

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246578 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442170**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.31**

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

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.10 WUP 06/2025**

(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)

(73) Uprawniony z patentu:
**UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ,
Lublin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**BARBARA GAWDZIK, Lublin, PL
PRZEMYSŁAW PĄCZKOWSKI, Lublin, PL**

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania żywic typu estrów winylowych

PL 246578 B1

Opis wynalazku

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, metyloaminy 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 znana jest 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 dikarboksylowego 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 glicydydu o wzorze 2 albo metakrylan glicydydu 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 glicydydu, 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 dikarboksyłowymi i bezwodnikami kwasowymi o liczbie kwasowej 40,0 mg KOH. Po ogrzewaniu do temperatury 60°C, dodano roztwór złożony z: 61,8 g akrylanu glicydydu (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 ETPB (bromek etylotrifenylfosfoniowy) w 2 porcjach. Utwardzanie żywicy przeprowadzono stosując układ złożony z 1,1% nadtlenu metylo-etylo ketonu (inicjator) oraz 0,25% polimerowego roztworu kobaltu (przyspieszczacz), 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 dikarboksyłowymi i bezwodnikami kwasowymi zawierającymi reszty kwasu tereftalowego. Po ogrzewaniu do temperatury 60°C, dodano roztwór złożony z: 25,9 g metakrylanu glicydylu (GMA), mieszaniny 1,4-benzochinonu i 1,4-naftohydrochinonu w stosunku 1 : 1 (130 mg : 130 mg) (1%) oraz 7,7 mg katalizatora ETPB (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: 150,0 g metakrylanu glicydylu (GMA), mieszaniny 1,4-naftochinonu i 1,4-naftohydrochinonu w stosunku 1 : 1 (225 mg : 225 mg) (0,3%) oraz 1,2 g katalizatora ETPB (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.

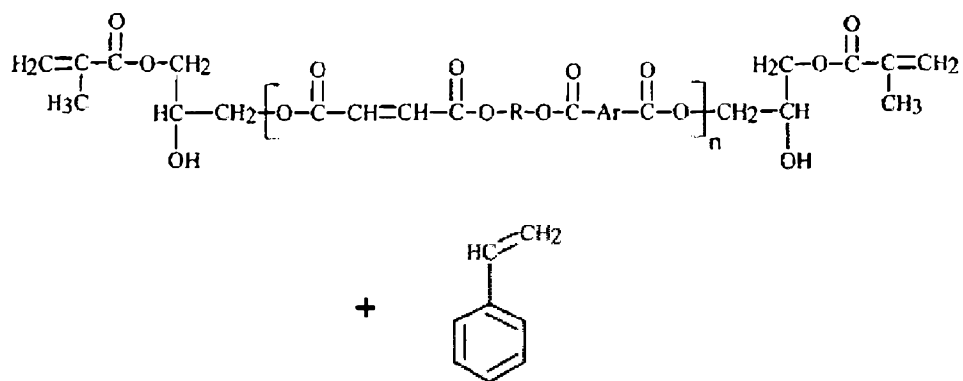
Przykład 4

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 glicydylu (GA), mieszaniny 1,4-naftochinonu i 1,4-naftohydrochinonu w stosunku 1 : 1 (227 mg : 227 mg) (0,5%) oraz 0,9 g katalizatora ETPB (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 glicydylu o wzorze 2 albo metakrylan glicydylu 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 glicydylu, 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 etylotrifenylfosfoniowy.
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 i 1,4-naftohydrochinon lub 1,4-benzochinon i 1,4-naftohydrochinon.
6. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1–5 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w atmosferze powietrza, przepuszczając powietrze przez naczynie reakcyjne w ilości 1 do 5 objętości reaktora na godzinę.

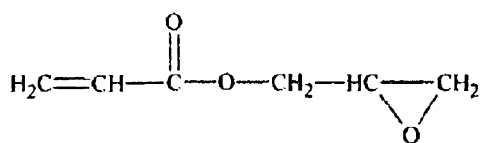
Rysunki



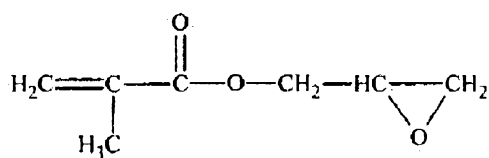
R = podstawnik alkilowy

Ar = podstawnik aromatyczny

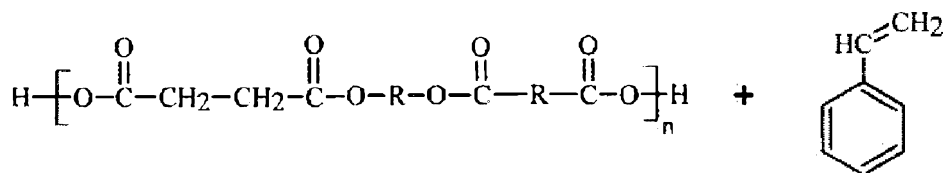
wzór 1



wzór 2

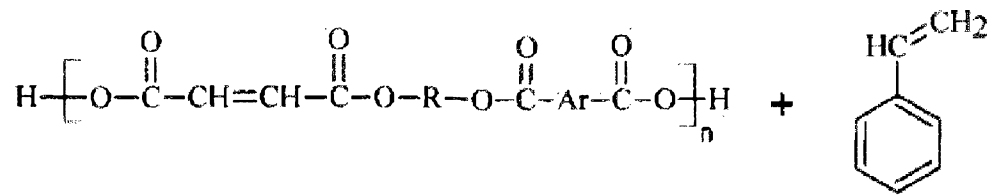


wzór 3



R = podstawnik alkilowy

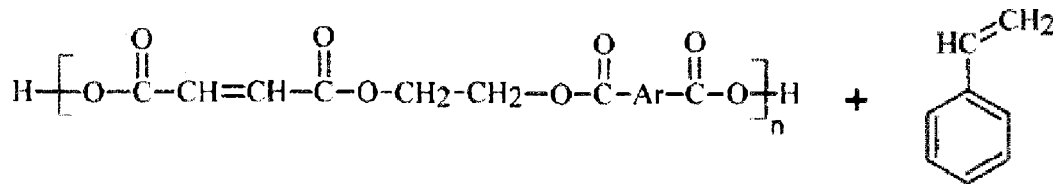
wzór 4



R = podstawnik alkilowy

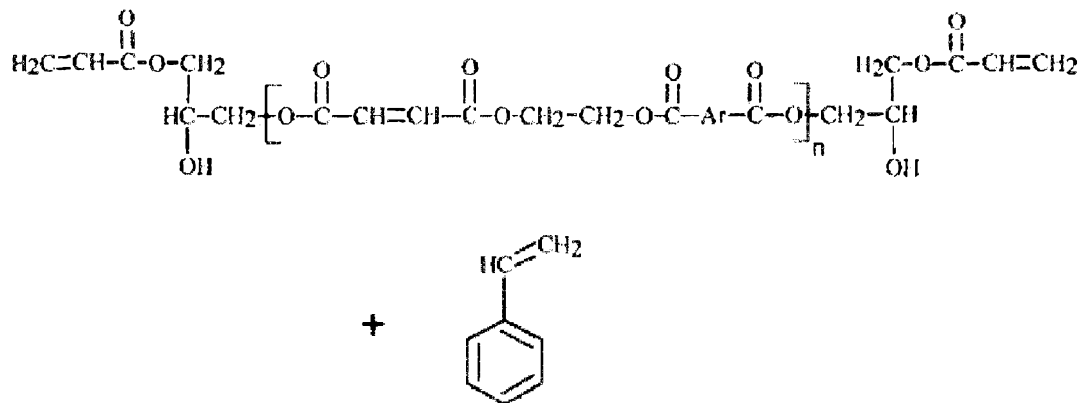
Ar = podstawnik aromatyczny

wzór 5



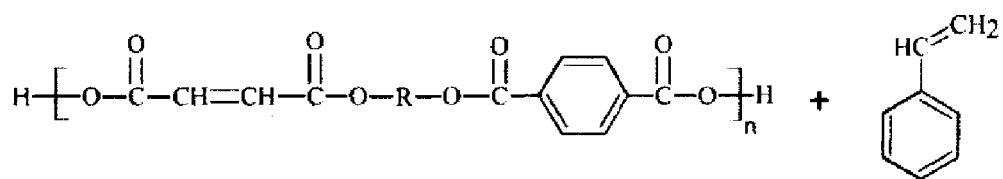
Ar = podstawnik aromatyczny

wzór 6



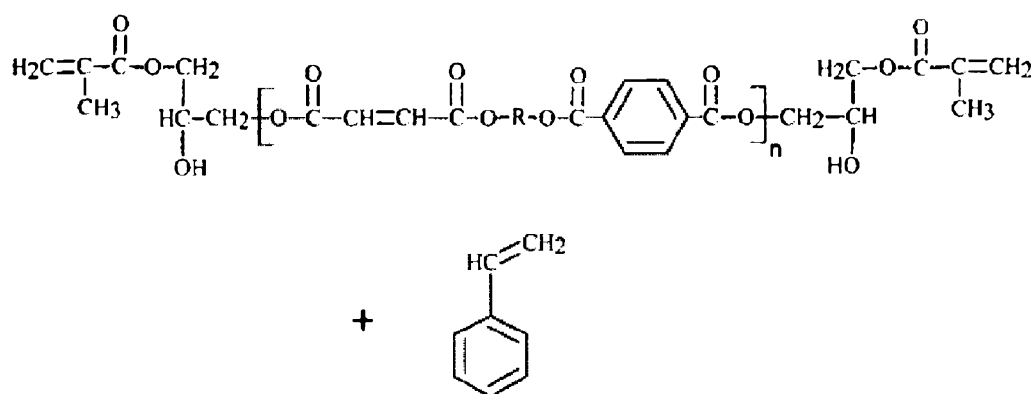
Ar = podstawnik aromatyczny

wzór 7



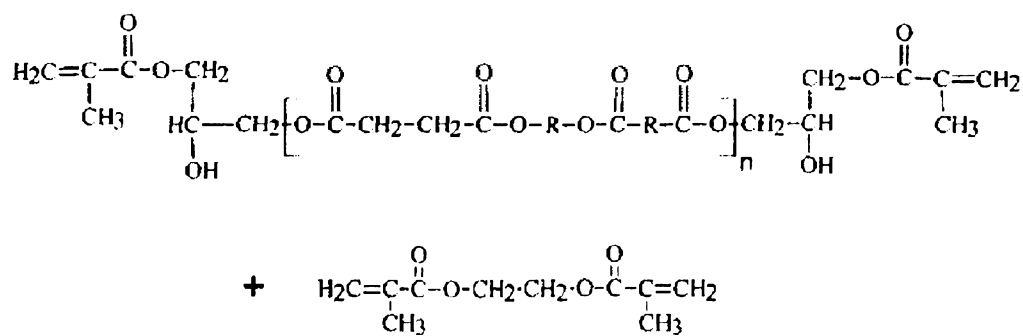
R = podstawnik alkilowy

wzór 8



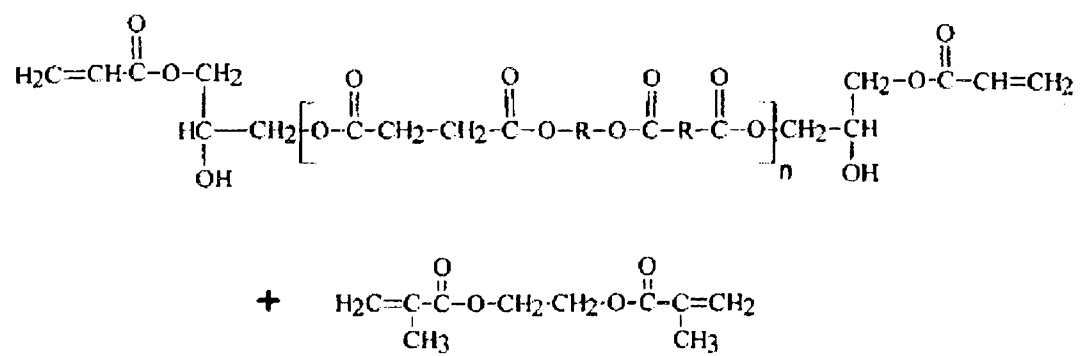
R = podstawnik alkilowy

wzór 9



R = podstawnik alkilowy

wzór 10



R = podstawnik alkilowy

wzór 11