



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.09.77 (P. 200643)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981

Int. Cl.²
C08G 63/18

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
P. 200643 09.04.79

Twórcy wynalazku: Zbigniew Jedliński, Antoni Kotas, Bolesław Ryn-
dak, Stanisław Mazur, Jan Czarnecki, Mieczysław
Walkowicz, Stanisław Jedliński

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Zakład Polimerów,
Zabrze (Polska)

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o regularnej strukturze sieci

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o regularnej strukturze sieci o własnościach chemo- i termoodpornych.

Znany jest z opisu patentowego USA nr 3 901 953 5 sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych polegający na trójetapowym procesie. W pierwszym etapie stosuje się tereftalan dwu-alkilu z alkoholem wielowodorotlenowym w obecności katalizatora, w drugim etapie otrzymany produkt reakcji polikondensuje się z nienasyconym kwasem dwukarboksylowym, alkoholem wielowodorotlenowym i ewentualnie nasyconym kwasem dwukarboksylowym. W trzecim etapie otrzymany nienasycony poliestr rozpuszcza się w monomerze 15 winylowym, otrzymując nienasyconą żywicę poliestrową. Reakcja w etapie pierwszym i drugim prowadzona jest w obecności hydrohinonu i fosfin.

Znane są z opisów patentowy polskich Nr 57 061 (analog opis patentowy RFN DOS Nr 1 745 241) 20 i Nr 87 109 sposoby otrzymywania poliestru polegające na jednoczesnym wprowadzeniu do środowiska reakcji poza adduktem dienowym 2-naftolu z bezwodnikiem maleinowym, bezwodnikiem maleinowym, bezwodnika nienasyconego np. bezwodnika maleinowego i glikolu np. 1,2-propyleno- 25 wego, przy czym stosunek molowy sumy kwasów do glikoli równy jest 1. Otrzymane tymi sposobami poliestry liniowe posiadają statystyczne, przypadkowe rozmieszczeniem podwójnych wiązań wzdłuż 30

2 łańcucha poliestru. Z poliestrów tych otrzymuje się nienasycone żywice poliestrowe przez rozpuszczenie w monomerach sieciujących np. styrenie, które po usieciowaniu dają utwardzone żywice poliestrowe o statystycznej, nieregularnej strukturze sieci, co uwidacznia się w pogorszeniu własności fizyko-mechanicznych i odporności chemicznej.

5 Celem wynalazku było uzyskanie utwardzonej żywicy poliestrowej o lepszych własnościach fizyko-mechanicznych i lepszej odporności chemicznej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że w pierwszym etapie mieszaninę surowego adduktu dienowego 2-naftolu z bezwodnikiem maleinowym polikondensuje się w temperaturze 180°—200°C z nadmiarem glikolu i/lub z dwuwodorotlenowym alkoholem aromatycznym w ilości 0,1 do 3 moli 10 alkoholu na mol adduktu. Otrzymany produkt kondensuje się w drugim etapie w temperaturze 160—210°C z nienasyconym kwasem lub jego bez- 15 wodnikiem z dodatkiem glikolu i/lub dwuwodorotlenowego alkoholu aromatycznego w ilości równomolowej z kwasem lub jego bezwodnikiem. Tak 20 otrzymany produkt po rozpuszczeniu w styrenie poddaje się kopolimeryzacji w celu otrzymania utwardzonej żywicy poliestrowej.

W sposobie według wynalazku jako glikol stosuje się glikol propylenowy, dwuetylenowy, dwu- 30 propylenowy lub butylenowy. Jako dwuwodoro-

tlenowy alkohol aromatyczny stosuje się alkoksylowe pochodne 4,4'-dihydroksy-dwufenylopropanu-2,2 lub dihydroksydwunaftydu lub dihydroksydwunaftylometanu. Jako nienasycony kwas lub jego bezwodnik stosuje się kwas maleinowy, kwas fumarowy lub ich bezwodniki.

Stwierdzono, że kontrolowaną syntezę według wynalazku prowadzi w pierwszej fazie reakcji do otrzymania oligoestrów nasyconych w wyniku reakcji adduktu dienowego 2-naftolu z bezwodnikiem maleinowym z nadmiarem glikolu.

Następnie zaś w drugiej fazie reakcji przez dodanie bezwodnika maleinowego lub kwasu nienasyconego, co powoduje tworzenie się sekwencji oligoestrów nasyconych na przemian z sekwencjami oligoestrów nienasyconych w łańcuchu poliestru. W wyniku tej reakcji otrzymane blokowe poliestry kopolimeryzuje się ze styrenem i otrzymuje się utwardzoną żywicę poliestrową charakteryzującą się o 20% lepszymi parametrami fizyko-mechanicznymi i zwiększoną chemoodpornością od żywic otrzymanych znanymi metodami.

Wytrzymałość na zerwanie i zginanie oraz wydłużenie przy zerwaniu laminatów poliestrowo-szklanych otrzymanych z żywicy sposobem według wynalazku ulega podwyższeniu o około 20% w stosunku do takich samych laminatów uzyskanych z żywicy otrzymanej znanymi metodami, przy czym te korzystne parametry mechaniczne dla laminatów poliestrowo-szklanych, odnoszą się do temperatury 115°C. Otrzymane produkty są niewrażliwe na długotrwałe działanie silnych kwasów nieorganicznych i organicznych takich, jak np. kwas solny, siarkowy, mlekowy, na działanie paliw płynnych i rozpuszczalników, jak np. benzen, ksylen, toluen, n-heksan i alkohole, oraz na działanie roztworów soli i zasad lub ścieków przemysłowych itp.

Sposób według wynalazku bliżej określają podane przykłady.

Przykład I. 1 Mol adduktu bezwodnika maleinowego i 2-naftolu (otrzymanego według znanego sposobu) ogrzewa się w reaktorze pod chłodnicą zwrotną w atmosferze azotu i przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 180°C w ciągu kilku godzin z 1,6 mola glikolu propylenowego-1,2 do uzyskania liczby kwasowej 40 mg KOH/g. Następnie po schłodzeniu mieszaniny do 160°C dozuje się do reaktora 1 mol bezwodnika maleinowego i 0,6 mola glikolu propylenowego-1,2 i stopniowo podwyższając temperaturę do 205°C prowadzi się polikondensację do liczby kwasowej 35-42 mg KOH/g. Otrzymany poliestr wprowadza się w temperaturze 150°C na taśmę luskującą. Otrzymany poliestr kopolimeryzuje się ze styrenem.

Przykład II. 2 Mole adduktu bezwodnika maleinowego i 2-naftolu, ogrzewa się z 2,5 mola glikolu dwupropylenowego w temperaturze 190°C do uzyskania liczby kwasowej 40 mg KOH/g. Następnie po schłodzeniu do 160°C dodaje się 1 mol bezwodnika maleinowego i 0,8 mola glikolu dwupropylenowego i ogrzewa stopniowo podnosząc temperaturę do 205°C do uzyskania liczby kwasowej 35-42 mg KOH/g i wprowadza na taśmę

luskującą. Otrzymany poliestr kopolimeryzuje się ze styrenem.

Przykład III. 1 Mol adduktu bezwodnika maleinowego i 2-naftolu ogrzewa się w reaktorze pod chłodnicą zwrotną w atmosferze gazu obojętnego przy mieszaniu i stopniowym zwiększaniu temperatury od 130° do 200°C w miarę przebiegu reakcji z 1,3 mola glikolu propylenowego-1,2. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury 200°C syntezę prowadzi się do uzyskania liczby kwasowej 40 mg KOH/g. Następnie po schłodzeniu zawartości reaktora do 140°C dozuje się 1 mol dihydroksyetoksydwunaftydu-1,1 i 1,1 mola bezwodnika maleinowego i ogrzewa się w temperaturze 205°C do uzyskania liczby kwasowej mieszaniny poliestru 35 mg KOH/g. Otrzymany produkt kopolimeryzuje się ze styrenem.

Przykład IV. 1 Mol adduktu bezwodnika maleinowego i 2-naftolu i 1,3 mola glikolu propylenowego-1,2 ogrzewa się w reaktorze pod chłodnicą zwrotną w atmosferze gazu obojętnego i mieszając zwiększa się temperaturę zawartości reaktora od 130° do 200°C w miarę przebiegu reakcji. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury 200°C prowadzi się do uzyskania liczby kwasowej 40 mg KOH/g. Następnie po schłodzeniu zawartości reaktora do 140°C dozuje się do reaktora 1 mol dihydroksyetoksydwunaftylometanu, oraz 1,1 mola bezwodnika maleinowego i ogrzewa w temperaturze 210°C do uzyskania liczby kwasowej poliestru 35 mg KOH/g. Otrzymany poliestr kopolimeryzuje się ze styrenem.

Przykład V. 1 Mol adduktu bezwodnika maleinowego i 2-naftolu i 1,3 mola glikolu propylenowego-1,2 ogrzewa się w reaktorze pod chłodnicą zwrotną w atmosferze gazu obojętnego i mieszając zwiększa się temperaturę zawartości reaktora od 130° do 200°C w miarę przebiegu reakcji. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury 200°C syntezę prowadzi się do uzyskania liczby kwasowej 40 mg KOH/g. Następnie po schłodzeniu zawartości reaktora do 140°C dozuje się 1 mol propoksylowanego dianu (diamolu), oraz 1,1 mola bezwodnika maleinowego i ogrzewa się do temperatury 200°C do uzyskania liczby kwasowej poliestru 35 mg KOH/g. Otrzymany produkt kopolimeryzuje się ze styrenem.

Przykład VI. 1 Mol adduktu bezwodnika maleinowego i 2-naftolu ogrzewa się w reaktorze pod chłodnicą zwrotną w atmosferze gazu obojętnego i przy ciągłym mieszaniu z 1,6 mola glikolu propylenowego-1,2. Temperaturę zawartości reaktora zwiększa się (w miarę przebiegu reakcji ze 130°C do 200°C) a następnie ustala się na poziomie 200°C. Po osiągnięciu liczby kwasowej 45 mg KOH/g zawartość reaktora schładza się do 160°C, dodaje 1 mol kwasu fumarowego i 0,8 mola glikolu propylenowego-1,2 i ogrzewa się stopniowo do temperatury 205°C do osiągnięcia przez poliestr liczby kwasowej 35 mg KOH/g. Otrzymany poliestr kopolimeryzuje się ze styrenem.

Przykład VII. 1 Mol bezwodnika maleinowego i 2-naftolu ogrzewa się w reaktorze pod chłodnicą zwrotną w atmosferze gazu obojętnego z 1,3 mola glikolu propylenowego-1,2. Mieszając

zwiększa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej od 130° do 200°C w miarę przebiegu reakcji. Po osiągnięciu przez mieszaninę temperatury 200°C syntezę prowadzi się do uzyskania liczby kwasowej 40 mg KOH/g. Następnie po schłodzeniu zawartości reaktora do 140°C dozuje się do reaktora 1 mol propoksylowanego dianu, oraz 1,1 mola kwasu fumarowego i ogrzewa się w temperaturze 200°C do uzyskania liczby kwasowej poliesteru 35 mg KOH/g. Otrzymany poliester kopolimeryzuje się ze styrenem.

Przykład VIII. 1 Mol adduktu bezwodnika maleinowego i 2-naftolu ogrzewa się w reaktorze pod chłodnicą zwrotną w atmosferze azotu i przy ciągłym mieszanii w temperaturze 200°C w ciągu kilku godzin z 1,6 mola glikolu butylenowego-1,4 do uzyskania liczby kwasowej 40 mg KOH/g. Następnie po schłodzeniu mieszaniny do 180°C dozuje się do reaktora 1 mol bezwodnika maleinowego i 0,6 mola glikolu butylenowego-1,4 i stopniowo podwyższając temperaturę do 205°C prowadzi się polikondensację do liczby kwasowej 35-42 mg KOH/g. Otrzymany poliester wprowadza się w temperaturze 150°C na taśmę luskującą, a następnie kopolimeryzuje się ze styrenem.

Przykład IX. 1 Mol adduktu bezwodnika maleinowego z 2-naftolem i 1 mol propoksylowanego dianu (diamolu), oraz 0,3 mola glikolu propylenowego-1,2 ogrzewa się w reaktorze pod chłodnicą zwrotną w atmosferze gazu obojętnego i jednocześnie zwiększa się temperaturę zawartości reaktora w miarę przebiegu reakcji od 130°C do 200°C. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury 200°C syntezę prowadzi się do uzyskania liczby kwasowej 40 mg KOH/g. Następnie po schłodzeniu zawartości reaktora do 140°C dozuje się do reaktora 1 mol glikolu propylenowego-1,2 oraz 1,1 mola bezwodnika maleinowego i ogrzewa się stopniowo do temperatury 200°C, do uzyskania

liczby kwasowej 35 mg KOH/g. Otrzymany poliester kopolimeryzuje się ze styrenem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o regularnej strukturze sieci, na drodze polikondensacji adduktu dienowego 2-naftolu z bezwodnikiem maleinowym i alkoholem dwuwodorotlenowym, a następnie kondensacji z nienasyconym kwasem lub jego bezwodnikiem i kopolimeryzacji w monomerze sieciującym, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie mieszaninę surowego adduktu dienowego 2-naftolu z bezwodnikiem maleinowym polikondensuje się w temperaturze 180° do 200°C z nadmiarem glikolu i/lub dwuwodorotlenowego alkoholu aromatycznego w ilości 0,1 do 3 moli alkoholu na mol adduktu, po czym otrzymany produkt kondensuje się w drugim etapie w temperaturze 160°—210°C z nienasyconym kwasem lub jego bezwodnikiem z dodatkiem glikolu i/lub dwuwodorotlenowego alkoholu aromatycznego w ilości równomolowej z kwasem lub jego bezwodnikiem, a następnie po rozpuszczeniu w styrenie poddaje się kopolimeryzacji do uzyskania utwardznej żywicy poliestrowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dwuwodorotlenowy alkohol aromatyczny stosuje się dwualkoksylowe pochodne 4,4'-dwydroksydwufenylopropanu-2,2 lub pochodne dwuwodorotlenowego alkoholu aromatycznego 2,2'-dwydroksydwunaftylu lub dwuwodorotlenowego alkoholu aromatycznego 2,2'-dwydroksydwunaftylometanu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako glikol stosuje się glikol propylenowy, dwuetylenowy, dwupropylenowy, lub butylenowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nienasycony kwas lub jego bezwodnik stosuje się kwas maleinowy, kwas fumarowy lub ich bezwodnik.