

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

70472

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.04.1970 (P. 139910)

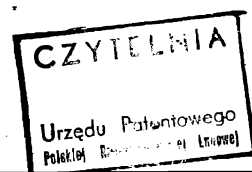
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.05.1974.

Kl. 39b⁵, 17/14

MKP C08g 17/14



Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Ryszard Ostrysz, Izabella Sołtysiak
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych przez sporządzenie roztworu składającego się z poliestru nienasyconego, z winylowego, akrylowego lub allilowego monomeru sieciującego oraz ewentualnie napełniaczy.

Znane nienasycone żywice poliestrowe wytwarza się przez rozpuszczenie poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym. Można także dodawać inne składniki, na przykład napełniacze. Po usieciowaniu przez polimeryzację rodnikową nienasycone żywice poliestrowe przechodzą ze stanu ciekłego w stan stały i mają postać elastycznych tworzyw o niezbyt dużej wytrzymałości mechanicznej lub sztywnych tworzyw o stosunkowo małej uduwności. Znany jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o zwiększonej uduwności po usieciowaniu polegający na tym, że do roztworu poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym dodaje się prepolimer metakrylanu metylu. Wadą tego sposobu jest to, że wskutek niedostatecznej rozpuszczalności poli-metakrylanu metylu w roztworze poliestru nienasyconego łatwo następuje rozwarstwienie podczas przechowywania i podczas utwardzania.

Obecnie stwierdzono, że nienasycone żywice poliestrowe o zwiększonej uduwności po usieciowaniu, nie rozwarstwiają się podczas przechowywania i podczas utwardzania, uzyskuje się przez sporządzenie roztworu składającego się z poliestru nienasyconego, z winylowego, akrylowego lub allilowego monomeru sieciującego oraz ewentualnie napełniaczy w ten sposób że jako dodatkowy składnik stosuje się produkt polimeryzacji octanu winylu, zawierający 0–80% wkopolimeryzowanego metakrylanu metylu.

Wprowadzenie metakrylanu metylu powoduje polepszenie uduwności, ale pogarsza rozpuszczalność produktu polimeryzacji. Jako produkt polimeryzacji można stosować w sposobie według wynalazku polioctan winylu albo kopolimery octanu winylu z metakrylanem metylu. Kopolimery te zawierają najkorzystniej 10–50% wkopolimeryzowanego metakrylanu metylu. Wprowadzenie produktów polimeryzacji octanu winylu do nienasyconej żywicy poliestrowej sposobem według wynalazku powoduje, że utwardzoną żywicę można formować w podwyższonych temperaturach.

W sposobie według wynalazku stosuje się od 10 do 300 części wagowych, a najkorzystniej 30–150 części produktu polimeryzacji octanu winylu na 100 części wagowych poliestru nienasyconego. Trzecim składnikiem nienasyconych żywic poliestrowych według wynalazku – poza poliestrem nienasyconym i polimerem octanu winylu – jest monomer sieciujący, który bierze udział w reakcji kopolimeryzacji podczas utwardzania i powoduje zmniejszenie lepkości żywicy. Stosuje się go w ilości 30–180 części wagowych na 100 części wagowych poliestru nienasyconego. Jako monomery sieciujące stosuje się związki nienasycone stosowane w znanych nienasyconych żywicach poliestrowych, a mianowicie monomery winylowe, zwłaszcza styren, octan winylu, winylotoluen i chlorostyreny, monomery akrylowe, zwłaszcza metakrylan metylu, a także akrylan etylu i dwumetakrylan glikolu trójetylenowego oraz monomery allilowe, na przykład ftalan dwuallilowy. Korzystnie stosuje się mieszaniny dwóch lub więcej monomerów sieciujących, przy czym jednym z nich jest najkorzystniej styren a drugim – octan winylu, metakrylan metylu lub ich mieszaniny.

Przy wytwarzaniu nienasyconych żywic poliestrowych sposobem według wynalazku stosuje się znane poliestry nienasycone, zawierające reszty zdolnego do kopolimeryzacji jednozasadowego lub dwuzasadowego kwasu nienasyconego, zwłaszcza kwasu maleinowego i fumarowego, a także akrylowego, metakrylowego i itaktonowego oraz reszty glikoli, na przykład glikolu etylenowego, dwuetylenowego i 1,2-propylenowego. Poza tym poliestry nienasycone mogą zawierać reszty kwasu nie kopolimeryzującego, na przykład ftalowego, izoftalowego, tereftalowego, adypinowego i endometylenoczworowodoroftalowego.

Produkty polimeryzacji octanu winylu, zawierające 0–80% wkopolimeryzowanego metakrylanu metylu, miesza się z pozostałymi składnikami albo w postaci stałego polimeru albo w postaci roztworu polimeru w octanie winylu lub w mieszaninie octanu winylu i metakrylanu metylu o składzie zbliżonym do składu rozpuszczonego produktu polimeryzacji. W tym ostatnim przypadku najkorzystniej stosuje się prepolimer uzyskany przez polimeryzację octanu winylu lub jego mieszaniny z metakrylanem metylu w podwyższonej temperaturze pod wpływem inicjatora polimeryzacji rodnikowej; po osiągnięciu pożądanego stopnia przereagowania, który wynosi najkorzystniej 20–60%, polimeryzację przerywa się przez obniżenie temperatury. Jeżeli stosuje się do mieszania roztwór stałego produktu polimeryzacji w monomerze, to zawartość produktu polimeryzacji w tym roztworze wynosi korzystnie także 20–60% wagowych.

Sposób i kolejność mieszania ze sobą poszczególnych składników nienasyconych żywic poliestrowych są zależne od konsystencji tych składników i mają drugorzędne znaczenie. Jeżeli stosuje się stały produkt polimeryzacji octanu winylu, zawierający 0–80% wkopolimeryzowanego metakrylanu metylu, to korzystnie rozpuszcza się go w stopionym przez ogrzanie poliestrze nienasyconym, a następnie rozpuszcza się uzyskany roztwór w monomerze sieciującym. Można także rozpuścić w temperaturze pokojowej lub podwyższonej produkt polimeryzacji octanu winylu, zawierający 0–80% wkopolimeryzowanego metakrylanu metylu, w uprzednio sporządzonym roztworze poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym.

Jeżeli stosuje się produkt polimeryzacji octanu winylu, zawierający 0–80% wkopolimeryzowanego metakrylanu metylu, w postaci roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie stałego produktu polimeryzacji w monomerze lub przez polimeryzację monomerów do określonego stopnia przereagowania, to znaczy w postaci propolimeru, to korzystnie miesza się ten roztwór z roztworem poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym.

Nienasycone żywice poliestrowe wytwarzane sposobem według wynalazku utwardza się znanymi sposobami w temperaturze pokojowej lub podwyższonej przez polimeryzację rodnikową inicjowaną nadtlencami organicznymi, na przykład nadtlenciem benzoilu i nadtlenciem dwukumylu, nadtlencami i wodoronadtlenkami organicznymi z dodatkiem przyspieszaczy, na przykład wodoronadtlenkiem cykloheksanonu lub nadtlenciem metyloetyloketonu z dodatkiem naftanianu kobaltu albo nadtlenciem benzoilu z dodatkiem dwumetyloaniliny, związkami azowymi, na przykład azobisisobutyronitrylem, związkami zawierającymi aktywne grupy CH, na przykład aldehydem fenylooctowym, promieniowaniem ultrafioletowym w obecności uczulaczy, na przykład benzoiny, lub innymi rodzajami promieniowania o dużej energii. Nienasycone żywice poliestrowe według wynalazku stosuje się jako żywice lane, głównie do celów galanteryjnych oraz jako spoiwo do laminatów wzmocnionych włóknem szklanym.

Przykład I. Poliester nienasycony uzyskany z bezwodnika maleinowego, bezwodnika ftalowego i glikolu 1,2-propylenowego w stosunku molowym 1 : 1 : 2 rozpuszcza się w styrenie w stosunku wagowym 7 : 3. Oddzielnie sporządza się prepolimer przez ogrzewanie mieszaniny octanu winylu i metakrylanu metylu w stosunku wagowym 3 : 1 z dodatkiem 0,5% nadtlenu benzoilu do zawartości polimeru wynoszącej 35%. Roztwór poliestru nienasyconego w styrenie i prepolimer miesza się w stosunku wagowym 1 : 2. Uzyskuje się ciekłą lepka

żywicę nie rozwarstwiająca się podczas przechowywania i utwardzania. Po utwardzeniu przez ogrzewanie w temperaturze 100°C z dodatkiem 1% nadtlenku benzoilu uzyskuje się sztywne tworzywo o dużej wytrzymałości mechanicznej i o udarowości 12 kGcm/cm^2 . Utwardzane tworzywo można formować w podwyższonych temperaturach.

Przykład II. Poliester nienasycony uzyskany z bezwodnika maleinowego, bezwodnika ftalowego, kwasu adypinowego, glikolu dwuetylenowego i glikolu 1,2-propylenowego w stosunku molowym $3 : 2 : 1 : 1 : 5$ rozpuszcza się w mieszaninie styrenu i metakrylanu metylu w stosunku wagowym $75 : 20 : 5$. Oddzielnie sporządza się prepolimer przez ogrzewanie octanu winylu z dodatkiem 0,8% nadtlenku benzoilu do zawartości polimeru wynoszącej 46%. Roztwór poliestru nienasyconego w mieszaninie styrenu i metakrylanu metylu miesza się z prepolimerem octanu winylu w stosunku wagowym $2 : 1$. Uzyskuje się ciekłą lepka żywicę nie rozwarstwiająca się podczas przechowywania i utwardzania. Po utwardzeniu w temperaturze pokojowej przez dodanie 3% roztworu nadtlenku metyloetyloketonu o stężeniu 40% oraz 0,4% roztworu naftenianu kobaltu o zawartości 1% Co uzyskuje się tworzywo o udarowości 15 kGcm/cm^2 . Utwardzone tworzywo można formować w podwyższonych temperaturach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych przez sporządzenie roztworu składającego się z poliestru nienasyconego, z winylowego, akrylowego lub allilowego monomeru sieciującego oraz ewentualnie napełniaczy, znamienny tym, że jako dodatkowy składnik stosuje się produkt polimeryzacji octanu winylu, zawierający 0–80% wkopolimeryzowanego metakrylanu metylu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako produkt polimeryzacji octanu winylu stosuje się kopolimer octanu winylu z metakrylanem metylu, zawierający najkorzystniej 10–50% wkopolimeryzowanego metakrylanu metylu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się 10–300 części wagowych, a najkorzystniej 30–150 części wagowych produktu polimeryzacji octanu winylu na 100 części wagowych poliestru nienasyconego.

4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że produkt polimeryzacji octanu winylu stosuje się w postaci roztworu w monomerze składającym się z 20–100% octanu winylu i 0–80% metakrylanu metylu.

5. Sposób według zastrz. 1–4, znamienny tym, że stosuje się produkt polimeryzacji w postaci roztworu w monomerze zawierającego 20–60% produktu polimeryzacji.

6. Sposób według zastrz. 1–5, znamienny tym, że stosuje się produkt polimeryzacji octanu winylu w postaci prepolimeru uzyskanego przez polimeryzację monomeru do stopnia przereagowania wynoszącego 20–60%.