



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45265

Kl. 39

65, 17/14
~~16~~

Instytut Tworzyw Sztucznych*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych o zwiększonej odporności na temperaturę

Patent trwa od dnia 16 września 1960 r.

Nienasycone żywice poliestrowe wytwarza się przez polikondensację glikolu dwuwodorotlenowego (glikol etylenowy, dwuetylenowy, 1,2-propylenowy, 1,3-butylenowy itp.) z bezwodnikiem lub kwasem nienasyconym zdolnym do kopolimeryzacji (bezwodnik maleinowy, kwas fumaryowy, kwas itakonowy) i z bezwodnikiem lub kwasem nasyconym lub nienasyconym niezdolnym do kopolimeryzacji (ftalowy, izoftalowy, endometylenoczewodoroftalowy, czewodoroftalowy, czterochloroftalowy, sześciochloroendometylenoczewodoroftalowy, dwufenowy, adypinowy, sebacynowy itp.) i rozpuszczenie otrzymanego poliestru w monomerze winylowym, np. styrenie, metakrylanie metylu, estrze alilowym itd. Powstałą w ten sposób żywicę utwardza się na gorąco lub na zimno

za pomocą katalizatorów-nadtlenków organicznych i aktywatorów takich, jak związki kobaltu, aminy trzeciorzędowe, merkaptany i inne.

Żywice poliestrowe, których składnikami wyjściowymi są np. bezwodnik maleinowy i ftalowy, glikol propylenowy i styren, mają stosunkowo niską odporność na temperaturę, która jest niewystarczająca dla wielu celów, między innymi do celów elektrotechnicznych. Odporność cieplna takich żywic według Martensa wynosi około 50—55°C.

W patentach i literaturze technicznej opisano szereg nienasyconych żywic poliestrowych o podwyższonej odporności na temperaturę, co osiąga się, ogólnie biorąc, przez zwiększenie sztywności łańcucha poliestru lub przez zwiększenie stopnia usieciowania. Tak na przykład podwyższenie odporności termicznej uzyskuje się przez zastosowanie jako glikoli pochodnych dwufenylopropanu i jego analogów, co po-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest mgr inż. Piotr Penczek.

woduje usztywnienie łańcucha poliestru, lub przez wprowadzenie jako monomeru cyjanuranu trójallilowego, przy czym otrzymuje się żywice poliestrowe o bardzo wysokiej odporności termicznej.

Opisane powyżej sposoby podwyższenia odporności termicznej nienasyconych żywic poliestrowych mają poważne wady sprowadzające się na ogół do długotrwałego i prowadzonego w stosunkowo wysokich temperaturach procesu utwardzania oraz do znacznie wyższej ceny w porównaniu ze zwykłymi żywicami.

Stosunkowo nieznaczny wzrost odporności na temperaturę (5–10°C, według Martensa) można uzyskać także przez zastąpienie bezwodnika ftalowego niektórymi innymi bezwodnikami, jak izoftalowym, sześciochloroendometyleno-czerowodoroftalowym.

Stwierdzono, że otrzymuje się żywice poliestrowe o podwyższonej o 20–40°C (według Martensa) odporności termicznej, jeżeli do wytwarzania tych żywic stosuje się zamiast bezwodnika ftalowego mieszaninę składającą się z bezwodnika nienasyconego, np. ftalowego i adduktu antracenu z bezwodnikiem maleinowym (BAM) powstałym w wyniku reakcji dienowej.

Zastąpienie całej ilości bezwodnika ftalowego przez BAM nie jest możliwe, ponieważ w takiej żywicy powstaje nieprzereagowany BAM. Skład mieszaniny BAM i innego bezwodnika nasyconego, na przykład ftalowego, jest taki, że addukt stanowi 30–100% molowych sumy bezwodników nasyconych, wziętych do polikondensacji. Według wynalazku wyższy stopień przereagowania uzyskuje się przez rozłożenie reakcji polikondensacji na dwa etapy.

W pierwszym etapie następuje estryfikacja BAM nadmiarem glikolu, przy czym oddestylowuje się powstającą w reakcji wodę wraz z częścią glikolu. Następnie dodaje się bezwodnik maleinowy i ftalowy i uzupełnia się brakującą ilość glikolu, po czym prowadzi się polikondensację w znany sposób do osiągnięcia odpowiedniego stopnia polikondensacji. Powstały w ten sposób poliestr rozpuszcza się na gorąco w styrenie. Otrzymaną nienasyconą żywicę poliestrową można utwardzać na zimno, na przykład wodoronadtlenkiem cykloheksanonu z dodatkiem naftenianu kobaltu lub na gorąco, na przykład nadtlenkiem benzoilu.

Żywica wytworzona sposobem według wynalazku nadaje się do otrzymywania tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym, a zwłaszcza do zalewania połączeń elektrycznych.

Jako surowiec do otrzymywania BAM mogą służyć różne gatunki antracenu, między innymi także niższe procentowe, na przykład 90–96% lub nawet 80%, co jest dogodne z ekonomicznego punktu widzenia.

Przykład. 150 kg 60% antracenu rozpuszcza się na gorąco w 3000 l ksylenu, po czym oddestylowuje się 750 l ksylenu wraz z wodą wprowadzoną z antracenenem i ksylenem. Gorący roztwór antracenu w ksylenie przesącza się i wprowadza do reaktora, w którym umieszczono uprzednio 60 kg bezwodnika maleinowego. Powstały roztwór gotuje się w ciągu 1,5 godz., chłodzi się, a następnie odfiltrowuje się wydzielone kryształy adduktu antracenu i bezwodnika maleinowego. Kryształy przemywa się ksylenem i suszy w temperaturze 140°C. Otrzymuje się 155 kg adduktu. Do 155 kg adduktu antracenu z bezwodnikiem maleinowym dodaje się 147 kg glikolu propylenowego i prowadzi się estryfikację w temperaturze 168°C, oddestylowując jednocześnie wodę wraz z częścią glikolu. Estryfikację prowadzi się do osiągnięcia liczby kwasowej około 20, a następnie uzupełnia się tę ilość glikolu, która oddestylowała wraz z wodą, oraz wprowadza się 57 kg bezwodnika ftalowego, 91 kg bezwodnika maleinowego i 0,12 kg hydrochinonu, po czym prowadzi się polikondensację w atmosferze CO₂ w temperaturze 190–200°C do osiągnięcia liczby kwasowej 36–42, oddestylowując jednocześnie wodę.

Otrzymany poliestr o temperaturze mięknienia 75–80°C w ilości 400 kg rozpuszcza się w temperaturze 110–120°C w 225 kg styrenu z dodatkiem 0,025 kg hydrochinonu. Powstała nienasycona żywica poliestrowa ma następujące właściwości:

ciężar właściwy	1,135 g/cm ³
lepkość	4000 cP w 25°C
liczba kwasowa	23–27

Właściwości żywicy po utwardzeniu są następujące:

odporność cieplna wg Martensa	80°C
" " " ASTM	115°C
" " " Vicata	153°C
skurcz objętościowy	5,5%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nienasyconej żywicy poliestrowej o zwiększonej odporności na temperaturę (70–95°C według Martensa), zna-

mienny tym, że jako składnik kwasowy nasycony stosuje się addukt antracenu i bezwodnika maleinowego, który poddaje się poliestryfikacji wspólnie z bezwodnikiem nienasyconym zdolnym do kopolimeryzacji z monomerami winylowymi, na przykład z bezwodnikiem maleinowym i ewentualnie z bezwodnikiem ftalowym lub innym bezwodnikiem nasyconym, oraz z glikolem, na przykład propylenowym, a następnie otrzymany poliestr rozpuszcza się w monomerze winylowym, na przykład w styrenie lub w monomerze alilowym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że addukt antracenu z bezwodnikiem maleinowym stanowi 30—100% molowych sumy bezwodników nasyconych, wziętych do polikondensacji.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako addukt antracenu z bezwodnikiem maleinowym stosuje się produkt otrzymany przez ogrzewanie w roztworze rozpuszczalnika antracenu o czystości 55—96% z bezwodnikiem maleinowym.

Instytut Tworzyw Sztucznych