



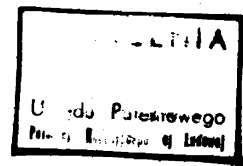
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.06.75 (P. 181465)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Int. Cl.² C08G 63/70
C08G 63/22

Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Ryszard Ostrysz, Barbara Witowska

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

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych w obecności katalizatora estryfikacji.

W znanych sposobach wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych syntezę poliestru nienasyconego prowadzi się przez polikondensację glikoli z bezwodnikami kwasowymi i/lub kwasami organicznymi, korzystnie w obecności katalizatora estryfikacji. Spośród znanych katalizatorów estryfikacji szczególnie korzystne wyniki daje kwas fosforowy i jego kwaśne estry. Zalety tych katalizatorów polegają na skróceniu czasu polikondensacji i na ograniczeniu żółknięcia mieszaniny reakcyjnej podczas polikondensacji. Zastosowanie ich jest jednak ograniczone, ponieważ dezaktywują one związki kobaltu stosowane jako przyspieszacze utwardzania żywic poliestrowych.

Obecnie stwierdzono, że nienasycone żywice poliestrowe utwardzające się w temperaturze zbliżonej do pokojowej pod wpływem utwardzaczy — wodoronadtlenków lub nadtlenków ketonów i przyspieszczy kobaltowych — uzyskuje się przez polikondensację glikoli z bezwodnikami kwasowymi i/lub kwasami organicznymi z dodatkiem kwasu fosforowego lub jego kwaśnego estru i rozpuszczenie uzyskanego poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym przez zastosowanie sposobu polegającego na tym, że polikondensację przeprowadza się z dodatkiem 0,01—1%, najkorzystniej 0,05—0,5% kwasu fosforowego lub jego kwaśnego

2

estru, a do poliestru nienasyconego w końcowym etapie polikondensacji lub do jego roztworu w monomerze sieciującym dodaje się reagujący z kwasem fosforowym lub jego kwaśnym estrem związek metalu w ilości powodującej wyeliminowanie lub zmniejszenie działania dezaktywującego przyspieszacza kobaltowy.

Jednym z celów stosowania sposobu według wynalazku jest wytwarzanie prawie bezbarwnych nienasyconych żywic poliestrowych z technicznych składników wyjściowych, których zanieczyszczenia powodują żółknięcie, a nawet brunatnienie poliestru nienasyconego w toku polikondensacji prowadzonej w wysokiej temperaturze. W związku z tym dodawane związki metali powinny tworzyć z kwasem fosforowym lub jego kwaśnym estrem najkorzystniej produkty bezbarwne lub słabo zabarwione.

Do stosowania w sposobie według wynalazku nadają się zwłaszcza związki następujących metali: Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, W, Mn i Ni. Można przy tym stosować różnego rodzaju związki, zwłaszcza tlenki, węglany, azotany, mrówczany lub octany metali albo odpowiednie sole zasadowe, przy czym w przypadku stosowania związków z wymienionej grupy dodaje się je do poliestru nienasyconego korzystnie w końcowym etapie polikondensacji lub bezpośrednio po zakończeniu polikondensacji, ale przed rozpuszczeniem w monomerze sieciującym. Najkorzystniej dodaje się je

nie wcześniej niż na 4 godziny przed zakończeniem polikondensacji.

Można również stosować w sposobie według wynalazku związku metali rozpuszczalne w związkach organicznych, jak obojętne, kwaśne lub zasadowe sole metali z kwasami karboksylowymi, zwłaszcza z kwasami jednokarboksylowymi zawierającymi 1—18 atomów węgla w cząsteczce, z kwasem adypinowym, benzoesowym, ftalowym, kwasami naftenowymi lub żywicznymi, przy czym wprowadza się je korzystnie nie wcześniej niż na 4 godziny przed zakończeniem polikondensacji, podczas rozpuszczania poliesteru nienasyconego w monomerze sieciującym lub do roztworu poliesteru nienasyconego w monomerze sieciującym, w szczególnym przypadku na krótko przed dodaniem przyspieszacza kobaltowego, lub razem z przyspieszczaczem kobaltowym.

Spośród związków cyny korzystnie stosuje się pochodne cyny czterowartościowej, zwłaszcza o wzorach ogólnych $(R)_2 Sn(OOCR')_2$ lub $[(R)_2 Sn(OOCR')]_2$, A, w których R oznacza grupę alkilową, zawierającą 2—8 atomów węgla, zwłaszcza grupę butylową, R' oznacza grupę alkilową zawierającą 3—17 atomów węgla, a A oznacza resztę organicznego kwasu dwukarboksylowego, zwłaszcza kwasu maleinowego.

W celu osiągnięcia dokładniejszego zmieszania związku metalu z poliestrem nienasyconym lub nienasyconą żywicą poliestrową wprowadza się związek metalu korzystnie w postaci rozpuszczalnej, zwłaszcza w postaci roztworu wodnego w przypadku dodawania w końcowym etapie polikondensacji, lub w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym, najkorzystniej w monomerze sieciującym, w przypadku dodawania podczas rozpuszczania lub do roztworu poliesteru nienasyconego w monomerze sieciującym.

Można stosować różne ilości związku metalu, najkorzystniej jednak ustala się tę ilość w zależności od ilości kwasu fosforowego lub jego kwaśnego estru użytego jako jeden ze składników w sposobie według wynalazku. Korzystnie stosuje się związek metalu w ilości nie mniejszej od 0,5 ilości obliczonej stechiometrycznie, lecz nie większej niż dwukrotnie większa od ilości obliczonej stechiometrycznie w stosunku do ilości użytego kwasu fosforowego lub jego kwaśnego estru.

Stosując sposób według wynalazku uzyskuje się skrócenie czasu polikondensacji w porównaniu ze sposobami, w których nie stosuje się katalizatora estyfikacji; jednocześnie osiąga się poprawę barwy produktu gotowego, nie następuje natomiast przedłużenie czasu żelowania i utwardzania w obecności przyspieszacza kobaltowego.

Sposób według wynalazku nadaje się do stosowania przy wytwarzaniu nienasyconych żywic poliestrowych i lakierów poliestrowych o różnym składzie chemicznym, w których jako składniki wyjściowe stosuje się glikole, takie jak glikol etylenowy, dwuetylenowy, 1,2-propylenowy, 1,3-butylenowy, neopentyłowy, etoksylogowany dijan, propoksylogowany dijan, dwubromohydryna pentaerytrytu, poliglikole etylenowe, poliglikole propylenowe i tym podobne; nie kopolimeryzujące z monomerem sie-

ciującym kwasy i bezwodniki kwasowe, jak bezwodnik ftalowy, kwas izoftalowy, kwas adypinowy, kwas sebacynowy, kwas sześciokloroendometylenoczworowodoroftalowy, bezwodnik czterochloroftalowy, bezwodnik czterobromoftalowy, kwas lub bezwodnik czterowodoroftalowy, lub sześciowodoroftalowy, dimerizowane kwasy tłuszczowe i tym podobne; kopolimeryzujące nienasycone kwasy i bezwodniki kwasowe, jak bezwodnik maleinowy, kwas fumarowy, kwas itakonowy i tym podobne; monomery sieciujące, jak styren, winylotoluen, akrylan etylu, metakrylon metylu, octan winylu, ftalan dwuallilowy i tym podobne.

Sposób według wynalazku stosuje się przy wytwarzaniu poliesterów nienasyconych niezależnie od temperatury polikondensacji, wynoszącej najczęściej 170—210°C, i od ewentualnego rozbicia procesu polikondensacji na etapy, np. w pierwszym etapie przereagowania bezwodników kwasowych z glikolem zawierającym co najmniej jedną drugorzędową grupę alkoholową i w drugim etapie polikondensacji uzyskanych kwaśnych estrów z glikolem zawierającym wyłącznie pierwszorzędowe grupy alkoholowe.

Sposób według wynalazku można stosować niezależnie od rodzaju przyspieszacza kobaltowego używanego następnie do utwardzania, jak naftenian kobaltowy, żywician kobaltowy, kaprylan kobaltowy lub naftenian kobaltowy.

Przykład I. Ogrzewa się w temperaturze 190°C w atmosferze azotu z oddestylowaniem wody kondensacyjnej 98 g bezwodnika maleinowego, 148 g bezwodnika ftalowego, 158 g glikolu 1,2-propylenowego, 0,5 g 70-procentowego kwasu fosforowego i 0,01 g hydrochinonu do osiągnięcia liczby kwasowej 40. Uzyskany poliestr nienasycony rozpuszcza się w 210 g styrenu i dodaje się 1,2 g naftenianu ołowiawego w postaci 40-procentowego roztworu w benzynie. Uzyskuje się nienasyconą żywicę poliestrową o barwie 60° Hazena. Czas żelowania wynosi 15 min w temperaturze 25°C (2% 40-procentowego roztworu nadtlenu metyloetyloketonu i 0,4% roztworu naftenianu kobaltowego o zawartości 1% Co). Bez dodatku naftenianu ołowiawego czas żelowania wynosi powyżej 4 godzin. Bez dodatku kwasu fosforowego barwa nienasyconej żywicy poliestrowej (przy użyciu składników wyjściowych o takim samym stopniu zanieczyszczenia) wynosi 300° Hazena.

Przykład II. Ogrzewa się w temperaturze 140°C 98 g bezwodnika maleinowego, 148 g bezwodnika ftalowego i 76 g glikolu 1,2-propylenowego w ciągu 2 godzin. Następnie dodaje się 109 g glikolu dwuetylenowego, 0,8 g 75-procentowego kwasu fosforowego i 0,005 g hydrochinonu i ogrzewa w temperaturze 200°C w atmosferze dwutlenku węgla z oddestylowaniem wody kondensacyjnej do osiągnięcia liczby kwasowej 45, po czym dodaje się 1,2 g octanu ołowiawego w postaci 10-procentowego roztworu wodnego i kontynuuje się ogrzewanie w ciągu 2 godzin, po czym rozpuszcza się w mieszaninie 200 g styrenu i 20 g metakrylanu metylu. Uzyskuje się nienasyconą żywicę poliestrową o barwie 80° Hazena. Czas żelowania w warunkach podanych w przykładzie I wynosi 18 minut. Bez do-

datku octanu ołowiawego czas żelowania wynosi powyżej 4 godzin. Bez dodatku kwasu fosforowego barwa nienasyconej żywicy poliestrowej (przy użyciu technicznych składników wyjściowych o takim samym stopniu zanieczyszczenia) wynosi 350° Hazena.

Przykład III. Ogrzewa się w temperaturze 170°C w atmosferze azotu z oddestylowaniem wody kondensacyjnej 98 g bezwodnika maleinowego, 383 g kwasu sześciochloroendometylenoczworowodoroftalowego, 76 g glikolu 1,2-propylenowego, 110 g glikolu dwuetylenowego, 1,3 g fosforanu jednobutyłowego i 0,02 g hydrochinonu do osiągnięcia liczby kwasowej 27, po czym rozpuszcza się uzyskany poliestr nienasycony w 310 g styrenu, w którym rozpuszczono uprzednio 2,2 g dwulaurynianu dwubutylocyny. Uzyskuje się nienasyconą żywicę poliestrową, której pochłanianie światła widzialnego jest pięciokrotnie mniejsze w porównaniu z analogicznym produktem wytworzonym bez dodatku fosforanu jednobutyłowego. Czas żelowania w warunkach podanych w przykładzie I wynosi 11 minut, podczas gdy czas żelowania analogicznego produktu wytworzonego bez dodatku dwulaurynianu dwubutylocyny wynosi powyżej 2 godzin.

• Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych przez polikondensację glikoli z bezwodnikami kwasowymi i/lub kwasami organicznymi z dodatkiem kwasu fosforowego lub jego kwaśnego estru i rozpuszczenie uzyskanego poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym, **znamienny tym**, że polikondensację przeprowadza się z dodatkiem 0,01—1%, najkorzystniej 0,05—0,5% kwasu fosforowego lub jego kwaśnego estru, a do poliestru nienasyconego w końcowym etapie polikondensacji lub do jego roztworu w monomerze sieciującym dodaje się reagujący z kwasem fosforowym lub jego kwaśnym estrem związek metalu w ilości powodującej wyeliminowanie lub zmniejszenie działania dezaktywującego przyspieszcz kobaltowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek związków metali, które tworzą z kwasem fosforowym lub jego kwaśnym estrem produkty bezbarwne lub słabo zabarwione.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

stosuje się związki Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, W, Mn lub Ni.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się tlenki, węglany, azotany, mrówczany lub octany metali albo odpowiednie sole zasadowe, przy czym dodaje się je do poliestru nienasyconego najkorzystniej nie wcześniej niż na 4 godziny przed zakończeniem polikondensacji.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się obojętne, kwaśne lub zasadowe sole metali z kwasami karboksylowymi, zwłaszcza z kwasami jednokarboksylowymi zawierającymi 1—18 atomów węgla w cząsteczce, z kwasem adypinowym, benzoesowym, ftalowym, kwasami naftenowymi, lub żywicznymi, przy czym wprowadza się je korzystnie nie wcześniej niż na 4 godziny przed zakończeniem polikondensacji, podczas rozpuszczania poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym lub do roztworu poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym, w szczególnym przypadku na krótko przed dodaniem przyspieszacza kobaltowego, lub razem z przyspieszczem kobaltowym.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się pochodne cyny czterowartościowej o wzorach ogólnych $(R)_2Sn(OOCR')_2$ lub $[(R)_2Sn(OOCR')]_2$, A, w których R oznacza grupę alkilową zawierającą 2—8 atomów węgla, R' oznacza grupę alkilową zawierającą 3—17 atomów węgla, a A oznacza resztę organicznego kwasu dwukarboksylowego.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek metalu wprowadza się w postaci rozpuszczonej, zwłaszcza w postaci roztworu wodnego w przypadku dodawania w końcowym etapie polikondensacji lub w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym, najkorzystniej w monomerze sieciującym, w przypadku dodawania podczas rozpuszczania lub do roztworu poliestru nienasyconego w monomerze sieciującym.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek metalu stosuje się w ilości nie mniejszej od 0,5 ilości obliczonej stechiometrycznie w stosunku do ilości użytego kwasu fosforowego lub jego kwaśnego estru.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek metalu stosuje się w ilości nie większej niż dwukrotnie większa od ilości obliczonej stechiometrycznie w stosunku do ilości użytego kwasu fosforowego lub jego kwaśnego estru.