

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

125545

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.02.80 (P. 221931)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.08.81

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1985

Int. Cl.³

C08G 63/76
C08L 67/06

Twórcy wynalazku: Zofia Kłosowska-Wołkowicz, Piotr Penczek, Ewa Kicko-Walczak

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

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonym parowaniu monomeru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonym parowaniu monomeru, stosowanych do wyrobu laminatów, tłoczyw, powłok lakierowanych i odlewów.

Znany jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych przez rozpuszczenie poliestrów nienasyconych w monomerach z ewentualnym dodatkiem inhibitorów, napelnaczy i inicjatorów polimeryzacji. Monomery do żywic poliestrowych są lotne i wyparowują częściowo podczas przetwórstwa przed utwardzeniem żywicy, zwłaszcza z bardzo cienkich powłok lakierowych i cienkich laminatów o dużej powierzchni. Aby zapobiec parowaniu lotnych monomerów, wprowadza się do żywicy i lakierów poliestrowych dodatki typu parafiny, wosków, cerezyny oraz emulgatorów dających emulsje „woda w oleju” i „olej w wodzie”. Znane jest np. z opisów patentowych Wielkiej Brytanii nr 713332, 744468 i 774807 oraz z francuskiego opisu patentowego nr 1061133 stosowanie jako dodatków zapobiegających parowaniu monomerów do żywicy i lakierów poliestrowych małych ilości parafiny lub wosków, które wydzielają się na powierzchni podczas utwardzania żywicy i chronią ją od dostępu tlenu, zmniejszając jednocześnie szybkość parowania lotnych monomerów. Dodatki te tworzą jednak warstwę podziałową, zmniejszającą przyczepność następnych warstw laminatu lub powłoki lakierowej do wcześniej zżelowanego

2

lub utwardzonego podłoża. Inny sposób znany z opisu patentowego RFN nr 2554930 poleca dodatek — do żywicy i tłoczyw poliestrowych — wosków, pochodnych sorbitolu, gliceryny, polioksyetyleny, trójmetylopropanu, pentaerytrytu, butanetriolu, pentozy, heksozy i innych wielowartościowych alkoholi, nazywając je ogólnie emulgatorami typu „woda w oleju” lub „olej w wodzie”, a nie woskami. Mają one ograniczoną rozpuszczalność w żywicy poliestrowej i wiele z nich powoduje mętność żywicy po utwardzeniu.

Nieoczekiwanie okazało się, że można otrzymać nienasycone żywice poliestrowe o zmniejszonym parowaniu monomeru przez rozpuszczanie poliestru nienasyconego w monomerze i wprowadzanie do 100 części wagowych uzyskanej w ten sposób żywicy poliestrowej 0,005—5 części wagowych oddzielnie lub w mieszaninie związków o wzorze ogólnym $[R\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}]_n\text{A}$, w którym R oznacza grupę alkilową, alkenylową, alkadienylową, hydroksyalkilową lub hydroksyalkenylową, zawierającą 12—22 atomów węgla, zwłaszcza nierozgałęzioną, A oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilową, alkenylową lub alkilokarbonylową, zawierającą 2—8 atomów węgla, przy czym n wynosi 1, lub liniową lub rozgałęzioną grupę alkenylową lub alkenylenową, zawierającą 2—8 atomów węgla, lub grupę o wzorze ogólnym $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_1-\text{CO}-$, w którym 1 wynosi od 2 do 8, lub grupę o wzorze ogólnym $-\text{A}_1-[\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})]_r$

— lub $A_1-[O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-A_1]_r$, w którym A_1 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilenową, zawierającą 2—6 atomów węgla lub grupę o wzorze ogólnym $-A_2-O-A_2-$ lub grupę $-A_2-O-A_2-O-A_2-$, w którym A_2 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilenową, zawierającą 2—4 atomów węgla, zwłaszcza grupę $-CH_2CH_2-$ lub $-CH_2-CH(CH_3)-$, a r wynosi od 0 do 3, przy czym n wynosi 2.

Związki o wzorze ogólnym $[RCOOCH_2CH(OH)CH_2O]_nA$, stosowane w sposobie według wynalazku, otrzymuje się najkorzystniej przez ogrzewanie związków epoksydowych z kwasami jednokarboksylowymi. Jako katalizatory można stosować związki o charakterze zasad, zwłaszcza aminy trzeciorzędowe.

Jako wyjściowe związki epoksydowe stosuje się związki o wzorze ogólnym 1, w którym A i n mają podane powyżej znaczenia, np. eter allilowoglicydylowy, alifatyczne żywice epoksydowe o liczbowo średniej masie cząsteczkowej 300—600, sebacynian dwuglicydylowy lub żywice z oligomerów epichlorohydryny.

Jako wyjściowe kwasy jednokarboksylowe stosuje się kwasy o wzorze ogólnym $RCOOH$, w którym R ma podane powyżej znaczenie, np. kwas stearynowy, palmitynowy, behenowy, linolowy, linolenowy, rycynolowy lub rycylenowy.

Wymienione związki są rozpuszczalne w żywicy poliestrowej, nie powodują mętności żywicy po utwardzeniu i nie tworzą warstwy podziałowej między oddzielnymi wykonywanymi warstwami odlewów, powłoki lub laminatu, a żywice poliestrowe z dodatkiem tych związków charakteryzują się doskonałą przyczepnością następnych warstw odlewów, powłoki lub laminatu poliestrowo-szklanego do wcześniej żelowanego lub utwardzonego podłoża.

W skład nienasyconych żywic poliestrowych według wynalazku wchodzi monomery sieciujące i znane oligoestry akrylowe lub metakrylowe lub poliestry maleinowe lub fumarowe, ewentualnie modyfikowane w znany sposób kwasem ftalowym, czterochloroftalowym, czterobromoftalowym, izoftalowym, tereftalowym, adypinowym, sebacynowym, adduktami dienowymi bezwodnika maleinowego z butadienem, heksadienem, antracemem, β -naftolem, terpenami, cyklopentadienem, sześcioclorocyklopentadienem, kwasami żywicznymi kalafonii lub innymi znanymi kwasami i bezwodnikami kwasowymi.

W skład znanych poliestrów maleinowych lub fumarowych wchodzi następujące glikole: etylenowy, dwuetylenowy, polietylenowe, 1,2-propylenowy, dwupropylenowe, polipropylenowe, 1,3-butylenowy, 1,6-heksylenowy, neopentyłowy, propoksyłowany i etoksylowany dian, 1,2-cykloheksanodiol, z ewentualnym dodatkiem alkoholi jednofunkcyjnych i wielofunkcyjnych, jako gliceryna, trójmetylolopropan, heksanotriole i inne. Jako oligoestry akrylowe i metakrylowe stosuje się związki o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a m wynosi od 0 do 4, lub metakrylowego do żywic epoksydowych. Jako monomery sieciujące stosuje się zwłaszcza styren,

metakrylan metylu, octan winylu i oligoestry akrylowe, oddzielnie lub w mieszaninie. W celu stabilizacji roztworów oligoestrów lub poliestrów w monomerach sieciujących dodaje się hydrochinon, metylohydrochinon, chinony, kwas pikrynowy i inne związki. Jako napelniacze do żywic poliestrowych stosuje się włókno szklane, krede, kaolin, mączkę kwarcową, azbest, krzemionkę, tlenek magnezu i inne znane napelniacze. Żywice poliestrowe utwardza się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej za pomocą inicjatorów rodnikowych: nadtlenku benzoylu, metyloetyloketonu, cykloheksanonu, wodoronadtlenku kumenu, nadtlenku chlorobenzoylu, dwukumylu, ewentualnie w obecności przyspieszaczy aminowych lub kobaltowych albo też utwardza się za pomocą promieniowania ultrafioletowego lub widzialnego przy użyciu odpowiednich uczulaczy, albo promieniowaniem wysokoenergetycznym.

Do znanych żywic poliestrowych dodaje się związki według wynalazku albo bezpośrednio po syntezie podczas rozpuszczania oligoestru lub poliestru w monomerze, albo przed użyciem żywicy poliestrowych w przetwórstwie, podczas mieszania żywicy z napelniaczami i inicjatorami.

Związki według wynalazku dodane bezpośrednio po syntezie nie wpływają na zmianę stabilności gotowej żywicy poliestrowej, rozpuszczają się dając jednorodne roztwory i nie wytrącają się z roztworu podczas składowania. Związki według wynalazku dodane zarówno przed okresem składowania, jak i bezpośrednio przed użyciem żywicy poliestrowych w przetwórstwie nie zmieniają w sposób istotny własności technologicznych, jak czas żelowania i lepkość, ani własności mechanicznych i fizycznych żywicy i laminatu po utwardzeniu w porównaniu z żywicą bez dodatku tych związków.

Przykład I. Do 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej z 2,2-dwu[4-(hydroksypropoksy)fenylo]propanu, bezwodnika maleinowego i polioksy-1,2-propylenodiolu zawierającej 50% wagowych styrenu dodaje się 1 część wagową związków opisanych w tabeli 1. Po dokładnym wymieszaniu kompozycję w ilości 50 g wylewa się na płytki Petriego o powierzchni 95 cm², umieszcza się je w miejscu o ustalonym ruchu powietrza 0,4 m/s i ustalonej temperaturze 22±1°C. Po 1 godzinie od chwili rozpoczęcia badania oznacza się ubytek styrenu (tabela 1).

Przykład II. Do 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej z adduktu dienowego bezwodnika maleinowego z β -naftolem, zawierającym 50% wagowych styrenu dodaje się 0,5 części wagowej związków opisanych w tabeli 1. Otrzymaną w ten sposób kompozycję wylewa się na płytkę Petriego o powierzchni 95 cm². Ubytek styrenu oznacza się po upływie 1 godziny, w warunkach podanych w przykładzie I.

Przykład III. Do 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej maleinowo-ftalowo-propylenowej zawierającej 23% wagowych styrenu i 15% wagowych metakrylanu metylu dodaje się 1 część wagową związków opisanych w tabeli 1. Ubytek monomerów z kompozycji oznacza

się w warunkach podanych w przykładzie I. Wynik pomiaru podano w tabeli 1.

Przykład IV. Do 100 części wagowych żywicy poliestrowej maleinowo-ftalowo-propylenowej o zawartości 38% wagowych styrenu dodaje się 1 część wagową związku opisanego w tabeli 2. Z dokładnie wymieszanej kompozycji i maty szklanej EM=1003 o gramaturze 600 g/m² wykonuje się laminat poliestrowo-szklany w ten sposób, że laminuje się warstwy maty do grubości 6 mm i utwardza, a po upływie 24 godzin dolaminowuje się następne warstwy do grubości 12 mm.

Do utwardzenia laminatu stosuje się następujący

układ utwardzający: 2% wagowe nadtlenu metyloetylo ketonu i 0,3% wagowych naftenianu kobaltu o zawartości 1% Co. Czas żelowania wynosi około 30 minut. Adhezję międzywarstwową laminatu bada się dynamicznie wg PN-68/C-89029 (ISO/R-179-1961) na próbkach laminatu o wymiarach 120×15×12 mm.

Przy badaniu zastosowano rozstawienie podpór 70 mm, młot uderowy typu Charpy firmy Sohoper.

Wyniki badań jakościowych z kilkoma dodatkami podano w tabeli 2. Dla porównania wykonano laminat z żywicy z dodatkiem 0,05 części wagowych parafiny i wynik podano w tabeli 2.

Tabela nr 1

Nr przykłądu	Dodatki zmniejszające parowanie monomeru			Ilość dodatku	Ubytek masy
	Związki o wzorze ogólnym $[RCOOCH_2-CH(OH)CH_2O]_nA$ w którym:			Części wagowe na 100 części wagowych żywicy	g/h
	R	n	A		
I	C ₁₇ H ₃₅	1	n-C ₆ H ₅	1	0,95
	C ₁₇ H ₃₅	1	CH ₂ =CH-CH ₂	1	1,10
	C ₁₇ H ₃₅	1	C ₇ H ₁₅ CO	1	0,90
	C ₁₈ H ₃₁	2	-(CH ₂) ₄	1	0,51
	C ₁₇ H ₃₅	2	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -	1	1,05
	C ₁₇ H ₃₅	2	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -	1	1,24
II	—	—	—	—	1,67
	C ₁₈ H ₃₁	2	-CH ₂ CH ₂ -[OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH ₂] ₂ -	0,5	0,60
	C ₁₇ H ₃₅	2	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -	0,5	0,75
	C ₁₇ H ₃₅	2	-(CH ₂) ₄ -	0,5	0,64
	C ₁₈ H ₃₁	2	-OC-(CH ₂) ₆ -CO-	0,5	0,50
III	—	—	—	—	1,49
	C ₁₇ H ₃₅	2	-CH ₂ CH ₂ -OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	1	0,43
	C ₁₇ H ₃₅	2	-(CH ₂) ₄ -	1	0,35
	C ₁₇ H ₃₅	1	C ₇ H ₁₅ CO-	1	0,90
	C ₁₇ H ₃₅	1	C ₆ H ₅ -	1	0,85
—	—	—	—	—	1,45

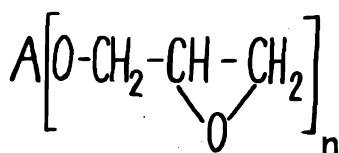
Tabela nr 2

Nr przykłądu	Dodatki zmniejszające parowanie monomeru				Ilość dodatku	Wynki badania dynamicznego
	Związek wg wynalazku w którym			Inne	części wagowe na 100 części wagowych żywicy	
	R	n	A			
IV	C ₁₇ H ₃₅	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	—	1	brak delaminacji w miejscu podziału grubości laminatu
IV	C ₁₈ H ₃₁	2	-(CH ₂) ₄ -	—	1	brak delaminacji w miejscu podziału grubości laminatu
—	—	—	—	parafina	0,05	delaminacja w miejscu podziału grubości laminatu

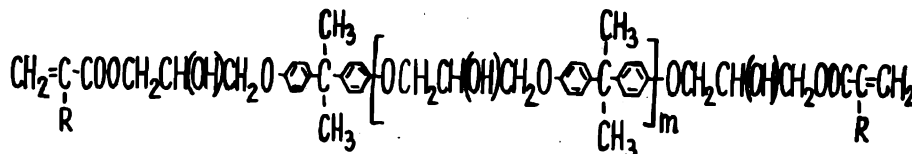
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nienasyconej żywicy poliestrowej o zmniejszonym parowaniu monomeru przez rozpuszczenie oligoestru lub poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym z ewentualnym wprowadzeniem inhibitorów, napelniaczy, inicjatorów, parafiny i innych dodatków, **znamienny tym**, że jako dodatki zmniejszające parowanie monomerów sieciujących stosuje się na 100 części wagowych żywicy 0,005—5 części wagowych — oddzielnie lub w mieszaninie — związków o wzorze ogólnym $[RCOOCH_2-CH(OH)-CH_2-O]_nA$, w którym R oznacza grupę alkilową, alkenylową, alkadienylową, hydroksyalkilową lub hydroksyalkenylową zawierającą 12—22 atomów węgla, zwłaszcza nie

rozgałęzioną, A oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilową, alkenylową lub alkilokarbonylową zawierającą 2—8 atomów węgla, przy czym n wynosi 1, lub liniową lub rozgałęzioną grupę alkilenową lub alkenylenową, zawierającą 2—8 atomów węgla, lub grupę o wzorze ogólnym $-OC-(CH_2)_1-CO-$, w którym 1 wynosi od 2 do 8, lub grupę o wzorze ogólnym $A_1-[OCH_2-CH(CH_2Cl)]_r$ lub $A_1-[OCH_2-CH(OH)-CH_2-O-A_1]_r$, w którym A_1 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilenową zawierającą 2—6 atomów węgla lub grupę o wzorze ogólnym $-A_2-O-A_2-$ lub grupę $-A_2-O-A_2-O-A_2-$, w którym A_2 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilenową, zawierającą 2—4 atomów węgla, zwłaszcza grupę $-CH_2CH_2-$ lub $-CH_2-CH(CH_3)-$ a r wynosi od 0 do 3, przy czym n wynosi 2.



wzór 1



wzór 2