

PATENTCHRIFT 146 709

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	146 709	(44)	25.02.81	Int. Cl. ³	3 (51)	C 08 G 63/66
(21)	AP C 08 G / 216 319	(22)	18.10.79			
(31)	P-210406	(32)	20.10.78	(33)	PL	

(71) siehe (73)

(72) Jedliński, Zbigniew, Prof. Dr.-Ing.; Thomalla, Bogdan, Dr.-Ing.; Kotas, Antoni, Dipl.-Ing.; Jedliński, Stanisław, Dipl.-Ing.; Piłat, Władysław, Dipl.-Ing.; Jach, Jan, Dipl.-Ing., PL

(73) Polska Akademia Nauk, Zakład Polimerów, Zabrze, PL

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyätheresterharzen

(57) Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Polyetheresterharzen mit verbesserter Elastizität und verbesserter thermischer und chemischer Beständigkeit. Erfindungsgemäß wird zur Herstellung von vernetzten Polyetheresterharzen durch Polykondensation der Adduktverbindung von Maleinsäureanhydrid und 2-Naphthol mit einem Zusatz von Dikarboxysäuren und ihren Anhydriden mit Glykolen und Copolymerisation in einem Vernetzungsmonomer als Glykol eine Mischung eines niedrigmolekularen Glykols und eines Hydroxy-oligo-ethers der allgemeinen Formel $H-[-O-CHR-/CH_2/m-CH_2]_n-OH$, worin $R = H, CH_3, C_2H_5$, $n = 2$ bis 15, $m = 0$ bis 4 bedeutet, verwendet. Das Glykol ist in dem Gemisch mit dem Hydroxy-oligo-ether in einer Menge von 0 bis 90 Gew.-% enthalten. Als Glykol wird Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykol verwendet. Die Polykondensationsreaktion wird bei einer Temperatur von 130 bis 220 °C ausgeführt.

Berlin, d. 8.2.1980

56 342 12

Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyetheresterharzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyetheresterharzen, welche eine hohe thermische und mechanische Beständigkeit sowie eine große Zugelastizität aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der JP-PS 18962/1964 ist ein Verfahren bekannt zur Herstellung von Polyesterharzen aus Glykolen und ungesättigten zweifunktionellen Säuren, welche nach einer Härtung in bekannten vernetzten Monomeren große Elastizität aufweisen. Diese bekannten Verfahren bestehen darin, daß in die Polyesterkette hochmolekulare Glykole oder Alkylen-Säuren eingeführt werden. Die aus diesen Polyestern nach der Vernetzung hergestellten Polyesterharze sind sehr elastisch, doch wenig chemisch beständig und weisen bei erhöhter Temperatur niedrige Parameter von mechanischer Beständigkeit auf.

Aus der Veröffentlichung "Plastmassy" (S.U. - 1966) sind ungesättigte Polyesterharze bekannt, hergestellt aus Glykolen, beispielsweise Mischungen von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Propylenglykol.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Polyester weisen niedrige thermische, mechanische und hydrolytische Beständigkeit auf.

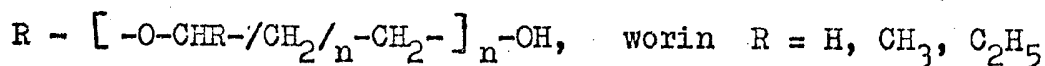
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen Verfahrens zur Herstellung gehärteter vernetzter Polyesterharze mit verbesserter Elastizität und hoher thermischer und chemischer Beständigkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Komponenten zu kondensieren und zu vernetzen.

Erfindungsgemäß wird zur Herstellung von vernetzten Polyetheresterharzen durch Polykondensation der Adduktverbindung von Maleinsäureanhydrid und 2-Naphthol mit einem Zusatz von Dikarboxysäuren und ihren Anhydriden mit Glykolen und Copolymerisation in einem Vernetzungsmonomer als Glykol eine Mischung eines niedrigmolekularen Glykols und Hydroxy-oligoether der allgemeinen Formel



$n = 2-15$ $m = 0-4$ bedeutet, verwendet.

Die Menge des niedrigmolekularen Glykols, die in Mischung mit dem Hydroxyoligo-ether verwendet wird, beträgt von 0 bis 90 Gewichtsprozent im Verhältnis zu dem Gesamtgewicht der Glykol-Derivate.

Als Glykole verwendet man:

Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol.

Die Polykondensation führt man bei einer Temperatur von 130 bis 220 °C aus, bis die Säurezahl von 10 bis 30 mg KOH/g erreicht wird. Die Hydroxyether können geteilt sein. Der erste Teil wird mit der Adduktverbindung des Maleinsäureanhydrids und 2-Naphthols, gegebenenfalls mit anderen zweifunktionellen Säuren oder ihren Anhydriden in den Reaktor eingeführt. Der zweite Teil des Glykols wird dann in den Reaktor eingeführt, wenn die Säurezahl der Reaktionsmischung die Grenze von 50 bis 90 mg KOH/g erreicht.

Wie die konventionellen ungesättigten Harze wird das erfindungsgemäße Harz in einem Vernetzungsmonomeren unter Zusatz eines Inhibitors in bekannten Verfahren copolymerisiert.

Diese Harze können als Lösung oder Schüttgut in Magazinen aufbewahrt werden.

Das erfindungsgemäß erhaltene Harz weist ähnliche Eigenschaften wie die konventionellen Harze auf. Es ist jedoch wesentlich elastischer. Seine Dehnung ist 50 bis 150 % höher als die von nicht elastisch gemachten Harzen.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert:

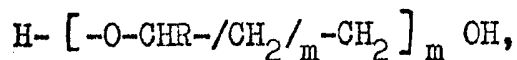
Beispiel 1

0,8 Mol der Adduktverbindung von Maleinsäureanhydrid und 2-Naphthol

1,2 Mol Maleinsäureanhydrid

1,5 Mol Propylen 1,2-Glykol

0,3 Mol Hydroxy-olig-ether der allgemeinen Formel



worin $m = 0$, $n = 8$, $R = \text{H}$ bedeutet,

werden in Stickstoffatmosphäre und unter ständigem Rühren in eine Reaktionsglasapparatur eingeführt, die mit einem Rückflußkühler ausgestattet ist.

Die Reaktionsmischung wird bis zum Schmelzen erwärmt, dann wird der Mischer in Betrieb gesetzt und die Temperatur langsam bis zu 190°C erhöht.

Nach Erhöhung der Säurezahl der Reaktionsmischung bis 60 mg KOH/g wird der restliche Teil 0,3 Mol des Propyl-1,2-Glykols in den Reaktor eingeführt. Die Reaktion führt man bis zum Erreichen einer Säurezahl des Polyesters von 30 mg KOH/g aus. Dann wird die Polyesterschmelze granuliert. Die Erweichungstemperatur beträgt 60°C .

55 Gewichtsteile des Polyetherestergranulats werden vor der Umformung in vernetztes Harz in 45 Gewichtsteilen Styrol aufgelöst.

Das erhaltene Harz wird mit 2 Gewichtsteilen des "Ketonox" und 1 Gewichtsteil einer 1%igen Kobaltnaphthenatlösung in Styrol gehärtet.

Nach der Vernetzung weist das Harz folgende Eigenschaften auf:

- a) eine Martens-Wärmebeständigkeit von 80 °C,
- b) eine Relativverlängerung bei dem Zerreißen von 2,9 %,
- c) eine Biegefestigkeit von 1100 kp/cm²,
- d) eine zerreißende Spannung von 420 kp/cm²,
- e) eine Wasserabsorption von 0,21 % nach 7 Tagen bei einer Temperatur von 20 °C.

Beispiel 2

Gemäß Beispiel 1 wird ein vernetztes Harz hergestellt, nur wird zur Synthese des Polyetheresters ein Hydroxy-oligo-ether der allgemeinen Formel $H-[-O-CHR-/CH_2/m-CH_2]_n-OH$, worin $R = CH_3$, $m = 0$, $n = 6$ bedeutet, angewandt.

Die Reaktionstemperatur beträgt 200 °C.

Nach der Vernetzung weist das Harz folgende Eigenschaften auf:

- a) eine Martens-Wärmebeständigkeit von 82 °C,
- b) eine Relativverlängerung bei dem Zerreißen von 2,7 %,
- c) eine Biegefestigkeit von 1050 kp/cm²,
- d) eine zerreißende Spannung von 460 kp/cm².

Beispiel 3

Gemäß Beispiel 1 wird ein vernetztes Harz hergestellt, nur wird zur Synthese des Polyetheresters ein Hydroxy-oligo-ether der allgemeinen Formel $H-[-O-CHR-/CH_2/m-CH]_n-OH$, worin $m = 2$, $n = 5$, $H = R$ bedeuten, angewandt.

Die Reaktionstemperatur beträgt etwa 200 °C.

Nach der Vernetzung weist das Harz folgende Eigenschaften auf:

- a) eine Martens-Wärmebeständigkeit von 76 °C,
- b) eine Relativverlängerung bei dem Zerreißen von 3,2 %,
- c) eine Biegefestigkeit von 1250 kp/cm²,
- d) eine zerreißende Spannung von 510 kp/cm².

Beispiel 4

Gemäß Beispiel 1 wird ein vernetztes Harz hergestellt, nur werden zur Synthese des Polyetheresters 2,07 Mol eines Hydroxy-oligo-ethers der allgemeinen Formel $H-[-O-CHR-/CH_2/m-CH_2]_n-OH$, worin $m = 1$, $n = 2$, $R = H$ bedeuten, und 0,03 Mol des Propylen-1,2-glykols angewandt.

Die Reaktionstemperatur beträgt 185 °C.

Nach der Vernetzung weist das Harz folgende Eigenschaften auf:

- a) eine Martens-Wärmebeständigkeit von 56 °C,
- c) eine Biegefestigkeit von 520 kp/cm²,
- d) eine zerreißende Spannung von 310 kp/cm².

Die Erweichungstemperatur des ungesättigten Polyesters beträgt 44 °C.

Beispiel 5

Gemäß Beispiel 1 werden in den Reaktor 0,6 Mol der Adduktverbindung von Maleinsäureanhydrid und 2-Naphthol

1,2 Mol Maleinsäureanhydrid

0,2 Mol Adypinsäure

1,6 Mol Propylenglykol

0,5 Mol Hydroxy-oligo-ether der allgemeinen Formel

$H-[-O-CHR-CH_2/m-CH_2]_nOH$, worin $m = 0$, $n = 5$, $R = CH_3$,

bedeutet, eingeführt.

Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 200 °C bis zum Erreichen einer Säurezahl von 50 mg KOH/g geführt. Danach wird das Produkt wie in Beispiel 1 copolymerisiert und gehärtet.

Nach der Vernetzung weist das Harz folgende Eigenschaften auf:

- a) eine Martens-Wärmebeständigkeit von 65 °C,
- b) eine Relativverlängerung bei dem Zerreißen von 4,8 %,
- c) eine Biegefestigkeit von 1150 kp/cm²,
- d) eine zerreißende Spannung von 480 kp/cm².

Beispiel 6

Gemäß Beispiel 5 wird ein Polyesterharz hergestellt, nur wird zur Synthese statt Adypinsäure Phthalsäureanhydrid angewandt.

Die Polykondensationstemperatur beträgt 215 °C.

Das erhaltene Harz weist folgende Eigenschaften auf:

- a) eine Martens-Wärmebeständigkeit von 72 °C,
- b) eine Relativverlängerung bei dem Zerreißen von 3,3 %,
- c) eine Biegefestigkeit von 1170 kp/cm²,
- d) eine zerreißende Spannung von 430 kp/cm².

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyetheresterharzen durch Polykondensation der Adduktverbindung von Maleinsäureanhydrid und 2-Naphthol mit einem Zusatz von Dikarboxysäuren und ihren Anhydriden mit Glykolen und Copolymerisation in einem Vernetzungsmonomeren, gekennzeichnet dadurch, daß als Glykol eine Mischung eines niedrigmolekularen Glykols und eines Hydroxy-oligoethers der allgemeinen Formel $\text{H} - [-\text{O}-\text{CHR}-/\text{CH}_2/\text{m}-\text{CH}_2]_n\text{OH}$, worin $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, $n = 2-15$, $m = 0-4$ bedeutet, verwendet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des niedrigmolekularen Glykols in Mischung mit dem Hydroxy-oligo-ether von 0 bis 90 Gewichtsprozent, im Verhältnis zum ganzen Glykolderivatgewicht, beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als niedrigmolekulare Glykole Ethylen-, Butylen- und Propylenglykol verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Polykondensationsreaktion bei einer Temperatur von 130 bis 220 °C ausgeführt wird.