy, 1,2-dwubromopropionowy, 1,2-dwuchlorobursztynowy, 1,2-dwubromobursztynowy, 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, 2,4,5-trójchlorofenoksyoctowy, 10 czterochloroftalowy lub czterobromoftalowy.

Jako związek zawierający jedną lub więcej grup SO₃H w cząsteczce można zastosować kwas 3,5-dwubromobenzenosulfonowy lub 1,2-dwuchloro- 15 benzenodwusulfonowy-3,5.

Jako związek zawierający jedną lub więcej grup NH₂ w cząsteczce można zastosować 2,4,6-trójchloroanilinę, 2,4,6-trójbromoanilinę, pięciokloroanilinę lub dwu/4-amino-3,5-dwubromofenylometan. 20

Jako związek zawierający jedną lub więcej grup NH w cząsteczce stosuje się zwłaszcza 2,4,6-trójbromo-N-metyloanilinę, 2,4,6-trójbromo-N-fenylometyloanilinę lub 2,2',4,4'-czterobromodwufenylom- 25 aminę.

Jako związek zawierający jedną lub więcej alkoholowych grup OH stosuje się zwłaszcza trójchloroetanol, 2,3-dwubromopropanol, 2,2-dwu/chlorometylo/-propanodiol-1,3, 2,2-dwu/bromometylo/-propanodiol-1,3, 3-chloro-2,2-dwu/chlorometylo/- 30 -propanol, 2,3-dwuchloropropanol, 1,3-dwuchloro-

propanol-2, 2-bromo-3-chloropropanol, 1-bromo-3-chloropropanol-2, 1-chloro-3-trójkloroacetoksypropanol-2, 1-chloro-3-/2,4-dwubromofenoksy/propanol-2, 1-chloro-3-/2,4,6-trójbromofenoksy/propanol-2, 1-chloro-3-/pięcioklorofenoksy/propanol-2, ortofosforan trój-/1-chloro-3-hydroksypropylowy-2 lub 3-chloro-2-hydroksypropylowy/, ortofosforan trój/2-hydroksyetylowy/ lub ortofosforan trój/2-hydroksypropylowy lub 1-hydroksypropylowy-2/.

Jako związek zawierający jedną lub więcej acetalowych, lub ketalowych grup OH stosuje się zwłaszcza wodzian chloralu, 2,2,2-trójkloro-1-/2-chloroetoksy/-etanol, 2,2,2-trójkloro-1-/3-dwuchloropropoksy/-etanol, 2,2,2-trójkloro-1-/3-dwuchloropropoksy-2/-etanol lub wodzian sześciokloroacetonu.

Jako związek zawierający jedną lub więcej fenolowych grup OH, stosuje się zwłaszcza 2,4-dwuchlorofenol, 2,4-dwubromofenol, 2,4,6-trójklorofenol, 2,4,6-trójbromofenol, techniczne mieszaniny czterochlorofenoli, pięcioklorofenol, techniczne mieszaniny dwuchloroksyfenoli lub dwubromoksyfenoli lub 2,2-dwu/3,5-dwubromo-4-hydroksyfenylo/propan.

W sposobie według wynalazku stosuje się znane katalizatory obejmujące różne grupy katalizatorów polimeryzacji anionowej i kationowej. Do polimeryzacji kationowej stosuje się kwasy protonowe i bezprotonowe, chlorki metali np. chlorek cynku, natomiast do polimeryzacji anionowej stosuje się aminy III-rzędowe, IV-rzędowe sole amoniowe oraz chlorki metali alkalicznych, jak chlorek litu, potasu, sodu, lub wodorotlenki metali alkalicznych.

Regulatory masy cząsteczkowej, które są związkami zawierającymi co najmniej jeden czynny atom wodoru w cząsteczce stosuje się zazwyczaj w ilości wynoszącej 1 mol na 10—20 moli substratów użytych do syntezy, co zapewnia uzyskanie masy cząsteczkowej poliestru od 600 do 3000 w zależności od wielkości cząsteczek substratów. W gotowym poliestrze jedna cząsteczka regulatora jednowartościowego lub dwuwartościowego przypada na jedną cząsteczkę poliestru.

W sposobie według wynalazku stosuje się epichlorohydrynę i bezwodniki kwasowe najkorzystniej wobec katalizatorów kopolimeryzacji anionowej w proporcjach molowych bliskich 1:1 w obecności regulatora stosowanego w ilościach 0,02—0,5 mola korzystnie 0,1—0,2 mola, na 1 mol epichlorohydryny, odpowiednio do założonej masy cząsteczkowej poliestru. Wobec katalizatorów kopolimeryzacji kationowej stosunki molowe bezwodników kwasowych do epichlorohydryny wynoszą około 1:2, a zawartość regulatora wynosi 0,02—0,5 mola na 1 mol epichlorohydryny.

Reakcję można prowadzić w kilku stadiach, np. regulatory, o grupach kwasowych lub fenolowych korzystnie ogrzewa się najpierw z epichlorohydryną, a regulatory o grupach alkoholowych — z bezwodnikami kwasowymi i następnie dodaje się brakujące surowce, lub w pierwszej kolejności ładuje się bezwodnik niezdolny do kopolimeryzacji, epichlorohydrynę i regulator, a po przereagowaniu wprowadza się bezwodnik maleinowy.

Reakcję prowadzi się początkowo w temperatu-

rze 80—120°C, korzystnie około 115°C, przez 3—6 godzin, następnie w temperaturze 140—180°C, korzystnie 160°C, w ciągu 2—4 godzin w środowisku beztlenowym aż do uzyskania liczby kwasowej poliestru wynoszącej 1—80 mg KOH/g i stopnia izomeryzacji maleinowo-fumarowej ponad 60%. Uzyskany poliestr nienasycony rozpuszcza się w monomerze sieciującym zwłaszcza styrenie, ftalanie dwualkilowym, metakrylanie metylu, lub dwumetakrylanie glikolu trójetylenowego. Uzyskaną nienasyconą żywicę poliestrową, o zawartości 30—50% wagowych monomeru sieciującego, korzystnie z dodatkiem substancji zwiększających ognioodporność, jak trójtlenek antymonu, utwardza się znanyymi układami utwardzającymi, stosowanymi do utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych do laminatów, odlewów i lakierów.

Korzyścią wynikającą ze stosowania sposobu wytwarzania według wynalazku jest to, że uzyskiwane nienasycone żywice poliestrowe po utwardzeniu charakteryzują się szczególnie dobrą odpornością na działanie ognia.

Przykład I. W kolbie pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się w ciągu 1 godziny w temperaturze 110°C 1 mol epichlorohydryny, 0,5 mola 2,2-dwu/3,5-dwubromo-4-hydroksyfenylo/propanu, i 0,1% wagowego benzylodwumetyloaminy licząc na masę surowców.

Następnie dodaje się 1 mol bezwodnika maleinowego i 1 mol bezwodnika ftalowego. Po stopieniu surowców przy ciągłym mieszanii wkrapla się 1,8 mola epichlorohydryny w ciągu 3 godzin. Po wklepieniu epichlorohydryny utrzymuje się nadal temperaturę 110°C, aż do osiągnięcia liczby kwasowej 16 mg KOH/g. Następnie podnosi się temperaturę do 160°C i wygrzewa się poliestr w ciągu 2 godzin w atmosferze gazu obojętnego. Po ochłodzeniu do temperatury 110°C uzyskany poliestr o liczbie kwasowej równej 10 mg KOH/g i temperaturze mięknięcia 90°C rozpuszcza się w styrenie w stosunku wagowym 64:36.

Uzyskana żywica poliestrowa po utwardzeniu charakteryzuje się dobrymi własnościami mechanicznymi oraz dobrą odpornością na działanie płomienia. Indeks tlenowy utwardzonej żywicy poliestrowej wynosi 27%, a po dodaniu 5% trójtlenku antymonu wartość indeksu tlenowego wzrasta do 35%.

Przykład II. W kolbie pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 90°C 1 mol bezwodnika maleinowego, 0,1 mola kwasu trójklorooctowego i 0,2% wagowego chlorku cynku, licząc na masę surowców. Po stopieniu surowców przy ciągłym mieszanii wkrapla się przez 1,5 godziny 2 mole epichlorohydryny.

Po wklepieniu epichlorohydryny utrzymuje się nadal temperaturę 90°C aż do osiągnięcia liczby kwasowej 50 mg KOH/g. Uzyskany poliestr rozpuszcza się w styrenie w stosunku wagowym 64:36.

Przykład III. W kolbie pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 110°C 3 mole bezwodnika maleinowego, 3 mole bezwodnika ftalowego, 1 mol mieszaniny, 2,3-dwuchloropropanolu

i 1,3-dwuchloropropanolu-2 i 0,1% wagowego chloru litu, licząc na łączną masę surowców.

Po stopieniu surowców przy ciągłym mieszaniu wkrapla się do kolby 6 moli epichlorohydryny. Po wdropleniu epichlorohydryny utrzymuje się nadal temperaturę 110°C aż do osiągnięcia liczby kwasowej 10 mg KOH/g. Następnie podnosi się temperaturę do 160°C i wygrzewa się w atmosferze gazu obojętnego w ciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury 110°C uzyskany poliestr o liczbie kwasowej 10 mg KOH/g i temperaturze mięknięcia 65°C rozpuszcza się w styrenie w stosunku wagowym 64:36 z dodatkiem 0,02% wagowego, p-III-rzęd. butylopirokatechiny.

Przykład IV. W kolbie pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 90°C 2 mole bezwodnika maleinowego, 1 mol bezwodnika ftalowego, 1 mol mieszaniny 2-bromo-3-chloropropanolu i 1-bromo-3-chloropropanolu-2 i 0,4% wagowego chloru cynku, licząc na łączną masę surowców w kolbie. Po stopieniu surowców i przy ciągłym mieszaniu wkrapla się do kolby 6,9 mola epichlorohydryny.

Po wdropleniu epichlorohydryny utrzymuje się nadal temperaturę 90°C, aż do osiągnięcia liczby kwasowej około 4 mg KOH/g. Poliestr rozpuszcza się w metakrylanie metylu w stosunku wagowym 60:40.

Przykład V. W kolbie pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 110°C 1,5 mola bezwodnika maleinowego, 0,5 mola bezwodnika ftalowego, 0,4 mola 2,2-dwu/3,5-dwubromo-4-hydroksyfenylopropanu i 0,1% wagowego benzylodwumetyloaminy, licząc na łączną masę surowców. Po stopieniu surowców i przy ciągłym mieszaniu wkrapla się do kolby 2 mole epichlorohydryny.

Po wdropleniu całości epichlorohydryny podnosi się temperaturę do 115°C i utrzymuje się ją aż do osiągnięcia liczby kwasowej poniżej 60 mg KOH/g.

Następnie podnosi się temperaturę do 160°C i wygrzewa się poliestr w atmosferze gazu obojętnego przez 2 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury 110°C uzyskany poliestr rozpuszcza się w styrenie w stosunku wagowym 64:36.

Przykład VI. W kolbie pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 80°C 3 mole bezwodnika maleinowego, 1 mol kwasu 1,2-dwubromobursztynowego i 0,6% wagowego chloru cynku, licząc na łączną masę surowców w kolbie.

Przy ciągłym mieszaniu wkrapla się do kolby 7 moli epichlorohydryny, a po wdropleniu całości epichlorohydryny utrzymuje się temperaturę 100°C aż do osiągnięcia liczby kwasowej poniżej 15 mg KOH/g. Uzyskany poliestr rozpuszcza się w styrenie w stosunku wagowym 64:36 i 0,01% wagowego hydrochinonu.

Przykład VII. W kolbie z mieszadłem pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się do temperatury 100°C 1 mol wodzianu chloralu i 3 mole bezwodnika maleinowego w ciągu 1 godziny. Następnie dodaje się 3 mole bezwodnika ftalowego i 0,1% wagowego chloru sodu oraz wkrapla się porcjami 6,5 mola epichlorohydryny.

Temperaturę 100°C utrzymuje się aż do uzyska-

nia liczby kwasowej poniżej 10 mg KOH/g. Użytkany poliestr rozpuszcza się w dwumetakrylanie glikolu trójetylenowego w stosunku wagowym 55:45, z dodatkiem 0,005% wagowego hydrochinonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trudnopalnych nienasyconych żywic poliestrowych przez ogrzewanie w jednym lub kilku stadiach epichlorohydryny, bezwodnika maleinowego, bezwodnika kwasu niezdolnego do kopolimeryzacji rodnikowej, zwłaszcza bezwodnika ftalowego, oraz związku zawierającego co najmniej jeden czynny atom wodoru w cząsteczce i korzystnie katalizatora, przy czym ogrzewanie prowadzi się bez wydzielania się wody kondensacyjnej i następnie rozpuszczenie uzyskanego poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym, **znamienny tym**, że jako związek zawierający co najmniej jeden czynny atom wodoru w cząsteczce stosuje się związek zawierający jedną lub więcej grup COOH, SO₃H, NH₂, NH i/lub alkoholowych, acetalowych, ketalowych lub fenolowych grup OH w cząsteczce, przy czym grupy te mogą być jednakowe lub różne, a ponadto zawierający od 2 do 5 atomów chloru i/lub bromu i/lub od 1 do 3 atomów fosforu w cząsteczce.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek zawierający jedną lub więcej grup COOH stosuje się kwas trójchlorooctowy, kwas trójbromooctowy, kwas 1,2-dwuchloropropionowy, kwas 1,2-dwubromopropionowy, kwas 1,2-dwuchlorobursztynowy, kwas 1,2-dwubromobursztynowy, kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, kwas 2,4,5-trójchlorofenoksyoctowy, kwas czterochloroftalowy lub kwas czterobromoftalowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek zawierający jedną lub więcej grup SO₃H stosuje się kwas 3,5-dwubromobenzenosulfonowy lub kwas 1,2-dwuchlorobenzenodwusulfonowy-3,5.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek zawierający jedną lub więcej grup NH₂ stosuje się 2,4,6-trójchloroanilinę, 2,4,6-trójbromoanilinę, pięciochloroanilinę lub dwu/4-amino-3,5-dwubromofenylo/metan.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek zawierający jedną lub więcej grup NH stosuje się 2,4,6-trójbromo-N-metyloanilinę, 2,4,6-trójbromo-N-fenylometyloanilinę lub 2,2',4,4'-czterobromodwufenyloaminę.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek zawierający jedną lub więcej alkoholowych grup OH stosuje się trójchloroetanol, 2,3-dwubromopropanol, 2,2-dwu-/chlorometylo/-propandiol-1,3, 2,2-dwu/bromometylo/-propandiol-1,3, 3-chloro-2,2-dwu-/chlorometylo/-propanol, 2,3-dwu-chloropropanol, 1,3-dwuchloropropanol-2, 2-bromo-3-chloropropanol, 1-bromo-3-chloropropanol-2, 1-chloro-3-trójchloroacetoksypropanol-2, 1-chloro-3-/2,4-dwubromofenoksy/propanol-2, 1-chloro-3-/2,4,6-trójbromofenoksy/propanol-2, 1-chloro-3-/pięciochlorofenoksy/-propanol-2, ortofosforan trój/1-chloro-3-hydroksy/propylowy-2 lub 3-chloro-2-hydro-

ksypropylowy, ortofosforan trój/2-hydroksyetylowy/ lub ortofosforan trój/2-hydroksypropylowy lub 1-hydroksypropylowy-2/.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek zawierający jedną lub więcej acetalowych lub ketalowych grup OH stosuje się wodzian chloralu, 2,2,2-trójchloro-1-/2-chloroetoksy/-e-tanol, 2,2,2-trójchloro-1-/2,3-dwuchloropropoksy/-e-tanol, 2,2,2-trójchloro-1-/1,3-dwuchloropropoksy-2/e-tanol lub wodzian sześciochloroacetonu.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek zawierający jedną lub więcej feno-

lowych grup OH stosuje się 2,4-dwuchlorofenol, 2,4-dwubromofenol, 2,4,6-trójchlorofenol, 2,4,6-trój-bromofenol, techniczne mieszaniny czterochlorofenoli, pięciochlorofenol, techniczne mieszaniny dwuchloroksylenoli lub dwubromoksylenolu lub 2,2-dwu/3,5-dwubromo-4-hydroksyfenylo/propan.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związki zawierające co najmniej jeden czynny atom wodoru oraz chlor i/lub brom i/lub fosfor w cząsteczce stosuje się w ilości 0,02—0,5 mola, korzystnie 0,1—0,2 mola na 1 mol epichlorohydryny.