



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

202511

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/54

/22/ Přihlášeno 29 08 78
/21/ /PV 5587-78/
/32//31//33/ Právo přednosti
od 02 09 77 /P-200643/
Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 04 83

(72) Autor vynálezu

JEDLINSKI ZBIGNIEW prof. dr. ing., GLIWICE, KOTAS ANTONI M. Sc. ing.,
ZABRZE, RYNDAK BOLESŁAW M. Sc. ing., MAZUR STANISŁAW, CZARNECKI
JAN M. Sc. ing., WALKOWICZ MIECZYSLAW M. Sc. ing. a JEDLINSKI
STANISŁAW M. Sc. ing., DEBICA /PLR/

(73) Majitel patentu

POLSKA AKADEMIA NAUK, ZAKŁAD POLIMERÓW, ZABRZE /PLR/

(54) Způsob výroby polyesterových pryskyřic s pravidelnou strukturou sítě

Předmětem vynálezu je způsob výroby nenasyčených polyesterových pryskyřic s pravidelnou strukturou sítě a vlastnostmi, které způsobují chemickou a tepelnou odolnost.

Z amerického patentního spisu č. 3 901 953 je znám způsob výroby nenasyčených polyesterových pryskyřic založený na třístupňovém postupu. V prvním stupni se nechá reagovat dialkyltereftalát s vícemocným alkoholem v přítomnosti katalyzátoru, v druhém stupni se získaný reakční produkt polykondenzuje s nenasyčenou dikarboxylovou kyselinou, vícemocným alkoholem a popřípadě nasycenou dikarboxylovou kyselinou. Ve třetím stupni se získaný nenasyčený polyester rozpustí ve vinylickém monomeru za vzniku nenasyčené polyesterové pryskyřice. Reakce v prvním a druhém stupni se provádí v přítomnosti hydrochinonu a fosforitanu.

Z polských patentních spisů č. 57 061 (analog. DOS č. 1 745 241) a č. 87 109 jsou známy metody pro výrobu polyesteru založené na současném zavádění do reakčního prostředí - kromě dienového aduktu dinaftolu s anhydridem kyseliny maleinové - nenasyčeného anhydridu, například anhydridu kyseliny maleinové, a glykolu, například 1,2-propylenglykolu, přičemž molární poměr součtu kyselin ke glykolům je roven 1. Lineární polyestery získané touto metodou mají statisticky nahodilé uspořádání dvojných vazeb v řetězci polyesteru. Tyto polyestery se používají k získání nenasyčených polyesterových pryskyřic rozpuštěním v monomeru vytvářejícím prostorovou strukturu, například v styrenu, který po vytvoření prostorové struktury produkuje vytvrditelné polyesterové pryskyřice se statisticky nepravidelnou strukturou mřížky, což je zřejmé na zhoršení fyzikálních a mechanických vlastností a chemické stálosti.

Předmětem tohoto vynálezu je získávání vytvrditelné polyesterové pryskyřice se zlepšenými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi a lepší chemickou stálostí.

Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se v prvním stupni směs surových dienových aduktů dinaftolu s anhydridem kyseliny maleinové polykondenzuje při teplotě 180 až 200 °C s přebytkem glykolu a/nebo s dvojmocným aromatickým alkoholem v poměru 0,1 až 3 moly alkoholu na 1 mol aduktu. Takto získaný produkt se kondenzuje ve druhém stupni při teplotě 160 až 210 °C s nenasycenou kyselinou nebo jejím anhydridem za přídavku glykolu a/nebo dvojmocného aromatického alkoholu, který se použije v ekvimolárním množství k kyselině nebo jejímu anhydridu. Takto získaný produkt se po rozpuštění ve styrenu podrobí kopolymeraci, aby se získala vytvrditelná polyesterová pryskyřice.

Při metodě podle tohoto vynálezu se jako glykolu používá propylenglykolu, diethylen-glykolu, dipropylenglykolu nebo butylenglykolu. Jako dvojmocný aromatický alkohol se používají alkoxylované deriváty 4,4'-dihydroxy-2,2-difenylpropanu nebo dihydroxydinaftylu nebo dihydroxydinaftylmethanu. Jako nasycená kyselina nebo její anhydrid se používá kyselina maleinová, kyselina fumarová nebo jejich anhydridy.

Bylo shledáno, že řízená syntéza podle vynálezu vede v prvním stupni reakce k získání nasycených oligoesterů, které jsou výsledkem reakce dienových aduktů dinaftylu s anhydridem kyseliny maleinové a přebytkem glykolu.

Ve druhém stupni reakce má pak přidání anhydridu kyseliny maleinové nebo nenasycené kyseliny za následek získání nasycených oligoesterů popřípadě se sekvencemi nenasycených oligoesterů v řetězci polyesteru. Polyesterů získané jako výsledek této reakce se kopolymerují se styrenem a získá se vytvrditelná polyesterová pryskyřice se zlepšenou chemickou stálostí stejně jako s fyzikálními a chemickými vlastnostmi lepšími o 20 %, než jsou vlastnosti pryskyřic získaných známými metodami.

Mez pevnosti v tahu a pevnosti v ohybu a protažení při přetržení polyesterového skelného laminátu získaného z pryskyřice připravené metodou podle vynálezu vzrostou přibližně o 20 %, ve srovnání s vlastnostmi stejného laminátu vyrobeného známými metodami; výhodné mechanické parametry si polyesterový skelný laminát zachovává i za vyšších teplot do 115 °C. Získané produkty nejsou citlivé k dlouhodobému účinku silných anorganických a organických kyselin, jako jsou například kyselina chlorovodíková, sírová nebo mléčná, k účinku kapalných paliv a rozpouštědel, jako je například benzen, xylen, toluen, n-hexan a alkoholy, a k účinku roztoků solí a zásad nebo průmyslových odpadů a podobně.

Způsob podle vynálezu je podrobněji vymezen následujícími příklady, které však neomezují rozsah vynálezu.

P ř í k l a d 1

1 mol aduktu anhydridu kyseliny maleinové a dinaftolu (získaného známou metodou) se zahřívá v reaktoru za podmínek zpětného toku v dusíkové atmosféře za nepřetržitého míchání na teplotu 180 °C po dobu několika hodin s 1,6 molu 1,2-propylenglykolu, dokud číslo kyselosti není 40 mg KOH/g. Po ochlazení směsi na teplotu 160 °C se do reaktoru nadávkuje 1 mol anhydridu kyseliny maleinové a 0,6 mol 1,2-propylenglykolu a polykondenzace se provádí při postupně zvyšované teplotě až do 205 °C, dokud číslo kyselosti nečiní 35 až 42 mg KOH/g. Takto získaný polyester se vypouští na chladicí pás. Získaný polyester se kopolymeruje se styrenem.

P ř í k l a d 2

2 moly aduktu anhydridu kyseliny maleinové a dinaftolu se zahřívají s 2,5 moly dipropylenglykolu na teplotu 190 °C, až číslo kyselosti činí 40 mg KOH/g. Po ochlazení směsi na teplotu 160 °C se přidá 1 mol anhydridu kyseliny maleinové a 0,8 mol dipropylenglykolu a zahřívá se při postupně zvyšované teplotě až na 205 °C, dokud číslo kyselosti nedosáhne 35 až 42 mg KOH/g a potom se polyester vypustí na chladicí pás. Získaný polyester se kopolymeruje se styrenem.

P ř í k l a d 3

1 mol aduktu anhydridu kyseliny maleinové a dinaftolu se zahřívá v reaktoru za podmínek zpětného toku pod atmosférou inertního plynu za míchání a postupného zvyšování teploty ze 130 až na 200 °C v potřebném rozsahu, jak probíhá reakce s 1,3 molu 1,2-propylenglykolu. Poté co reakční směs dosáhne teploty 200 °C, provádí se syntéza až do dosažení čísla kyselosti 40 mg KOH/g. Po ochlazení obsahu reaktoru na teplotu 140 °C se do reaktoru nadávkuje 1 mol 1,1-dihydroxyethoxydinaftylu a 1 mol anhydridu kyseliny maleinové a zahřívá se na teplotu 205 °C, až číslo kyselosti polyesterové směsi činí 35 mg KOH/g. Získaný produkt se kopolymeruje se styrenem.

P ř í k l a d 4

1 mol aduktu anhydridu kyseliny maleinové a dinaftolu se zahřívá s 1,3 molu 1,2-propylenglykolu v reaktoru za podmínek zpětného toku v atmosféře inertního plynu. Obsah reaktoru se míchá, přičemž teplota vzrůstá ze 130 až na 200 °C v potřebné míře, jak probíhá reakce. Když reakční směs dosáhne teploty 200 °C, reakce se vede tak, aby číslo kyselosti bylo 40 mg KOH/g. Po ochlazení obsahu reaktoru na teplotu 140 °C se do něho nadávkuje 1 mol dihydroxyethoxydinaftylmethanu a 1,1 molu anhydridu kyseliny maleinové a zahřívá se na teplotu 210 °C, až číslo kyselosti činí 35 mg KOH/g. Získaný polyester se kopolymeruje se styrenem.

P ř í k l a d 5

1 mol aduktu anhydridu kyseliny maleinové a dinaftolu a 1,3 molu 1,2-propylenglykolu se zahřívá v reaktoru za podmínek zpětného toku v atmosféře inertního plynu a za míchání obsahu reaktoru vzrůstá teplota ze 130 až na 200 °C v potřebném rozsahu, jak probíhá reakce. Potom se reakční směs udržuje na 200 °C a provádí syntéza, až číslo kyselosti činí 40 mg KOH/g. Po ochlazení obsahu reaktoru na teplotu 140 °C se nadávkuje do reaktoru 1 mol propoxylovaného dianu (diamol) a 1,1 molu anhydridu kyseliny maleinové a zahřívá se na teplotu 200 °C, až číslo kyselosti polyesteru dosáhne 35 mg KOH/g. Získaný produkt se kopolymeruje se styrenem.

P ř í k l a d 6

1 mol aduktu anhydridu kyseliny maleinové a dinaftolu se zahřívá v reaktoru za podmínek zpětného toku v atmosféře inertního plynu a za nepřetržitého míchání s 1,6 molu 1,2-propylenglykolu. Teplota obsahu reaktoru vzrůstá (ze 130 až na 200 °C v potřebné míře, aby probíhala reakce) a potom se udržuje na úrovni 200 °C. Poté, co číslo kyselosti dosáhne 45 mg KOH/g, obsah reaktoru se ochladí na teplotu 160 °C, přidá 1 mol kyseliny fumarové a 0,6 molu 1,2-propylenglykolu a postupně zahřívá až na teplotu 205 °C, dokud číslo kyselosti polyesteru nečiní 35 mg KOH/g. Získaný polyester se kopolymeruje se styrenem.

P ř í k l a d 7

1 mol anhydridu kyseliny maleinové a dinaftolu se zahřívá v reaktoru za podmínek zpětného toku s 1,3 molu 1,2-propylenglykolu. Za míchání teplota reakční směsi vzroste ze 130 na 200 °C v potřebném rozsahu, aby probíhala reakce. Potom, co směs dosáhne teploty 200 °C, provádí se syntéza, až číslo kyselosti je 40 mg KOH/g. Po ochlazení obsahu reaktoru na teplotu 140 °C se do něho nadávkuje 1 mol propoxylovaného dianu a 1,1 molu anhydridu kyseliny fumarové a zahřívá na teplotu 200 °C, až číslo kyselosti polyesteru činí 35 mg KOH/g. Získaný polyester se kopolymeruje se styrenem.

P ř í k l a d 8

1 mol aduktu anhydridu kyseliny maleinové a dinaftolu se zahřívá v reaktoru pod zpětným

chladičem v dusíkové atmosféře při nepřetržitém míchání za teploty 200 °C několik hodin s 1,6 molu 1,4-butylenglykolu, až číslo kyselosti činí 40 mg KOH/g. Dále se po ochlazení směsi na teplotu 180 °C do reaktoru nadávkuje 1 mol anhydridu kyseliny maleinové a 0,6 molu 1,4-butylenglykolu a když teplota postupně vzroste až na 205 °C, provádí se polykondenzace, dokud číslo kyselosti nedosáhne 35 až 42 mg KOH/g. Získaný polyester se vypouští při teplotě 150 °C na chladicí pás a potom se kopolymeruje se styrenem.

P ř í k l a d 9

1 mol aduktu anhydridu kyseliny maleinové a dinaftolu, 1 mol propoxylovaného dianu (diamolu) a 0,3 molu 1,2-propylenglykolu se zahřívá v reaktoru pod zpětným chladičem v atmosféře inertního plynu a za míchání, přičemž teplota obsahu reaktoru vzrůstá ze 130 až na 200 °C v potřebném rozsahu, jak probíhá reakce. Potom se reakční směs udržuje na teplotě 200 °C a syntéza se provádí, až číslo kyselosti dosáhne 40 mg KOH/g. Po ochlazení obsahu reaktoru na teplotu 140 °C se do reaktoru nadávkuje 1 mol 1,2-propylenglykolu a 1,1 mol anhydridu kyseliny maleinové a teplota se postupně zvýší až na 200 °C, dokud číslo kyselosti nečiní 35 mg KOH/g. Získaný polyester se kopolymeruje se styrenem.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby polyesterových pryskyřic s pravidelnou strukturou sítě polykondenzací dienových aduktů dinaftolu s anhydridem kyseliny maleinové a dvojmocným alkoholem a potom kondenzací s nenasycenou kyselinou nebo jejím anhydridem a kopolymerací na polymer vytvářející prostorovou strukturu, vyznačující se tím, že se v prvním stupni směs surových dienových aduktů dinaftolu s anhydridem kyseliny maleinové polykondenzuje při teplotě 180 až 200 °C s přebytkem glykolu a/nebo dvojmocného aromatického alkoholu v poměru 0,1 až 3 mol alkoholu na 1 mol aduktu a potom v druhém stupni se získaný produkt kondenzuje za teploty 160 až 210 °C s nenasycenou kyselinou nebo jejím anhydridem za přídavku glykolu a/nebo dvojmocného aromatického alkoholu v ekvimolárním množství, počítáno na kyselinu nebo její anhydrid a po rozpuštění ve styrenu se produkt nechá kopolymerovat, až se získá vytvrditelná polyesterová pryskyřice.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako dvojmocného aromatického alkoholu použije dialkoxylovaného derivátu 4,4'-dihydroxy-2,2-difenylpropanu nebo derivátů dihydroxydinaftylu nebo dihydroxydinaftylmethanu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako glykolu použije propylenglykolu, diethylenglykolu nebo butylenglykolu.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako nenasycené kyseliny nebo jejího anhydridu použije kyseliny maleinové, kyseliny fumarové nebo jejich anhydridů.