



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

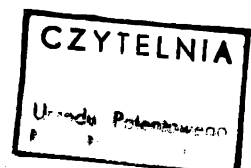
Int. Cl.³ C08G 63/52

Zgłoszono: 10.09.79 (P. 218219)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórcy wynalazku: Zofia Kłosowska-Wołkowicz, Ewa Kicko-Walczak

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

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych, przez polikondensację glikoli z kwasami nienasyconymi i rozpuszczenie poliestru w monomerze sieciującym.

Znane sposoby wytwarzania żywic poliestrowych polegają na polikondensacji kwasu adypinowego i/lub sebacynowego i/lub ftalowego oraz kwasu lub bezwodnika nienasyconego z glikolami o łańcuchu alifatycznym i rozpuszczeniu uzyskanego poliestru w monomerze sieciującym. Znane jest z opisu patentowego 93248 wytwarzanie poliestrów nasyconych do poliuretanów przez polikondensację produktów ubocznych z utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu z glikolami i bezwodnikami kwasów dwukarboksylowych. Wytworzone w analogiczny sposób poliestry nienasycone po rozpuszczeniu w monomerze sieciującym są bezużyteczne gdyż katalizatory utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu, zawarte pierwotnie w produktach ubocznych, powodują utlenienie monomerów w żywicy poliestrowej, powstanie tlenku styrenu i nadtlenu i przejście w krótkim czasie całej masy roztworu poliestru z monomerem w żel, który stanowi brak nienaprawialny. Dlatego też roztwory w monomerach poliestrów nienasyconych z produktów ubocznych nie mogą stanowić użytkowej żywicy poliestrowej.

Obecnie stwierdzono, że można uzyskać trwałe nienasycone żywice poliestrowe jeżeli produkty uboczne z utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu, złożone głównie z alifatycznych kwasów dwukarboksylowych zawierających 4–6 atomów węgla w cząsteczce, kwasu ε-hydroksykapronowego, ich estrów i oligoestrów oraz kwasów jednokarboksylowych, aldehydów, ketonów, alkoholi, substancji smolistych i katalizatorów, ogrzewa się w jednym lub wielu stadiach w temperaturze 100–250°C w obecności gazu obojętnego z bezwodnikiem maleinowym i/lub kwasem fumarowym i ewentualnie z dodatkami nasyconych bezwodników i kwasów dwukarboksylowych oraz z glikolami i/lub poliglikolami i/lub alkoholami wielowodorotlenowymi, z oddestylowaniem wody kondensacyjnej i lotnych substancji organicznych, a następnie rozpuszcza się poliestru w monomerze sieciującym z dodatkiem inhibitora i dezaktywuje się katalizatory zawarte pierwotnie w produktach ubocznych. Do dezaktywacji katalizatorów, którymi są najczęściej nftanian lub octan kobaltu, można użyć chlorku benzoylu lub innych chlorków kwasowych w ilości 0,05–5% wagowych, najkorzystniej 0,1–0,5% wagowych. Jako chlorki kwasowe stosuje się chlorek acetylu, chloroacetylu, butyrylu, cynamoylu, etanosulfonylu, benzenosulfonylu, ftalilu, fumarylu, krotonylu, tereftalilu i inne.

Udział bezwodnika maleinowego i/lub kwasu fumarowego w mieszaninie surowców do syntezy poliestru powinien wynosić 5–35% wagowych, najkorzystniej 15–25% wagowych. Jako glikole do wytwarzania poliestru według wynalazku stosuje się glikol etylenowy, dwuetylenowy, poliglikol etylenowy, glikol propylenowy, dwupropylenowy, poliglikol etylenowy, glikol propylenowy, dwupropylenowy, poliglikol propylenowy lub ich mieszaniny. Jako alkohole wielowodorotlenowe stosuje się glicerynę trójmetylopropan, heksanotriol, pentaerytryt. Udział poliglikoli przy syntezie żywic emulgujących się w wodzie powinien

wynosić 10–30% wagowych, najkorzystniej 15–25% wagowych w mieszaninie surowców do syntezy poliestru.

Jako monomery sieciujące do nienasyconych żywic poliestrowych według wynalazku stosuje się styren, dwumetakrylan glikolu trójetylenowego, winylotoluen, metakrylan metylu, akrylonitryl, kwas akrylowy, akryloamid, octan winylu, ftalan dwuallilowy lub ich mieszaniny w ilości 40–120 części wagowych na 100 części wagowych poliestru. Proces polikondensacji prowadzi się jednostopniowo lub wielostopniowo w obecności gazu obojętnego, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Prowadząc proces polikondensacji metodą dwustopniową ogrzewa się najpierw mieszaninę produktów ubocznych z utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu w temperaturze 200–220°C z oddestylowaniem wody i lotnych związków organicznych, następnie dodaje się pozostałe składniki wyjściowe i kondensuje dalej aż do uzyskania liczby kwasowej i hydroksylowej produktu poniżej 100 mg KOH/g. W metodzie trójstopniowej po ogrzewaniu mieszaniny produktów ubocznych z oddestylowaniem wody i lotnych związków organicznych dodaje się glikole i alkohole wielowodorotlenowe i kondensuje aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 10, a następnie dodaje się bezwodnik maleinowy i ogrzewa się w temperaturze 100–180°C do uzyskania liczby kwasowej produktu poniżej 120 mg KOH/g.

Gotowy poliestr rozpuszcza się w monomerze sieciującym z dodatkiem inhibitora, dezaktywuje się katalizatory, na przykład dodatkiem 0,2% wagowego chlorku benzoilu, a produkt utwardza nadtlenkami z dodatkiem amin trzeciorzędowych lub wodoronadtlenkami z dodatkiem soli metali.

Przykład I. 250 g mieszaniny produktów ubocznych z utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu o liczbie kwasowej 190 mg KOH/g i liczbie hydroksylowej 90 mg KOH/g ogrzewa się w kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w termometr, mieszadło, doprowadzenie gazu obojętnego i chłodnicę kondensacyjną w temperaturze 200°C z dodatkiem 200 g bezwodnika maleinowego, 420 g glikolu dwuetylenowego, 130 g poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1200 w ciągu 12 godzin aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 15 i odebranie kondensatu w ilości 8% wagowych substratów. Poliester po ochłodzeniu do temperatury 50°C rozpuszcza się w 500 g styrenu z dodatkiem 0,2 g hydrochinonu i 4,0 g chlorku benzoilu. Roztwór jest trwały 6 miesięcy. Roztwór bez chlorku benzoilu żeluje po 3 dniach. W celu utwardzenia żywicy poliestrowej dodaje się 30 g nadtlenu benzoilu i 3 g dwumetyloaniliny, lub 40 g wodoronadtlenku metyloetyloketonu i 12 g naftenianu kobaltu o zawartości 2% Co.

Przykład II. 1000 g mieszaniny produktów ubocznych z utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu ogrzewa się w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w termometr, chłodnicę destylacyjną, mieszadło, doprowadzenie gazu obojętnego i układ próżniowy w temperaturze 190–210°C z oddestylowaniem wody kondensacyjnej i lotnych związków organicznych pod ciśnieniem $100 \cdot 1,333224 \cdot 10^5$ Pa aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 135 mg KOH/g i liczby hydroksylowej poniżej 40 mg KOH/g. Do uzyskanego oligoestru dodaje się 116 g kwasu fumarowego i 250 g glikolu dwuetylenowego, po czym mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 200°C do osiągnięcia liczby kwasowej 30 mg KOH/g. Poliester po ochłodzeniu do temperatury 50°C rozpuszcza się w 700 g styrenu z dodatkiem 0,3 g butylopirokatechiny i 5 g chlorku ftalilu. W celu utwardzenia żywicy poliestrowej dodaje się do niej 50 g wodoronadtlenku metyloetyloketonu i 2 g naftenianu kobaltu o zawartości 8% Co.

Przykład III. Do 100 g oligoestru o liczbie kwasowej poniżej 135 i liczbie hydroksylowej poniżej 40 mg KOH/g uzyskanego jak w przykładzie II, dodaje się 25 g glikolu dwupropylenowego, po czym mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 200°C aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 10 mg KOH/g i liczby hydroksylowej poniżej 70 mg KOH/g. Następnie dodaje się 12 g bezwodnika maleinowego i ogrzewa się w obecności gazu obojętnego w 150°C aż do uzyskania liczby kwasowej produktu poniżej 60 mg KOH/g. Poliester po ochłodzeniu do temperatury 50°C rozpuszcza się w 150 g dwumetakrylanu glikolu trójetylenowego z dodatkiem 1 g chlorku benzenosulfonylu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych z produktów ubocznych z utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu, przez ogrzewanie ich w jednym lub wielu stadiach, w temperaturze 100–250°C z bezwodnikiem maleinowym i/lub kwasem fumarowym i ewentualnie z dodatkiem nasyconych bezwodników i kwasów dwukarboksylowych oraz glikolami i/lub poliglikolami i/lub alkoholami wielowodorotlenowymi, z oddestylowaniem wody kondensacyjnej i lotnych substancji organicznych, a następnie rozpuszczenie poliestru w monomerze sieciującym z dodatkiem inhibitora, ~~znacznym~~ tym, że dezaktywuje się katalizatory zawarte w produktach ubocznych, przy czym do dezaktywacji katalizatora używa się chlorku benzoilu lub innych chlorków kwasowych w ilości od 0,05 do 5% wagowych, najkorzystniej 0,1–0,5% wagowych.