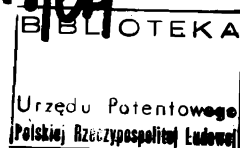


CO8g 17/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46575

65, 17/04
Kl. 39 ~~6, 16~~

Kl. internat. C 08 g

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin *)

Berlin-Adlershof, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania trudnopalących się i samogaszących się żywic poliestrowych

Patent trwa od dnia 11 maja 1961 r.

Pierwszeństwo: 16 maja 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Trudnopalące się względnie samogaszące się żywice jako odlewy albo spoiwa na podstawie nienasyconych poliestrów nabierają ostatnio coraz większego znaczenia w dziedzinie budowy okrętów, samolotów i zbiorników, budownictwa i elektrotechniki, jak też w innych nowych dziedzinach związanych z techniką odlewania i łączenia.

Dotychczas znane sposoby obróbki żywic na bazie nienasyconych poliestrów wykazujących normalnie bardzo dobrą palność, w celu uczynienia ich niewrażliwymi na płomień, względnie w krańcowym przypadku spowodowania samogaszenia się po wyciągnięciu ich z pło-

mienia można rozpatrywać w trzech kierunkach:

1. dodatek wypełniaczy, które między innymi wytwarzają w wysokich temperaturach gazy gaszące płomień, np. węglany;
2. dodatek trudnopalących środków zsiędlących zdolnych do polimeryzacji, względnie rozpuszczalników niezdolnych do polimeryzacji;
3. zastosowanie nienasyconych żywic poliestrowych, które wytworzono z dodatkiem składników trudnopalnych.

Znajdujące się dotychczas na rynku nienasycone żywice poliestrowe, o zmniejszonej palności odpowiadają głównie wymienionym w punkcie 3, podczas gdy żywice wykazujące dodatkowo właściwości samogaszenia się, odpowiadają również żywicom omówionym w

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Horst Schulze i dr Alfred Wende.

punkcie 3 w kombinacji z obydwoma poprzednimi.

Dotychczas znane rodzaje żywic wytwarza się na podstawie kwasu czterochloroftalowego względnie jako bezwodnika lub ostatnio na podstawie kwasu sześciochloroendometyleno-czterohydroftalowego, względnie jego bezwodnika. Wykazują one z dodatkiem normalnych ilości polimeru około 30% styrenu jako środka zsięciowującego zdolnego do polimeryzacji, częściowo dość silne działanie odpychające płomień w stosunku do normalnie palnych rodzajów, jednak nie wykazują właściwości samogaszenia po wyjęciu ich z otwartego płomienia. W celu nadania właściwości samogaszenia dodaje się najczęściej jeszcze około 3 — 5% trójtlenku antymonu do odpowiednich rodzajów, względnie dodatek styrenu zastępuje się częściowo albo całkowicie trudnopalnymi środkami zsięciowującymi, jak np. dwuchlorostyrenami lub estrami allylowym kwasu fosforowego.

Dzięki tym środkom otrzymuje się w efekcie końcowym pożądane właściwości samogaszenia, jednak najczęściej z dużym nakładem kosztów. Oprócz tego przy dodawaniu odpowiednich składników nieorganicznych trzeba zrezygnować z przezroczystości polimeru, pożądanej dla pewnych celów.

Dotychczas nie było więc możliwe otrzymać praktycznie użyteczne polimery z poliestrów o właściwościach samogaszenia, z nienasyconych żywic poliestrowych z koniecznym dodatkiem około 20 — 50% niechlorowanego monomeru środka zsięciowującego, np. styrenu i bez dodatku innych wypełniaczy, również nieorganicznych.

Stwierdzono, że końcowy produkt polimeryzacji nienasyconego poliestru wytworzonego z udziałem chloru musi zawierać co najmniej 30% chloru, ażeby osiągnąć praktycznie dobre właściwości samogaszenia. Przy stosowaniu styrenu, względnie innych dających się polimeryzować i nie zawierających chlorowca środków zsięciowujących w ilości potrzebnej do osiągnięcia pożądanych właściwości końcowego produktu polimeryzacji, nie jest jednak możliwe przy użyciu dotychczas stosowanych składników zawierających chlor, osiągnąć w końcowym produkcie polimeryzacji zawartość 30% chloru.

W sposobie według wynalazku, całkowicie usuwa się te wady przez korzystne stosowanie bromowych kwasów ftalowych, względnie ich bezwodników jako składników zawierających

chlorowiec, przy wytwarzaniu nienasyconych poliestrów. Daleko lepsze działanie gaszące płomienia w przypadku obecności bromu a nie chloru w polimerach poliestrów, jak też wyższa zawartość procentowa chlorowca w kwasie bromoftalowym np. w porównaniu z odpowiednim kwasem chloroftalowym powoduje to, że można otrzymać polimery poliestrów, które oprócz tego, że się trudno palą, posiadają jeszcze właściwości samogaszenia, przy czym przy stosowaniu kwasów bromoftalowych, względnie ich bezwodników do otrzymania poliestrów nienasyconych wystarczy w końcowym produkcie polimeryzacji co najmniej około 10% bromu, ażeby otrzymać polimer praktycznie o właściwości samogaszenia. W porównaniu z zawierającymi chlor polimerami poliestrów, które jak już wspomniano muszą zawierać około 30% chloru, ażeby osiągnąć takie same wyniki, zastosowania kwasów bromoftalowych, względnie ich bezwodników do wytwarzania odpowiednich żywic stanowi postęp. Korzystne jest przy tym to, że wytwarzanie tego rodzaju estrów jest bardzo proste i dogodne ze względu na cenę, ponieważ właściwości trudnego zapalania się względnie samogaszenia, tkwią już w estrze podstawowym. Dzięki temu mogą całkowicie odpść specjalnie chlorowane środki zsięciowujące, jak dwuchlorostyreny i inne również nieorganiczne wypełniacze gaszące płomień. Poza tym możliwe jest jak podano w przykładzie mieszanie normalnie palących się, handlowych żywic poliestrowych, gotowych do przeróbki, z małymi ilościami żywicy poliestrowej na podstawie kwasów bromoftalowych, względnie ich bezwodników w celu otrzymania samogaszącego polimeru. Poza tym możliwe jest nadanie właściwości samogaszenia również innym, znanym estrom zawierającym chlorowce np. chlor, przez dodanie odpowiednich ilości poliestrów zawierających brom, przy czym należy jeszcze wspomnieć, podczas wytwarzania poliestrów, np. obok składników chlorowanych, można w kondensować równocześnie potrzebne ilości kwasów bromoftalowych, względnie ich bezwodników w celu osiągnięcia tego samego efektu.

Jest samo przez się zrozumiałe, że kwasy bromoftalowe względnie ich bezwodniki, jak też żywice poliestrowe zbudowane na ich podstawie, można stosować w każdym dowolnym stosunku zmieszania z wszystkimi innymi substancjami organicznymi, względnie nieorganicznymi, które stosuje się do wytwarzania tworzyw sztucznych trudno zapalających się względnie samogaszących się.

Za pomocą wymienionych poliestrów zawierających brom, możliwe jest wytworzenie polimerów, które oprócz właściwości trudnego zapalenia się i samogazowania są całkowicie przezroczyste i bezbarwne, co dotychczas można było osiągnąć tylko na drodze kłopotliwej i kosztownej.

Wytwarzanie nienasyconych żywic poliestrowych na podstawie kwasów bromoftalowych, względnie ich bezwodników, przeprowadza się ogólnie znanymi sposobami, przy czym np. alkohole poddaje się reakcji z nienasyconymi lub nasyconymi kwasami dwukarboksylowymi w ilościach równoważnych, względnie z małym nadmiarem alkoholu (około 0,1 mola) w temperaturach do około 200°C przy mieszaniu i wprowadzaniu gazu obojętnego (azot, dwutlenek węgla), dopóki nie oddestylowuje woda z kondensacji. Jako kwasy nienasycone można przy tym stosować jak zwykle, kwas maleinowy i fumarowy jak też mekonowy, cytrakonowy, itakonowy i inne, względnie ich bezwodniki. Jako bromowane kwasy ftalowe lub ich bezwodniki stosuje się związki jak np. kwas mono-bis-czterobromoftalowy, kwas mono-bis-czterobromotereftalowy, kwas mono-bis-czterobromoisoftalowy jak też kwasy ftalowe, które oprócz bromu zawierają jeszcze inny chlorowec w cząsteczce. Jako nasycone kwasy mogą być obecne obok kwasów bromoftalowych, znane kwasy jak ftalowy, adypinowy, sebacynowy i inne lub ich bezwodniki. Naturalnie mogą być obecne również inne chlorowcowane składniki kwasowe. Jako dwualkohole można stosować również znane, jak glikol etylenowy, dwuetylenowy, trójetylenowy, 1,2-propylenoglikol, 1,3-propylenoglikol, 1,3-butylenoglikol, 1,4-butylenoglikol i inne. Tak samo jak przy kwasach mogą być tutaj obecne alkohole chlorowcowane.

Tak wytworzone nienasycone żywice dają po ochłodzeniu najczęściej stałą, nieklejącą się masę, która w zależności od czystości produktów wyjściowych jest bezbarwna lub jasnobrązowa. Można ją na zimno rozetrzeć bardzo łatwo na drobny proszek, który można przeprowadzić do roztworu w odpowiednich rozcieńczeniach do mieszania z pożądaną ilością polimeryzujących środków zsięciujących.

Żywicę można naturalnie również rozpuścić w stałym ciekłym i ciepłym, w odpowiednich środkach zsięciujących przy zachowaniu odpowiednich środków ostrożności, w celu przeszkodzenia przedwczesnej polimeryzacji.

Jako środki rozpuszczające i rozcieńczające oprócz środków zsięciujących zdolnych do polimeryzacji jak styren, ester kwasu meta-krylowego, trójftalofal, trójftalocyjanuran i inne, jak też związki chlorowcowane jak chlorowcowane styreny i inne, można również stosować związki zawierające chlor, nie ulegające polimeryzacji, jak czterochlorek węgla, chloroform, trójbromoetylen, wyższe chlorowane parafiny i inne.

Tak wytworzona gotowa, do przeróbki nienasycona żywica poliestrowa, można poddać polimeryzacji w zwykły sposób z odpowiednimi ilościami z nadtlennymi katalizatorami tworzącymi rodniki z dodatkiem lub bez dodatku przyspieszaczy. W zależności od wyboru można ją mieszać przed polimeryzacją również z innymi żywicami poliestrowymi, które również mogą zawierać chlorowce i dopiero po tym przerabiać i poddawać polimeryzacji. Nienasycone żywice poliestrowe, wytworzone przy zastosowaniu kwasów bromoftalowych lub ich bezwodników, można stosować jako żywice do odlewania i łączenia jak też jako żywice lakiernicze we wszystkich dziedzinach uprzednio wspomnianych.

Przykład I. Bezwodniki kwasu czterobromoftalowego i maleinowego, glikol dwuetylenowy, glikol etylenowy w stosunku molowym 1:1:1:1 kondensowano w szklanej kolbie jenańskiej, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę, przewód wprowadzający gaz i termometr, przy słabym doprowadzeniu azotu i mieszaniu w ciągu 8 godzin w temperaturze około 180°C. Powstały polikondensat po ochłodzeniu był jasnożółty, przezroczysty i stały. Zakres temperatury topnienia wynosi 69—71°C. Produkt kondensacji można było łatwo rozetrzeć w moździerzu na drobny proszek. Roztworzono go w świeżo destylowanym styrenie w stosunku 70:30 z dodatkiem 0,001% hydrochinonu.

Żywica gotowa do przeróbki wykazywała następujące właściwości:

zawartość bromu	% = 32,2
liczba kwasowa	mg KOH/g = 32
ciężar właściwy	d 20°C = 1,536
współczynnik załamania n	20°C = 1,5828
lepkość	cp 20°C = 1780

Żywicę poliestrową zadano 3% pasty nadtlenu benzoilu (1:1), polimeryzowano i dodatkowo utwardzano przez kilka godzin w temperaturze 120°C. Końcowy produkt wykazywał następujące właściwości:

wytrzymałość na zginanie	kg/cm ² = 590
udarność	cm kg/cm ² = 9,9
udarność z karbem	cm kg/cm ² = 0,7
odporność cieplna według Martensa	°C = 75

Przezroczysty polimer palił się w otwartym płomieniu przy dostępie powietrza silnie kopiąc. Po wyjęciu natychmiast zgasł.

Przykład II. Bezwodniki kwasów czterobromoftalowego, ftalowego i maleinowego, glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy w stosunku molowym jak 0,25:0,75:1:1:1 kondensowano jak w przykładzie I, rozpuszczono w styrenie i polimeryzowano. Przezroczysty polimer palił się w palniku Bunsena przy dostępie powietrza, silnie kopiąc. Po wyjęciu natychmiast zgasł. Zawartość bromu w polimerze wynosiła 12,2%.

Przykład III. Do 17 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej gotowej do przeróbki, normalnie palnej, wytworzonej z bezwodników kwasów ftalowego, maleinowego, glikolu etylenowego, glikolu dwuetylenowego w stosunku molowym jak 1:1:1:1 po rozpuszczeniu w styrenie w stosunku 70:30 dodano 10 części wagowych bromowanego estru opisanego w przykładzie I. Otrzymany mieszany poliestr polimeryzowano jak w przykładzie I, a prawie bezbarwny polimer o zawartości około 12% bromu poddano próbie palenia. Palił się on przy dostępie powietrza w palniku Bunsena silnie kopiąc i zgasł, krótko po wyjęciu.

Przykład IV. Do 100 części wagowych nienasyconej żywicy poliestrowej zawierającej chlor, gotowej do przeróbki, która jest trudnopalna, ale nie gasi się sama, wytworzonej z bezwodniku kwasu sześciocloroendometylenoczerohydroftalowego, kwasu maleinowego, glikolu etylenowego, glikolu dwuetylenowego w stosunku molowym 1:1:1:1 i rozpuszczonej w styrenie w stosunku 70:30 dodano 31 części wagowych opisanego w przykładzie I bromowanego estru. Otrzymany ester mieszany polimeryzowano jak w przykładzie I, a przezroczysty polimer poddano próbie palenia. Palił się on przy dostępie powietrza w palniku Bunsena, silnie kopiąc i po wyjęciu natychmiast zgasł. Zawartość chlorowców w polimerze wynosiła 25,5%, mianowicie 24,7% chloru i 1,8% bromu.

Przykład V. Bezwodniki kwasów czterobromoftalowego, sześciocloroendometylenoczerohydroftalowego i maleinowego, glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy w stosunku molowym 0,1:0,9:1:1:1, kondensowano w ciągu

16 godzin w temperaturze około 160°C. Stały kondensat roztarto i rozpuszczono w świeżo destylowanym styrenie w stosunku 70:30 z dodatkiem 0,001% hydrochinonu. Otrzymany poliestr mieszany, polimeryzowano jak w przykładzie I, a przezroczysty polimer poddano próbie palenia. Palił się on przy dostępie powietrza w palniku Bunsena, silnie kopiąc i po wyjęciu natychmiast zgasł. Zawartość chlorowców w polimerze wynosiła 25,6% mianowicie 21,9% chloru, 3,7% bromu.

Przykład VI. Kwas dwubromoftalowy, bezwodnik kwasu maleinowego, glikol dwuetylenowy, glikol etylenowy w stosunku molowym 1:1:1:1 kondensuje się w szklanej kolbie je-nejskiej, zaopatrzonej w mieszałkę z napędem, chłodnicą, przewód doprowadzający gaz i termometr, przy słabym doprowadzeniu czystego azotu, mieszając w ciągu 6—8 godzin w temperaturze około 160—180°C. Otrzymany polimer zadano 0,01% hydrochinonu a po ochłodzeniu po około 110°C zadano 30% świeżo destylowanego styrenu stabilizowanego hydrochinonem, silnie przy tym mieszając. Powstały roztwór żywicy szybko ściągnięto i część jego zadano 3% pasty nadtlenu dwubenzolu (1:1), polimeryzowano i dodatkowo utwardzano przez kilka godzin w temperaturze 110°C.

Przezroczysty polimer wykazywał 20% zawartości bromu i palił się w otwartym płomieniu przy doprowadzaniu powietrza, silnie kopiąc. Po wyjęciu natychmiast zgasł.

Przykład VII. Zamiast kwasu dwubromoftalowego jak w przykładzie I, zastosowano kwas dwuchlorodwubromoftalowy. Postępowano przy tym jak w przykładzie VI. Polimer wykazywał następującą zawartość chlorowców: bromu 18%, chloru 80%.

Przykład VIII. Zamiast kwasu dwubromoftalowego jak w przykładzie I, zastosowano kwas monofluorotrójbromoftalowy i przerabiano jak w przykładzie VI. Polimer wykazywał następującą zawartość chlorowców: bromu 26%, fluoru 2%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych, reagujących z monomerycznymi środkami zsiadkowującymi, zdolnymi do polimeryzacji jak styren, przy zastosowaniu katalizatorów tworzących rodniki, na polimery mieszane trudnopalące się, względnie samogaszące, znamienny tym, że do procesu kondensacji stosuje się kwasy bromoftalowe, względ-

nie ich bezwodników, jak kwasy mono-bis-czterobromoisoftalowy, mono-bis-czterobromotereftalowy, jak też te kwasy ftalowe, które oprócz bromu zawierają inne chlorowce w cząsteczce, w takiej ilości, że w polimerze mieszanym w przypadku nieobecności chloru, obecne jest 10% bromu, względnie w obecności chloru, którego udział procentowy łącznie z pomnożoną przez

3 procentową zawartością bromu, wynosi co najmniej 30%.

Deutsche Akademie der
Wissenschaften zu Berlin

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy