

(11) Nr. brevet: 106996 B1
(51) Int.Cl.⁵ C 08 L 67/06//
C 08 G 63/91; C 08 G 63/95;
C 08 G 63/18

(12)

**Hotarirea de acordare a brevetului de inventie poate fi revocata
in termen de 6 luni de la data publicarii**

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(62) Divizata din cererea:
Nr.

(86) Cerere internationala PCT:
Nr.

(87) Publicare internaționala:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3539441; RO 98180

(72) Inventatori: Drăghici Mihaela, Iancu Stela, Gabor Augusta-Raluca, Iordăchescu Antoaneta, RO

Revendicări: 2

RO 106996 B1



Invenția se referă la copoliesteri nesaturați, autoemulsionabili cu apă, utilizați în industria maselor plastice ca produși formatori de film, în cadrul recepturilor ancolante, necesare pentru acoperirea firelor de sticlă cu care se armează poliesterii nesaturați și la un procedeu de obținere a acestora.

În scopul obținerii unor recepturi ancolante, pentru acoperirea firelor de sticlă, se utilizează dispersii apoase de tip ulei în apă, ale unor compoziții dispersabile constituite din copoliesteri, emulgatori, stabilizatori și plastifianți.

Aceste compoziții prezintă dezavantajul utilizării unui sistem complex de emulgatori și stabilizatori de dispersie, substanțe cu structuri cu structuri complexe, dificil de realizat și care duc la sisteme cu stabilități reduse în timp, la temperaturi scăzute și pe intervale înguste de pH.

Sunt cunoscute compoziții autoemulsionabile, utilizate ca emulsii apoase de tip ulei în apă, ca produse formatoare de film pentru firele de sticlă, constituite dintr-un copoliester etilenic al unor acizi dicarboxilici sau al anhidridelor acestora, de preferință al anhidridei maleice sau al anhidridei ftalice, cu unul sau mai mulți glicoli, de preferință neopentilglicol, 1,3-butandiol și/sau polietilenglicol, precum și cu un monomer pe bază de stiren, pentru a forma legături transversale, emulgatori și un sistem de inhibitori, format din hidrochinonă și 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenol, predominant solubili în apă.

Aceste compoziții asigură mărirea stabilității emulsiilor apoase, formatoare de film, până la temperaturi de circa 100°C, prevenind gelifierea, dar prezintă dezavantajul utilizării unor emulgatori, stabilizatori și inhibitori, greu accesibili, precum și al unei stabilități reduse în timp, la temperaturi scăzute.

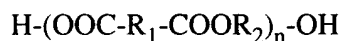
Este cunoscută, de asemenea, o rășină

poliesterică nesaturată, pentru mase de presare la cald, constituită din 1 ... 1, 1 moli diol, ales dintre etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol sau amestecuri ale acestora, 1 mol acid dicarboxilic nesaturat, ales dintre anhidridă maleică și acid fumaric sau amestecuri ale acestora și 0,1 ... 20% mol, dicitropentadienă, având indicii de aciditate de 30 mgKOH/g și vîscozitate de 1500 ... 2500 mPa.s, ca soluție 66% în greutate stiren, care se obține prin reacția dintre diolul, reprezentând 1 ... 1,1 moli și acidul dicarboxilic nesaturat, reprezentând 0,1 ... 0,5 moli, cu dicitropentadiena, la temperatura de 120 ... 180°C până la obținerea unui indice de aciditate de 15 ... 45 mg KOH/g, urmată de introducerea restului de acid dicarboxilic (până la 1 mol) și definitivarea reacției la temperatura de 200 ± 5°C sau, într-o variantă de realizare, dicitropentadiena se introduce în faza a doua a reacției cu definitivarea reacției la temperatura de 160 ... 180°C.

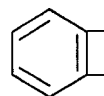
Produsul are proprietăți fizico-chimice îmbunătățite, dar prezintă dezavantajul obținerii unor emulsii cu stabilitate în timp redusă la temperaturi scăzute.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este de a stabili structura chimică și unitățile structurale ale acesteia, materiile prime, proporțiile și condițiile tehnice de desfășurare a reacțiilor de bază, astfel încât să se obțină produși formatori de film, compatibili cu poliesterii nesaturați cu care se armează firele de sticlă, asigurându-se mărirea stabilității în timp, la temperaturi scăzute și pe un domeniu larg de pH.

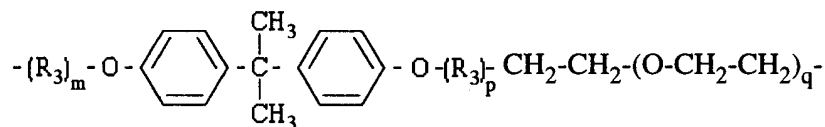
Producții, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că, au structura chimică definitivă prin formula generală:



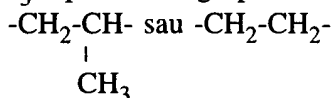
în care: R_1 reprezintă o grupă: $-CH=CH-$ sau



și R_2 reprezintă o grupă:



în care R_3 reprezintă o grupă:



m și p fiind numere întregi cuprinse între 1-9 ($m+p=10$), q fiind un număr întreg, cuprins între 2-250, iar n fiind gradul de polimerizare (≤ 100); având indicele de aciditate de 30 ... 35 mg KOH/g și temperatura de înmuiere de 50 ... 60°C; unitățile structurale acide și glicolice fiind dispuse statistic, se obțin prin reacția de esterificare azeotropă a unui amestec format din 60 ... 90 moli% anhidridă maleică și 10 ... 40 anhidridă ftalică, drept componentă acidă, cu 90 ... 100% moli bisfenolpropoxilat și/sau bisfenolpolipropoxilat și/sau bisfenoletoxilat și 0 ... 10% moli polietilenglicol, cu masa moleculară $M = 200 \dots 10\,000$, drept componentă glicolică, luate în raport molar de 1 : 1,2 ... 1,5, un solvent organic, utilizat ca antrenant al apei de reacție, luat în proporție de 6 ... 10% în greutate față de amestecul de reacție, la temperatura de 100-200°C și presiune normală timp de 4 ... 5 h, urmata de reacția de polimerizare, la temperatura de 200 ... 240°C, timp de 1 ... 2 h, cu scăderea presiunii până la 60 mm col Hg.

Produșii conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- se obțin produși de calitate superioară având stabilitatea în timp mărită, la temperaturi joase pe un domeniu larg de pH.
- se asigură largirea gamei sortimentale de emulsii apoase, formatoare de film;
- se elimină utilizarea unui emulgator suplimentar pentru obținerea unor emulsii

apoase, formatoare de film;

- se utilizează materii prime ușor accesibile.

Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. Într-o autoclavă, prevăzută cu manta de încălzire, agitator, ștuț de epurare azot și coloană de distilare, se introduc: anhidridă ftalică 2,06 kg, anhidridă maleică 7,18 kg, bisfenolpropoxilat 30 kg, polietilenglicol ($M = 1500$) 7,85 kg și benzen, toluen sau xilen 3kg și se încălzesc de la temperatura de 100°C ... 210 °C și presiune atmosferică, timp de 4-5 h.

Amestecul de esteri astfel obținut, având indicele de aciditate 60 ... 70 mg KOH/g, se polimerizează la temperatura de 210 ... 220°C și presiune finală de 60 mm col Hg, timp de 1-2 h, până când indicele de aciditate al amestecului de reacție devine 30 ... 35 mg KOH/g și temperatura de înmuiere (determinată cu aparatul "inel și bilă") este cuprinsă între 50 ... 60°C.

În copoliesterul astfel obținut, se adaugă etilcelosolv, în concentrație de 20 g/100 g polimer, obținându-se o soluție vâscoasă, autoemulsionabilă cu apa.

Emulsia apoasă se obține prin adăugarea apei în polimer, sub agitare, la temperatura de 60 ... 70°C când se obține o emulsie de tip apă în ulei, care la concentrația de 60% în greutate inversează în emulsie de tip ulei în apă.

Emulsia de tip ulei în apă, de concentrație 35% în greutate prezintă următoarele caracteristici:

- vâscozitate, cP:20;
- pH: 6-7;
- mărime particule, μ :1-2;

- compatibilitate infinită cu apa.

Exemplul 2. Se supune esterificării un amestec format din anhidridă maleică 7,18 kg, anhidridă ftalică 2,06 kg, bisfenoletoxilat 27,5 kg, polietilenglicol (M=2000) 10,46 kg și benzen, toluen sau xilen 3kg, la temperatura de 100 ... 210°C, presiune atmosferică, timp de 4 ... 5 h.

Amestecul de esteri, astfel obținut, având indicele de aciditate 60 ... 70 mg KOH/g, se poliesterică la temperatura de 210 ... 220°C și presiune finală de 60 mm col Hg, timp de 1 ... 2 h, până când indicele de aciditate al amestecului de reacție devine 25 ... 35 mg KOH/g și temperatura de înmuiere este cuprinsă între 50 ... 60°C.

În copoliesterul astfel obținut, se adaugă etilcelosolv sau butilcelosolv, în concentrație de 20 g ... 100 g polimer, obținându-se o soluție vâscoasă, autoemulsionabilă cu apa.

Emulsia apoasă se obține prin adăugarea apei în polimer, sub agitare, la tempe-

5

ratura de 60 ... 70°C, când se obține o emulsie de tip apă în ulei care la concentrația de 60% în greutate inversează în emulsie de tip ulei în apă.

Emulsia de tip ulei în apă de concentrație 30 ... 33% în greutate prezintă următoarele caracteristici:

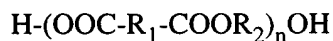
- vâscozitate, cP: 25;
- pH: 6 ... 7;
- mărime particule, μ : 1 ... 2;
- compatibilitate infinită cu apa.

10

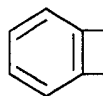
Revendicări

15

1. Copoliesteri nesaturați, autoemulsionabili ai anhidridei maleice și/sau anhidridei ftalice, cu unul sau mai mulți alcooli dihidroxilici, **caracterizați prin aceea că** au structura chimică definită prin formula generală:

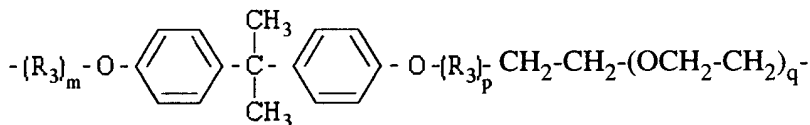


R₁ reprezintă o grupă: -CH=CH-;

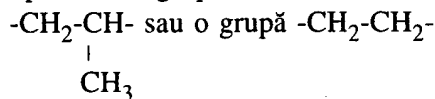


R₂ reprezintă o grupă:

20



R₃ reprezintă o grupă:



în care m și p fiind numere întregi, cuprinse între 1-9, suma lor fiind m+p = 10, q este un număr întreg, cuprins între 2...250, iar n este gradul de poliesterică n ≤ 100, având unitățile structurale acide și glicolice dispuse statistic, indicele de aciditate fiind de 25...35 mgKOH/g și temperatura de înmuiere fiind de 50...60°C.

30

2. Procedeu de obținere a copoliesterilor nesaturați, autoemulsionabili, conform revendicării 1 prin reacția de esterificare dintre o componentă acidă și o componen-

35

40

tă glicolică cu eliminarea apei rezultate din reacție sub forma unui amestec azeotrop, utilizând benzenul, toluenul și xilenul, drept agent de antrenare, urmată de reacția de poliesterică, **caracterizat prin aceea că**, reacția de esterificare având loc între un amestec format din 60...90% moli anhidridă maleică și 10...40% moli anhidridă ftalică, drept componentă acidă și un amestec format din 90 ... 100% moli, bisfenolpropoxilat și/sau bisfenolpolipropoxilat și/sau bisfenoletoxilat și/sau bisfenolpolietoxilat și 0...10% moli polietilenglicol cu masa moleculară M = 200...10.000 drept componentă glicolică, luate în raport molar

106996

7

de 1 : 1,2...1,5, solventul utilizat ca antrenant fiind luat în proporție de 6...10% în greutate față de amestecul de reacție, la presiune atmosferică și la temperatura de

8

100...210°C timp de 4...5 h, reacția de poliesterificare având loc prin încălzire, la temperatura de 210-240°C, timp de 1-2h, cu scăderea presiunii până la 60 mm col Hg.

Președintele comisiei de invenții: chim. Novac Maria
Examinator: ing. Ioanișescu Traian

Grupa 12

Preț lei 2390