

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 226 266

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 05 82
(21) PV 3711-82

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/12

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 15 04 85

(75)
Autor vynálezu

LUNÁK STANISLAV ing. CSc., KITZLER JAROSLAV ing.,
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE,
KAŠPAR KAREL ing., ROSICE NAD LABEM,
BALCAR MIROSLAV ing., SEZEMICE,
MLEZIVA JOSEF prof. DrSc., HÁJEK ZDENĚK ing., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy nenasycených polyesterových
pryskyřic se samozhášivými vlastnostmi

Vynález se týká způsobu přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic se samozhášivými vlastnostmi. Jedná se o reakci anhydridu kyseliny maleinové a anhydridu dikarboxylové kyseliny s epichlorhydrinem za katalýzy báziickými katalyzátory a za přítomnosti iniciátorů a regulátorů kopolymerace.

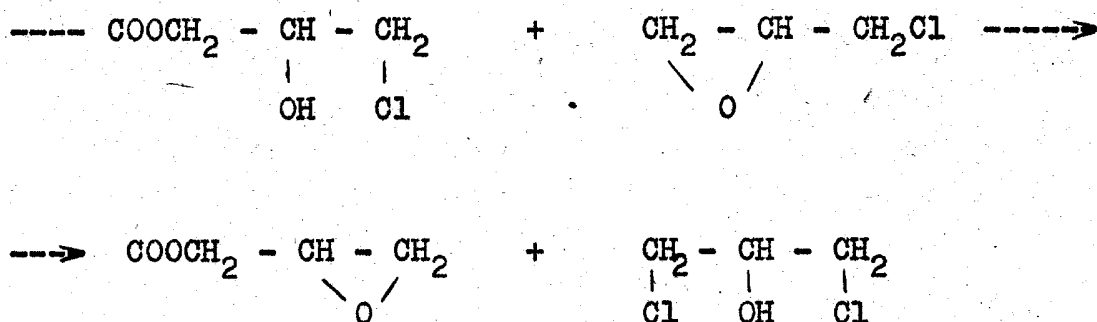
Příprava nenasycených i nasycených polyesterů kopolymerací anhydridů dikarboxylových kyselin s alkylenoxidy a/nebo s epichlorhydrinem je známá. Provádí se obvykle za přítomnosti alkalických hydroxidů nebo solí, případně kvarterních amoniových solí a za přítomnosti iniciátorů, které začínají vlastní kopolymeraci oxidů s anhydridy. Slouží k tomu látky obsahující hydroxylové nebo karboxylové skupiny, které otvírají buď anhydridický nebo epoxidový kruh a tím urychlují vlastní kopolymeraci (NSR pat. č. 1 495 023). S rostoucí koncentrací iniciátorů klesá molekulová hmotnost kopolymeru a vzrůstá koncentrace koncových hydroxylových nebo karboxylových skupin. V případě přípravy kopolymerů s epichlorhydrinem, které mají vzhledem k přítomnému chloru nebo bromu samozhášivé vlastnosti, s rostoucí koncentrací uvedených koncových skupin samozhášivost klesá. Přítomnost dostatečného množství iniciátoru je však nutná k tomu, aby polymerační stupeň kopolymerace nebyl nízký a vzniklý polyester měl z hlediska použití, a to ponejvíce jako roztok ve styrenu, nízkou viskozitu. Navíc je známo, že příprava polyesterů na bázi epichlorhydrinu je velmi citlivá na reakční podmínky, druh a koncentraci iniciátoru a proto je zapotřebí při přípravě dodržovat přesně reakční postup, aby se dosáhlo reprodukovatelnosti vlastností, a to zejména při přípravě polyesterů v různě velikých reaktorech (čs. 40 č. 155 425), (čs. 40 č.

212934). Přesto se však stává, že viskozita produktu je často závislá na objemu připravovaného polyesteru a v některých případech může dojít i ke gelaci reakční směsi.

Uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic se samozhášivými vlastnostmi reakcí maleinanhydridu a anhydridu nasycené dikarboxylové kyseliny v molárním poměru 2 : 1 až 0,5 při teplotě 80 až 160 °C s epichlorhydrinem s hodnotou molárního poměru epichlorhydrinu a anhydridů 1,5 až 0,9. Reakce probíhá za přítomnosti 0,001 až 2 hmot. % polymeračních katalyzátorů typu alkalických hydroxidů, halogenidů, karbonátů, terciárních aminů, kvartérních amoniových solí, dále 5 až 8 hmot. % iniciátorů a regulátorů kopolymerace na bázi sloučenin s hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami, inhibitorů, organických rozpouštědel nebo nenasycených monomerů, přičemž cis - trans isomerizace maleinátů na fumaráty probíhá za přítomnosti zejména piperidinu nebo v tavenině, v níž se případně provede isomerizace zahřátím na 150 až 180 °C, načež se tato tavenina rozpustí při teplotě 120 °C ve styrenu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že reakce mezi anhydridy a epichlorhydrinem se nechá probíhat za přítomnosti iniciátorů a regulátorů kopolymerace přidávaných při teplotě až do 160 °C buď samotných nebo jako roztoky v katalyzátorech, případně vznikajících "in situ" reakcí epichlorhydrinu s ekvivalentním množstvím kyseliny bromovodíkové či chlorovodíkové nebo vody. Jako iniciátory a regulátory kopolymerace se použije glycerindibrom-, glycerindichlorhydrin, glycerin-1 brom, 3 chlorhydrin a/nebo glycerinmonobrom-, glycerinmonochlorhydrin, přičemž molární poměr epichlorhydrinu a brom-, chlorhydrinu je 1 : 0,1 až 0,5; případně jejich směs s vodou v molárním poměru 0,1 až 1 : 1.

Výhoda uvedeného vynálezu se projevuje příznivým vlivem glycerindibrom-, glycerindichlorhydrinu a glycerinmonobrom-, glycerinmonochlorhydrinu na kopolymeraci. Tento vliv lze vysvětlit dvojím způsobem. Jednak brom-, chlorhydrin působí jako ini-

ciátor, tzn. že svými hydroxylovými skupinami iniciuje kopolymeraci anhydridů s epichlorhydrinem a zůstává na konci řetězce jako koncová skupina obsahující brom nebo chlor, které přispívají k samozhášivosti polyesterových pryskyřic, a jednak působí jako regulátor, tzn. že omezuje rovnovážný transfer epoxidové skupiny epichlorhydrinu na brom-, chlorhydrin na konci řetězců, jako např.



Potlačením této reakce se omezí i nežádoucí větvení případně gelace, ke které může dojít právě v důsledku větvení epoxidové skupiny na konci řetězců. Např. působení glycerindichlorhydrinu jako iniciátoru vyplývá z následující tabulky č. 1

Tab. č. 1 Vliv koncentrace glycerindichlorhydrinu ve směsi s vodou na viskozitu a obsah chloru při kopolymeraci směsi ftalanhydridu a maleinanhydridu (mol. poměr 0,62) s epichlorhydrinem (mol. poměr anhydridů k epichlorhydrinu = 0,93) za katalýzy hydroxidem sodným

Iniciátor		viskozita tavniny při 100 °C (mPa.s)	obsah Cl (%)
moly vody	moly glycerindichlorhydrinu		
0,059	0	59 850	17,37
0,059	0,0155	27 900	17,83
0,059	0,0310	18 200	18,00

Působením glycerindichlorhydrinu jako regulátoru vyplývá závislost uvedená v tab. č. 2.

tab. č. 2 Průběh závislosti molárního poměru epichlorhydrinu k anhydridům při přípravě polyesterů podle tab. 1 bez a za přítomnosti glycerindichlorhydrinu v závislosti na čísle kyselosti¹⁾

bez přítomnosti glycerindichlorhydrinu		za přítomnosti glycerindichlorhydrinu	
číslo kyselosti (mg KOH/g)	EPI/anhydridy ²⁾ mol. poměr	číslo kyselosti (mg KOH/g)	EPI/anhydrid ²⁾ mol. poměr
546	1,053	305,0	1,041
424	0,931	302,0	1,015
357	0,875	227,0	1,004
250	0,861	124,0	0,923
155	0,815	88,0	0,952
99,5	0,680	46,8	0,838
57,5	0,408	46,3	0,908

Poznámka: 1) V obou případech byla příprava provedena za přítomnosti 0,019 molů vody/l mol anhydridů. Ve druhém případě bylo ještě použito 0,0155 molů glycerindichlorhydrinu na 1 mol anhydridu

2) Bylo stanoveno pomocí plynové chromatografie

Z tabulky č. 2 je patrné, že spotřeba epichlorhydrinu ubývá rovnoměrně s anhydridy, použije-li se glycerindichlorhydrin. Bez glycerindichlorhydrinu ubývá epichlorhydrinu více než anhydridů, což může být způsobeno vedlejšími reakcemi a jednou z nich může být již zmíněný transfer.

Pro přípravu nenasyčených polyesterových pryskyřic se samozhášecími vlastnostmi lze použít místo maleinanhydridu jiných

anhydridů, jako např. anhydridu kyseliny itakonové a citrakonové. Mezi nejčastěji používané anhydridy nasycených dikarboxylových kyselin patří anhydrid kyseliny ftalové. Je ovšem možné použít též 4-tetrahydroftalanhydrid, trimellit-anhydrid, 3,6-endomethylen-4-tetrahydroftalanhydrid, chlortetrahydroftalanhydrid, hexahydroftalanhydrid, tetrabromftalanhydrid, nadic-methylanhydrid, hexachlorendomethylen-tetrahydroftalanhydrid a další. Jako katalyzátory reakce se používají hydroxidy a halogenidy I. a podskupiny periodické soustavy, jako např. hydroxid sodný, chlorid sodný apod. Je možné použít i alkalické soli karboxylových kyselin a alkalické uhličitany, jako např. benzoan sodný, benzoan draselný, uhličitan sodný apod. Jako reaktivních monomerů se pro ředění polyesterů používá zejména styren, dále methylnmethakrylát, vinyltoluen, methylakrylát a to buď samotných a nebo jejich směsí.

Pryskyřice podle předloženého vynálezu se vytvrzují běžně známými radikálovými iniciačními systémy a ve vytvrzeném stavu dosahují výborných mechanických vlastností a dosahují vysokého stupně samozhášivosti.

Některá konkrétní provedení předmětu vynálezu jsou uvedena v následujících příkladech.

Příklad 1

Do čistého reaktoru se předloží 3,45 kg (0,023 kg molu) ftalanhydridu, 3,64 kg (0,037 kg molu) maleinanhydridu, 6,01 kg (0,065 kg molu) epichlorhydrinu, 0,258 kg (0,002 kg molu) glycerindichlorhydrinu a 0,2 kg hydrochinonu a obsah se zahřeje na 40 °C a za míchání se přileje roztok NaOH ve vodě a to 0,013 kg NaOH ve 0,065 kg (0,0036 kg molu) vody. Tato zakalená směs se vyhřeje na 100 °C a zahřívá se při této teplotě 6 až 8 hodin. Při poklesu čísla kyselosti na 360 mg KOH/g se systém vyčeří a zůstává čirý až do konce, tzn. když poklesne číslo kyselosti na 25 mg KOH/g. Potom se obsah reaktoru vyhřeje na 155 °C a ponechá se při této teplotě 2 hodiny. Číslo kyselosti

za tuto dobu poklesne na 15 mg KOH/g. Systém se potom ochladí na 120 °C a za míchání se přileje 8,95 kg styrenu, míchá se 1/2 hodiny, ochladí se na 80 °C a vyleje se do plechové nádoby. Takto připravený roztok polyesteru ve styrenu má viskozitu 950 mPa.s při 25 °C, želatonační dobu (ČSN 640345) 150 s, vytvrzovací dobu 450 s a maximální teplotu 215 °C. Laminát připravený na bázi této pryskyřice (obsah skla 51,4 % hmot.) hodnocen podle ČSN 73 0862 byl zařazen jako materiál těžce hořlavý do třídy C-1.

Příklad 2

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že místo glycerindichlorhydrinu se použije stejné molární množství glycerindibromhydrinu (0,002 kg molu), tj. 0,436 kg. Takto připravený roztok polyesteru ve styrenu má viskozitu 1 100 mPa.s/ 25 °C, želatonační dobu 155 s, vytvrzovací dobu 460 s a max. teplotu 205 °C. Laminát na bázi této pryskyřice (obsah skla 51,0 %) je hodnocen podle ČSN 73 0862 jako nesnadno hořlavý třídy B.

Příklad 3

Do reaktoru se předloží 6,01 kg (0,065 kg molu) epichlorhydrinu, 0,7 kg (0,0057 kg molu) glycerindichlorhydrinu a 0,15 kg (0,0014 kg molu) glycerinmonochlorhydrinu. K této reakční směsi se za míchání přidá 3,45 kg (0,023 kg molu) ftalanhydridu a 3,64 kg (0,037 kg molu) maleinanhydridu. Rozpuštění anhydridů je doprovázeno silným poklesem teploty. Reakční směs se začne vyhřívat a při dosažení teploty 100 °C se přidá 0,2 kg hydrochinonu a po rozmíchání se přidá 0,015 kg NaOH v 0,065 kg (0,0036 kg molu) destilované vody. Reakční směs se dále vyhřívá až na teplotu 120 °C. Za 8 hodin poklesne číslo kyselosti pod 120 mg KOH/g, načež se teplota zvýší na 145 °C nechá se proběhnout izomerizace cis-trans kyseliny maleinové. Po třech hodinách izomerizace se reakční směs ochladí na 90 °C a naředí se styrenem na 60% roztok.

Polyesterová pryskyřice se vytvrdí přidavkem 2 % hmot. metylcyklohexanonperoxidu a 0,15 % hmot. roztoku kobaltoktoátu (obsah kobaltu 4 % hmot.). Pryskyřice zželatinuje za 27 minut. Laminát připravený na bázi této pryskyřice s obsahem skla 49,3 % hmot. byl hodnocen podle ČSN 73 0862 jako materiál těžce hořlavý a zařazen do třídy C-1. S přidavkem 3 % hmot. s Sb_2O_3 vykazuje laminát vyšší samozhášivost a je zařazen do třídy B - nesnadno hořlavý.

Příklad 4

Do čistého reaktoru se předloží 6,1 kg (0,066 kg molu) epichlorhydrinu a při teplotě 20 °C se zvolna za míchání přikapává 0,104 kg 35% kyseliny chlorovodíkové obsahující 0,0364 kg chlorovodíku (0,001 kg molu) a 0,0676 kg vody (0,0037 kg molu) takovou rychlostí, aby teplota nepřestoupila 30 °C. Do takto vzniklé čiré, bezbarvé směsi epichlorhydrinu a glycerinmonochlorhydrinu se přidá 3,45 kg (0,023 kg molu) ftalanhydridu a 3,64 kg (0,037 kg molu) maleinanhydridu. Rozpouštění anhydridů je doprovázeno poklesem teploty reakční směsi. Obsah reaktoru se za míchání vyhřeje na 40 °C a přilije se roztok 0,013 kg NaOH ve 0,063 kg (0,0035 kg molu) vody. Tato kalná reakční směs se vyhřeje na 90 °C a přidá se 0,2 kg hydrochinonu a zahřívá se dále po dobu 9 hodin. Číslo kyselosti poklesne za tuto dobu na 25 mg KOH/g. Obsah reaktoru se naředí styrenem (9,0 kg) a ochladí se na 80 °C, načež se přidá 0,01 kg piperidinu pro katalytickou cis-trans izomerizaci. Míchá se 1 hodinu a potom se obsah reaktoru vyleje do transportní nádoby. Roztok má při 25 °C viskozitu 650 mPa.s, želatinační dobu 120 s, vytvrzovací dobu 320 s a max. teplotu 220 °C (ČSN 64 0345). Laminát připravený na bázi této pryskyřice s obsahem skla 50,2 % hmot. byl hodnocen podle ČSN 73 0862 jako těžce hořlavý a zařazen do třídy C-1.

Příklad 5

Postup podle příkladu 4 s tím rozdílem, že místo kyseliny chlo-rovodíkové se do epichlorhydrinu přikapává 0,2314 kg 35% kyse-lina bromovodíková obsahující 0,081 kg bromovodíku (0,001 molu) a 0,150 kg vody (0,0083 kg molu) stejnou rychlostí. Další postup je úplně stejný. Vzniklý laminát měl po stránce hořlavosti hod-nocení mezi třídou C-1 a B.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic se samozhášivými vlastnostmi reakcí maleinanhydridu a anhydridu nasyčené dikarboxylové kyseliny v molárním poměru 2 : 1 až 0,5 při teplotě 80 až 160 °C s epichlorhydrinem s hodnotou molárního poměru epichlorhydrinu a anhydridů 1,5 až 0,9 za přítomnosti 0,001 až 2 hmot. % polymeračních katalyzátorů typu alkalických hydroxidů, halogenidů, karbonátů, terciárních aminů, kvartérních amoniových solí, 5 až 8 hmot. % iniciátorů a regulátorů kopolymerace na bázi sloučenin s hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami, inhibitorů, organických rozpouštědel nebo nenasycených monomerů, přičemž cis-trans isomerizace maleinátů na fumaráty probíhá za přítomnosti zejména piperidinu nebo v tavenině, v níž se případně provede isomerizace zahřátím na 150 až 180 °C, načež se tato tavenina rozpustí při teplotě 120 °C ve styrenu, vyznačující se tím, že reakce mezi anhydridy a epichlorhydrinem se nechá probíhat za přítomnosti iniciátorů a regulátorů kopolymerace přidávaných při teplotě až do 160 °C buď samotných, nebo jako roztoky v katalyzátorech, případně vznikajících "in situ" reakcí epichlorhydrinu s ekvivalentním množstvím kyseliny bromovodíkové či chlorovodíkové nebo vody.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako iniciátory a regulátory kopolymerace se použije glycerindibrom-, glycerindichlorhydrin, glycerin-1brom,3chlorhydrin a/nebo glycerinmonobrom-, glycerinmonochlorhydrin, přičemž molární poměr epichlorhydrinu a brom-, chlorhydrinu je 1 : 0,1 až 0,5, případně jejich směs s vodou v molárním poměru 0,1 až 1 : 1.