

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442170 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442170**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.03.04 BUP 10/2024**

(51) MKP:

C08G 63/52 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08K 5/08 (2006.01)

C08G 63/87 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**UNIWERSYTET MARII CURIE-
SKŁODOWSKIEJ, Lublin, PL**

(72) Twórca(-y):

**BARBARA GAWDZIK, Lublin, PL
PRZEMYSŁAW PĄCZKOWSKI, Lublin, PL**

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania żywic typu estrów winylowych

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania żywic typu estrów winylowych, przedstawionych wzorem ogólnym 1 z akrylanów albo metakrylanów i żywic poliestrowych nie-nasyconych albo nasyconych, znajdujących szerokie zastosowanie jako matryce do produkcji antykorozyjnych laminatów wykorzystywanych w przemyśle chemicznym. Wynalazek rozwiązuje problem techniczny w postaci opracowania nowego sposobu otrzymywania żywic typu estrów winylowych na skalę przemysłową z wyeliminowaniem toksycznych reagentów.

Sposób otrzymywania żywic typu estrów winylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania żywic typu estrów winylowych z akrylanów albo metakrylanów i żywic poliestrowych nienasyconych albo nasyconych, znajdujących szerokie zastosowanie jako matryce do produkcji antykorozyjnych laminatów wykorzystywanych w przemyśle chemicznym.

Znane sposoby otrzymywania estrów winylowych polegają na addycji kwasu akrylowego lub metakrylowego z żywicami epoksydowymi, w obecności soli chromu (III) jako katalizatora, co ujawniono w opisie patentowym PL 188365.

Z kolei z opisu patentowego US 1006587 znana jest synteza żywic winyloestrowych z udziałem kwasów metakrylowego i akrylowego oraz dianowych żywic epoksydowych w obecności dietyloaminy, trietyloaminy lub tribenzyloaminy jako katalizatora i hydrochinonu lub toluohydrochinonu jako inhibitora reakcji polimeryzacji. Syntezę żywicy winyloestrowej na bazie kwasu metakrylowego i dianowej żywicy epoksydowej w obecności trietyloaminy jako katalizatora, opisano również w dokumencie US 3256226. Ze zgłoszeń patentowych EP 369683, WO 93/11193 oraz patentu US 3179623 synteza żywic winyloestrowych z kwasów akrylanowych w wyniku addycji do żywic epoksydowych w obecności N,N-dimetylo-p-toluidyny alkoholanów lub trzeciorzędowych aminofenoli.

Wszystkie wymienione powyżej metody syntezy żywic winyloestrowych wymagają użycia żywic epoksydowych otrzymywanych w procesie polikondensacji toksycznych surowców 1,2-epoksy-3-chloropropanu (epichlorohydryna) z 2,2-bis(p-hydroksyfenylo)propanem (bisfenol A), co powoduje działania w kierunku maksymalnego ograniczenia zawartości toksycznych reagentów w wyrobach chemicznych.

Próby wyeliminowania toksycznego bisfenolu A w syntezie estrów winylowych przedstawiono w polskim opisie patentowym PL 221585, w którym oprócz typowych żywic epoksydowych zastosowano cykloalifatyczne związki epoksydowe takie jak: 3,4-epoksycykloheksylometylowy ester kwasu 3,4-epoksycykloheksanowego oraz epoksy-cykloalifatyczny diester kwasu

dikarboksyłowego z kwasami karboksylowymi takimi jak: akrylowy, metakrylowy, krotonowy lub cynamonowy.

Niedogodnością tego rozwiązania jest ograniczony dostęp do cykloalifatycznych związków epoksydowych w skali przemysłowej.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania żywic winyloestrowych na skalę przemysłową, bez stosowania toksycznych surowców, jakimi są bisfenol A i epichlorohydryna.

Sposób otrzymywania żywic typu estrów winylowych, przedstawionych wzorem ogólnym 1, z akrylanów albo metakrylanów i nienasyconych albo nasyconych żywic poliestrowych charakteryzuje się tym, że jako akrylany stosuje się akrylan glicydyłu o wzorze 2, albo metakrylan glicydyłu o wzorze 3, a jako żywice poliestrowe, żywice nasycone przedstawione wzorem ogólnym 4 albo nienasycone przedstawione wzorem ogólnym 5, o liczbie kwasowej od 10 do 375 mg KOH, używane w ilościach stechiometrycznych, przy czym reakcja przebiega z udziałem reagentów w postaci roztworów w monomerze sieciującym i katalizatorem w formie soli fosfoniowej dodawanym w ilości od 0,03 do 0,10% wagowych w stosunku do masy użytego akrylanu albo metakrylanu glicydyłu, a inhibitorem reakcji polimeryzacji jest mieszanina chinonu i hydrochinonu w stosunku wagowym 1:1.

Korzystnym jest jeśli katalizatorem jest bromek etylotrifenylofosfoniowy.

Korzystnym jest jeśli katalizator dodawany jest w dawce podzielonej, połowę na początku reakcji i drugą, po przereagowaniu 50% akrylanów.

Korzystnym jest jeśli monomerem sieciującym jest styren.

Korzystnym jest jeśli mieszaninę chinonu i hydrochinonu stanowi 1,4-naftochinon + 1,4-naftohydrochinon lub 1,4-benzochinon + 1,4-naftohydrochinon.

Korzystnym jest także jeśli reakcję prowadzi się w atmosferze powietrza przepuszczając powietrze przez naczynie reakcyjne w ilości 1 do 5 objętości reaktora na godzinę.

Wynalazek rozwiązuje problem techniczny w postaci opracowania nowego sposobu otrzymywania żywic typu estrów winylowych na skalę przemysłową, z wyeliminowaniem toksycznych reagentów.

Wynalazek przedstawiono w następujących przykładach wykonania.

Przykład 1.

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 100 g nienasyconej żywicy poliestrowej o wzorze 6 w postaci roztworu w styrenie otrzymanej w procesie polikondensacji glikoli z kwasami dikarboksylowymi i bezwodnikami kwasowymi o liczbie kwasowej 40,0 mg KOH. Po ogrzewaniu do temperatury 60°C, dodano roztwór złożony z: 61,8 g akrylanu glicydyłu (GA), mieszaniny 1,4-naftochinonu i 1,4-naftohydrochinonu w stosunku 1:1 (30,9 mg : 30,9 mg) (1%) oraz 61,8 (0,1%) mg katalizatora w 2 porcjach. Utwardzanie żywicy przeprowadzono stosując układ złożony z 1,1% nadtlenu metylo-etylo ketonu (inicjator) oraz 0,25% polimerowego roztworu kobaltu (przyspieszacz), najpierw 1 godzinę w temperaturze 80°C, a następnie przez 3 godziny w temperaturze w granicach 110-115°C. Otrzymano żywicę winyloestrową o wzorze 7.

Przykład 2.

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 100 g nienasyconej żywicy poliestrowej o wzorze 8 w postaci roztworu w styrenie, otrzymanej w procesie polikondensacji glikolizatu poli(tereftalanu etylenu) PET z kwasami dikarboksylowymi i bezwodnikami kwasowymi zawierającymi reszty kwasu tereftalowego. Po ogrzewaniu do temperatury 60°C, dodano roztwór złożony z: 25,9g metakrylanu glicydyłu (GMA), mieszaniny 1,4-benzochinonu i 1,4-naftohydrochinonu w stosunku 1:1 (130 mg : 130 mg) (1%) oraz 7,7 mg katalizatora (0,03%) w dwóch dawkach, połowę na początku reakcji i drugą połowę po przereagowaniu połowy metakrylanu. Utwardzanie żywicy przeprowadzono jak w przykładzie 1. Otrzymano żywicę winyloestrową o wzorze 9.

Przykład 3.

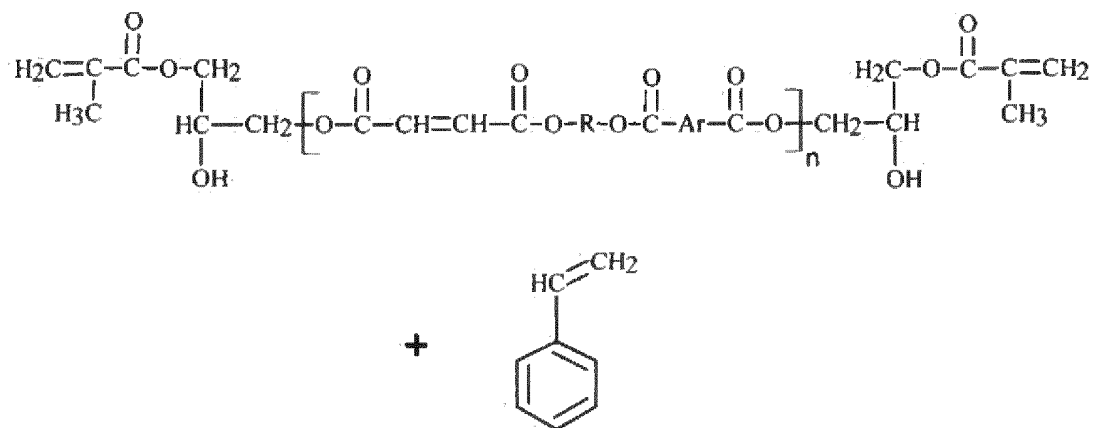
Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 100 g nasyconej żywicy poliestrowej polibursztynianu glikolu, o liczbie kwasowej 100,0 mg KOH w postaci roztworu w dimetakrylanie glikolu dietylenowego. Po ogrzewaniu do temperatury 60°C, dodano roztwór złożony z: 150,0g metakrylanu glicydyłu (GMA), mieszaniny 1,4-naftochinonu i 1,4-naftohydrochinonu w stosunku 1:1 (225 mg : 225 mg) (0,3%) oraz 1,2 g katalizatora (0,8%) w dwóch dawkach, połowę na początku reakcji i drugą połowę po przereagowaniu połowy metakrylanu. Utwardzanie żywicy przeprowadzono jak w przykładzie 1. Otrzymano żywicę winyloestrową o wzorze 10.

Przykład 4.

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 100 g nasyconej żywicy poliestrowej polibursztynianu glikolu, o liczbie kwasowej 100,0 mg KOH w postaci roztworu w dimetakrylanie glikolu dietylenowego. Po ogrzewaniu do temperatury 60°C, dodano roztwór złożony z: 90,8g akrylanu glicydyłu (GA), mieszaniny 1,4-naftochinonu i 1,4-naftohydrochinonu w stosunku 1:1 (227 mg : 227 mg) (0,5%) oraz 0,9 g katalizatora (1,0%) w dwóch dawkach, połowę na początku reakcji i drugą połowę po przereagowaniu połowy metakrylanu. Utwardzanie żywicy przeprowadzono jak w przykładzie 1. Otrzymano żywicę winyloestrową o wzorze 11.

Zastrzeżenia patentowe

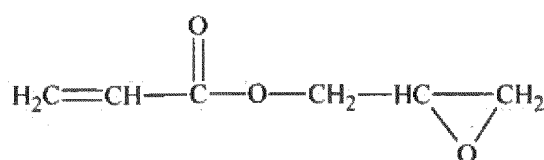
1. Sposób otrzymywania żywic typu estrów winylowych, przedstawionych wzorem ogólnym 1, z akrylanów albo metakrylanów i nienasyconych albo nasyconych żywic poliestrowych znamienny tym, że jako akrylany stosuje się akrylan glicydyłu o wzorze 2, albo metakrylan glicydyłu o wzorze 3, a jako żywice poliestrowe, żywice nasycone przedstawione wzorem ogólnym 4 albo nienasycone przedstawione wzorem ogólnym 5, o liczbie kwasowej od 10 do 375 mg KOH, używane w ilościach stechiometrycznych, przy czym reakcja przebiega z udziałem reagentów w postaci roztworów w monomerze sieciującym i katalizatorem w formie soli fosfoniowej dodawanym w ilości od 0,03 do 0,10% wagowych w stosunku do masy użytego akrylanu albo metakrylanu glicydyłu, a inhibitorem reakcji polimeryzacji jest mieszanina chinonu i hydrochinonu w stosunku wagowym 1:1.
2. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1 znamienny tym, że katalizatorem reakcji jest bromek etylotrifenylofosfoniowy.
3. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1 i 2 znamienny tym, że katalizator dodawany jest w dawce podzielonej, połowę na początku reakcji i drugą, po przereagowaniu 50% akrylanów.
4. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1 znamienny tym, że monomerem sieciującym jest styren.
5. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1 znamienny tym, że mieszaninę chinonu i hydrochinonu stanowi 1,4-naftochinon + 1,4-naftohydrochinon lub 1,4-benzochinon + 1,4-naftohydrochinon.
6. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1 i każdego z wyżej wymienionych znamienny tym, że reakcję prowadzi się w atmosferze powietrza przepuszczając powietrze przez naczynie reakcyjne w ilości 1 do 5 objętości reaktora na godzinę.



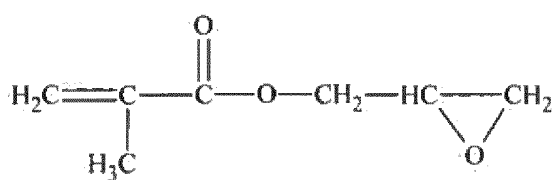
R = podstawnik alkilowy

Ar = podstawnik aromatyczny

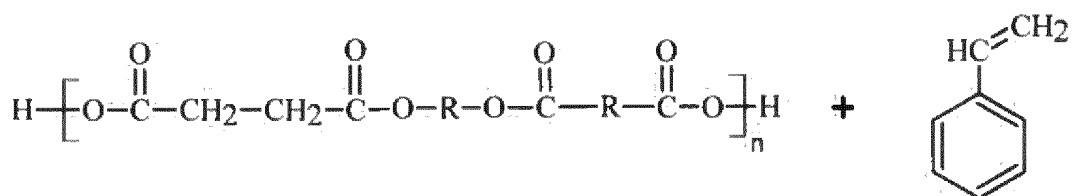
wzór 1



wzór 2

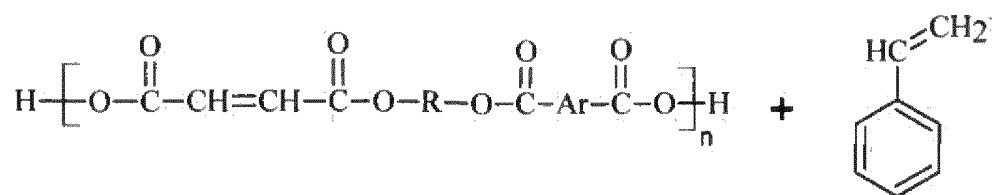


wzór 3



R = podstawnik alkilowy

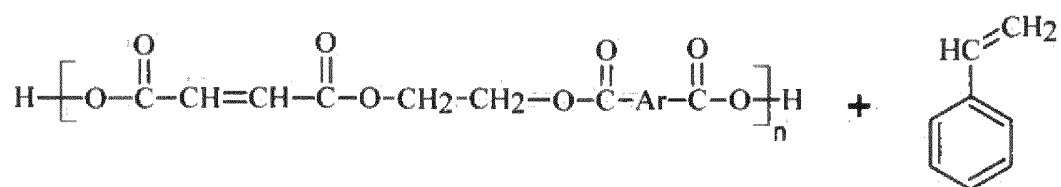
wzór 4



R = podstawnik alkilowy

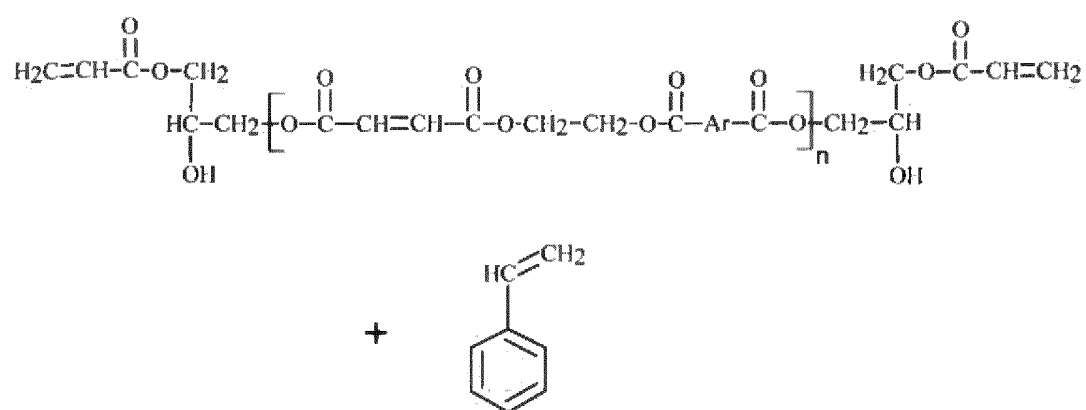
Ar = podstawnik aromatyczny

wzór 5



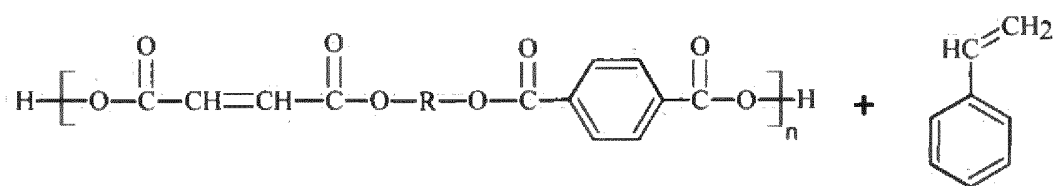
Ar = podstawnik aromatyczny

wzór 6



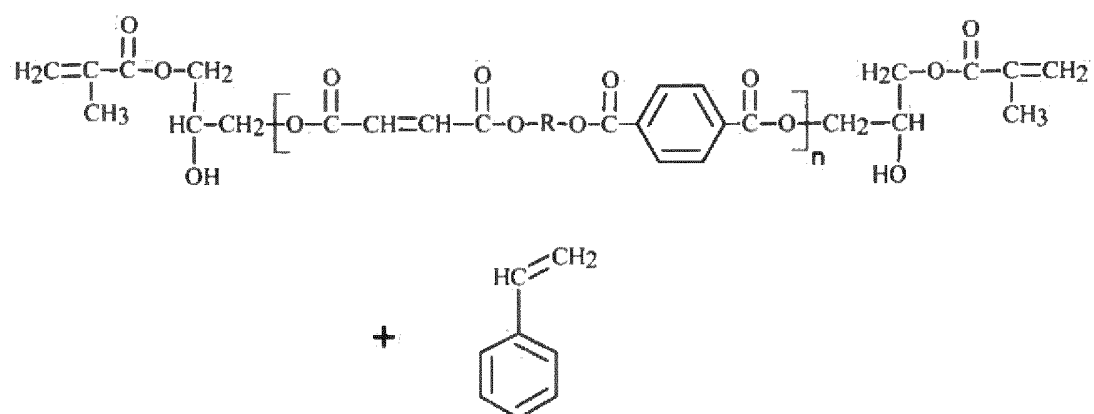
Ar = podstawnik aromatyczny

wzór 7



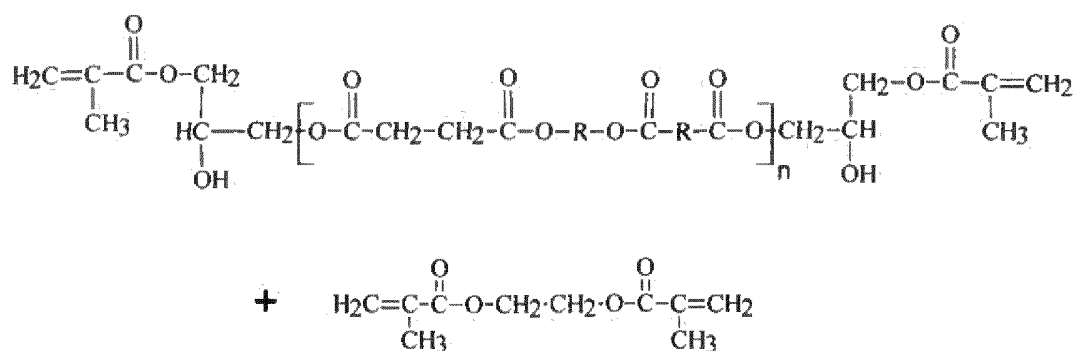
R = podstawnik alkilowy

wzór 8



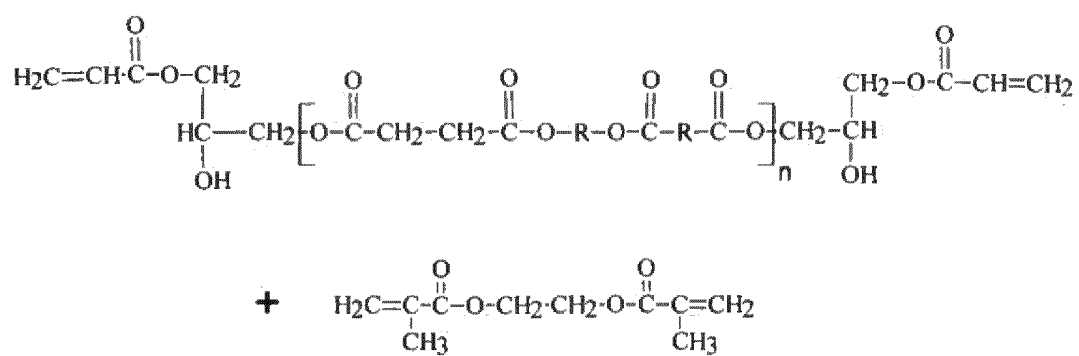
R = podstawnik alkilowy

wzór 9



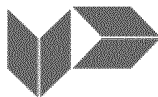
R = podstawnik alkilowy

wzór 10



R = podstawnik alkilowy

wzór 11


SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.442170

Klasyfikacja zgłoszenia: C08G63/52 (2006.01), C08F283/01(2006.01), C08G63/91(2006.01), C08K5/08(2006.01), C08G63/87 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C08G, C08F, C08K		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, PATENTSCOPE, Internet (Google)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
Y	PL215565 B1 (UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ, Lublin, PL), 31.12.2013r. WUP 12/13, cały dokument	1-6
Y	US6358620 B1 (BP CORP NORTH AMERICA INC, US), 19.03.2002r., przykłady 1-4	1-6
A	US2014330053 A1 (BAKER HUGHES INC, US), 06.11.2014r., skrót opisu i zastrzeżenia	1-6
A	EP0812878 A2 (WITCO CORPORATION, US), 17.12.1997r., skrót opisu i zastrzeżenia	1-6
A	US4038339 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION), 26.07.1977r. zastrzeżenia	1-6
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a: Marzena Ulanowska

data 30.12.2022r.

Ekspert

 /-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
 Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 31.08.2022r.