



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

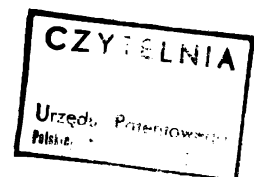
Int. Cl.³ C08J 3/20
C08L 67/00

Zgłoszono: 79 12 22 (P. 220691)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 81 07 10

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30



Twórcy wynalazku: Łora Silin-Borowska, Witold Zieliński

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

**Sposób otrzymywania termoplastycznych nasyconych
poliestrów, kopolieteroestrów i ich mieszanin
o zwiększonej odporności na destrukcję**

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania termoplastycznych nasyconych poliestrów, kopolieteroestrów i ich mieszanin o zwiększonej odporności na termiczną i termooksydacyjną destrukcję, szczególnie w warunkach przetwórstwa wtryskowego.

Tworzywa poliestrowe dzielą się na dwie podstawowe grupy poliestry nienasycone (chemo i termoutwardzalne) i poliestry nasycone (termoplasty).

Tworzywa należące do tych dwu grup różnią się między sobą budową chemiczną i bardzo znacznie metodami przetwórstwa.

W czasie formowania na kształtki użytkowe poliestry nienasycone nie ulegają przetopieniu, a co za tym idzie nie narażone są na destrukcję termooksydacyjną i hydrolityczną. Kształtki z poliestrów nasyconych formuje się przez przereagowanie z odpowiednimi substancjami chemicznymi w pokojowej lub nieco podwyższonej temperaturze (ciekły polimer wskutek reakcji chemicznej przechodzi w stan stały).

W wielu przypadkach w skład poliestrów nienasyconych wchodzi kilka komponentów wpływających modyfikująco na właściwości gotowego wyrobu. Przykładem tu mogą być opisy patentowe PRL nr 86 432, 106 970, 109 023; opis patentowy RFN nr 1 794 181 i USA nr 3 650 997 gdzie jednym ze składników jest żywica epoksydowa. Żywica ta w procesie utwardzania ulega przemianie chemicznej, a powstający z niej fragment polimeru nie jest identyczny z wyjściową żywicą epoksydową. Fragment ten jako mer wchodzi w skład łańcucha utwardzonej żywicy polieterowej.

Poliestry nasycone będące przedmiotem wynalazku należą do tzw. tworzyw termoplastycznych, które formuje się metodami fizycznymi. Tworzywo się topi (w zależności od warunków zachodzi zawsze mniejsza lub większa jego destrukcja), a otrzymany stop wtryskuje się pod ciśnieniem do formy uzyskując odpowiednie kształtki użytkowe. W przeciwieństwie do tworzyw termo- i chemoutwardzalnych kształtki użytkowe mogą być ponownie stopione i uformowane (jednakże przy każdym ich przetopieniu zachodzi coraz większa destrukcja tworzywa).

Podstawowym sposobem przeciwdziałania destrukcji jest zmniejszenie reaktywności grup końcowych przez ich zablokowanie innymi związkami chemicznymi oraz związanie chemicznie produktów rozpadu polimeru.

Związki te blokujące grupy końcowe polimerów i reagujące z produktami ich rozpadu, a będące niezmienione w czasie topnienia poliestrów nasyconych noszą nazwę stabilizatorów.

W celu zapobieżenia w/w niekorzystnym zjawiskom stosuje się jako stabilizatory, np. następujące substancje.

- według kanadyjskiego opisu patentowego nr 607 174 — tlenek etylenu,
- według opisu patentowego RPA nr 902 105 — cykliczne epoksydy jak np. cyklooktadien-1-5-dwuepoksyd, bądź biscole /2,2,1/-heptadienodwuepoksyd,
- według opisu patentowego USA 3 600 675 karbo i polikarbodwuimidy,
- według opisu patentowego USA 3 533 994 — stearoamidy i stearyniany,
- według opisu patentowego USA 2 993 025 — poliamidy,
- według opisu patentowego USA 3 533 995 — związki fosfinowe np. mrówczan alkilodwualkoksylfosfinowy,
- według opisu patentowego RFN nr 928 209 — kwas monometylofosfinowy i kwas dwufenylofosfinowy,
- według opisu patentowego USA nr 3 586 349 — dwualkilofosforyny, fosforyny, zawierające cykliczne mostki, tiofosforyny i estry kwasu tiofosforowego,
- według opisu patentowego francuskiego nr 578 658 — izocyjaniany krzemu i fosforu.

Przedstawione w opisach patentowych stabilizatory powodują z reguły brunatne zabarwienie polimeru, nie zawsze stabilizują w dostatecznym stopniu z reguły są trudno dostępne, a co za tym idzie drogie.

Niespodziewanie okazało się, że dodatek do poliestrów nasyconych jako stabilizatora żywicy epoksydowej (o nazwie handlowej Epidian), otrzymanej przez kondensację dwuhydroksydwufenylopropanu z epichlorohydryną o liczbie epoksydowej od 0,3 do 0,58 val/100 g w ilości od 0,05 do 10% masowych a najkorzystniej w ilości 1% zmniejsza znacznie rozkład termoplastycznych nasyconych poliestrów, kopolieteroestrów i ich mieszanin w warunkach przetwórstwa wtryskowego, jak również przeciwdziała zmianie barwy polimeru. Żywica epoksydowa rolę swoją spełnia przede wszystkim dzięki blokowaniu grup końcowych w stopionym polimerze.

Dla podwyższenia działania stabilizującego żywicy epoksydowej dodaje się do niej jeszcze innych znanych stabilizatorów przy czym sumaryczna ilość dodawanych stabilizatorów w stosunku do polimeru wynosi od 0,05 do 5% masowych, a w mieszaninie tej stosunek żywicy epoksydowej do znanych stabilizatorów wynosi od 1 : 50 do 25 : 1, przy czym w wielu przypadkach najkorzystniejszy stosunek żywicy epoksydowej do znanych stabilizatorów wynosi 1 : 1.

Jako znane stabilizatory stosowane tu przykładowo: polikarbodwuimidy (handlowa nazwa Stabaxol), trójfenylofosforyn, fosforyn trójkrezyłowy, ester kwasu 3,5-dwu /III rzęd. butylo-4-hydroksybenzeno/propionowego z pentaerytrytem (handlowa nazwa Irganox 1010), N-fenylo-N-naftylo-p-fenylo-dwuaminę (nazwa handlowa Ipnognox 66) i poliamidy 6,6,6, 6,10, 11,12.

Stwierdzono przy tym, że mieszanina wyżej wymienionej żywicy epoksydowej z niektórymi dotychczas znanymi i stosowanymi stabilizatorami daje znacznie lepszy efekt stabilizujący niż to ma miejsce w przypadku, kiedy działa się z samymi tylko znanymi stabilizatorami.

Miarą efektu stabilizującego polimer jest ubytek masy polimeru ogrzewanego do 300°C w przeciągu 100 min. I tak np. po ogrzaniu termoplastycznego poliestru /poli/tereftalanu etylenowego/ w podanych wyżej warunkach ubytek masy wynosi 5,6%, gdy natomiast ten wskaźnik dla tego samego poli/tereftalanu etylenowego/ z dodatkiem 1% żywicy otrzymanej przez kondensację dwuhydroksydeufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej 0,53 val/100 g wynosi 2%. Wyniki tego stwierdzenia przedstawione są w tabeli, gdzie przedmiotem stabilizacji jest polimer poli/tereftalan etylenowy/. Stabilizatory w przykładach są dodawane w ilości 1% w stosunku do masy polimeru.

Przykład I. Do 10 kilogramów poli/tetraftalanu etylenowego dodaje się 100 gramów żywicy epoksydowej otrzymanej z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej 0,53 val/100 g i miesza się przez 15 minut w mieszalniku, podaje się do leja zasypowego maszyny przetwórczej. Ubytek masy w 300°C do 100 min. — 2,0%.

Przykład II. Do 10 kilogramów poli/tetraftalanu butylenowego dodaje się 200 gramów żywicy epoksydowej otrzymanej z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie

epoksydowej 0,50 val/100 g miesza się przez 15 minut i podaje do leja zasypowego maszyny przetwórczej. Ubytek masy w 280°C po 100 min. — 1,8%.

T a b e l a

Rodzaj dodanego stabilizatora	Ubytek masy w 300°C po 100 min. % mas.
Bez stabilizatora	5,6
Żywica epoksydowa typu Epidian	2,0
Polikarbodwuimid (Stabaxol)	3,3
Polikarbodwuimid + Epidian	1,3
Trójfenylofosforyn	2,8
Ester kwasu 3,5-dwu/II rząd. butylo-4-hydroksybenzeno/ propionowego z pentaerytrytem/Irganox 1010	2,0
Irganox 1010 + Epidian	1,2
N-fenylo-N-naftylo-p-fenylenodwuamina-Ipognox 66	2,2
Ipognox 66 + Epidian	0,9
Poliamid 12	4,3
Poliamid 12 + Epidian	1,3
Fosforyn trójkrezyłowy	5,7
Fosforyn trójkrezyłowy + Epidian	1,8

Przykład III. Do 10 kilogramów kopolieteroestru otrzymanego z tereftalanu dwumetylowego, glikolu etylenowego i poliglikolu butylenowego w sposób znany dodaje się 50 gramów żywicy epoksydowej otrzymanej z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej 0,54 val/100 g, miesza się przez 15 minut i podaje do leja zasypowego maszyny przetwórczej. Ubytek masy w 250°C po 100 min. — 1,9%.

Przykład IV. Do 10 kilogramów poli/tetreftalanu etylenowego / dodaje się 100 gramów żywicy epoksydowej otrzymanej z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej 0,53 val/100 g i 100 g polikarbodwuamidu (Stabaxol) miesza się przez 25 minut i podaje się do leja zasypowego maszyny przetwórczej. Ubytek masy w 300°C po 100 min. — 1,3%.

Przykład V. Do 10 kilogramów poli/tetreftalanu etylenowego / dodaje się mieszaniny otrzymanej z 100 gramów żywicy epoksydowej otrzymanej z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej 0,33 val/100 g i 200 gramów fosforanu trójkrezyłowego miesza się przez 15 minut i podaje się do leja zasypowego maszyny przetwórczej. Ubytek masy w 300 po 100 min. — 1,8%.

Przykład VI. Do 10 kilogramów poli/tetreftalanu etylenowego / dodaje się 100 gramów żywicy epoksydowej otrzymanej z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej 0,51 val/100 g i 50 gramów fosforanu trójfenyłowego, miesza się przez 15 minut i podaje do leja zasypowego maszyny przetwórczej. Ubytek masy w 300°C po 100 min. — 1,2%.

Przykład VII. Do 10 kilogramów poli/tetreftalanu etylenowego / dodaje się 100 gramów żywicy epoksydowej otrzymanej z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej 0,53 val/100 g i 150 g estru kwasu 3,5-dwu/rząd. butylo-4-hydroksybenzeno/propionowego z pentaerytrytem (Irganox 1010) miesza się przez 15 minut i podaje do leja zasypowego maszyny przetwórczej. Ubytek masy w 300°C po 100 min. 1,2%.

Przykład VIII. Do 10 kilogramów poli/tetreftalanu etylenowego / dodaje się 100 gramów żywicy epoksydowej otrzymanej z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej 0,55 val/100 g i 100 gramów N-fenylo-N-naftylo-p-fenilenodwuaminy — Ipognoxi 66, miesza się przez 15 minut i podaje do leja zasypowego maszyny przetwórczej. Ubytek masy po 100 min. — 0,9%.

Przykład IX. Do 10 kilogramów poli/tetreftalanu etylenowego / dodaje się 100 gramów żywicy epoksydowej otrzymanej z dwuhydroksydwufenylopropanu i epichlorohydryny o liczbie epoksydowej 0,54 val/100 g i 300 g wysuszonego i sproszkowanego poliamidu 12, miesza się przez 25 minut i podaje do leja zasypowego maszyny przetwórczej. Ubytek masy w 300°C po 100 min. — 1,3%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania termoplastycznych nasyconych poliestrów, kopolieteroestrów i ich mieszanin, o zwiększonej odporności na destrukcję polegający na zmieszaniu wymienionych polimerów z substancjami stabilizującymi, **znamienny tym**, że jako stabilizator stosuje się żywicę epoksydową otrzymaną przez kondensację dwuhydroksydwufenylopropanu (dianu) z epichlorohydryną o liczbie epoksydowej od 0,3 do 0,58 val/100 g, ewentualnie ze znanymi stabilizatorami w łącznej ilości od 0,5 do 10%, a najkorzystniej 1% masowym w stosunku do masy polimeru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w mieszaniu stabilizatorów stosunek żywicy epoksydowej do znanych stabilizatorów wynosi od 1:50 do 25:1 a najkorzystniej 1:1.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako znane stabilizatory stosuje się: poliakarbodwuimid, trójfenylofosforin, fosforan trójkrezyłowy, ester kwasu 3,5-dwu/III rząd. butylo-4-hydroksybenzeno/propionowego z pentaerytrytem, N-fenylo-N-naftylo-p-fenilenodwuaminę, poliamidy 6, 6.6, 6.10, 11 i 12.