



Patent dodatkowy
do patentu: _____

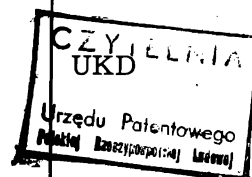
Zgłoszono: 05. VII. 1965 (P 109 893)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. I. 1968

Kl. 39 ~~39~~

MKP C 08 g



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Ryszard Ostrysz, mgr inż. Irena Ostaszewska, inż. Zofia Piotrowska, Henryka Tyman

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania bezbarwnych i odpornych na światło nienasyconych żywic poliestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych, odznaczających się po utwardzeniu dużą odpornością na światło i czynniki atmosferyczne. Żywice te po utwardzeniu są bezbarwne i nadają się przede wszystkim do wytwarzania wyrobów galanteryjnych, zwłaszcza z efektem perłowym oraz do zalewania i mumifikacji preparatów biologicznych.

Znane nienasycone żywice poliestrowe otrzymuje się przez modyfikację nienasyconego poliestru maleinowego dwuzasadowymi kwasami nasyconymi. Żywice te mają szereg wad w odniesieniu do wymienionych zastosowań. Wytwarzanie tych żywic o barwie poniżej 1 według skali jodowej napotyka na duże trudności technologiczne. Mają one niewystarczającą odporność na światło i czynniki atmosferyczne w wyniku czego wykonane z nich odlewy żółkną w czasie użytkowania i tracą swoje zalety dekoracyjne. W celu rozjaśnienia barwy nienasyconych żywic poliestrowych wprowadza się specjalne dodatki wybielające, na przykład Tinopal PGP. Dla zmniejszenia szybkości procesu starzenia (żółknięcia) utwardzonych żywic wprowadza się do nich związki absorbujące ultrafiolet, na przykład pochodne kwasu salicylowego, benzofenonu i benzotriazolu.

Stwierdzono, że bezbarwne i odporne na światło nienasycone żywice poliestrowe otrzymuje się przez ogrzewanie eterów alkilowych lub glikolo-

2

wych wielometylolomelamin, z dwuzasadowym nienasyconym bezwodnikiem kwasowym, kwasem lub jego kwaśnym estrem alkilowym lub glikolowym lub z nienasyconymi lub nasyconymi poliestrami, przy czym w razie użycia nasyconego poliestru produkt ogrzewa się dodatkowo ze zdolnym do kopolimeryzacji kwasem lub bezwodnikiem kwasowym, a następnie przez rozpuszczenie otrzymanego produktu w monomerze winylowym, akrylowym lub alilowym lub ich mieszaninie.

Etery wielometylolomelamin stosowane do otrzymywania żywic według wynalazku otrzymuje się w znany sposób z (A) dwumetylolomelamin, trójmetylolomelamin, czterometylolomelamin, pięciometylolomelamin, sześciometylolomelamin lub z produktów kondensacji melaminy z formaldehydem, zawierających więcej niż jeden pierścień trójazynowy w cząsteczce i co najmniej dwie grupy metylolowe albo z mieszanin wymienionych pochodnych melaniny przez ogrzewanie z (B) alkoholami, zwłaszcza z alkoholem metylowym, etylowym, propylowym i butylowym, lub z glikolami, zwłaszcza z glikolem etylenowym, dwuetylenowym, 1,2-propylenowym i 1,3-butylenowym lub z mieszaninami alkoholi i glikoli.

Etery wielometylolomelamin ogrzewa się następnie z dwuzasadowym nienasyconym bezwodnikiem kwasowym lub kwasem albo jego kwaśnym estrem alkilowym lub glikolowym lub z nienasyconym lub nasyconym poliestrem, przy

czym do wymienionych eterów dodaje się albo uprzednio otrzymany kwaśny ester lub poliestr albo mieszaninę dwuzasadowych kwasów lub bezwodników kwasowych oraz glikoli i ewentualnie alkoholi, z której powstaje kwaśny ester lub poliestr w czasie ogrzewania z wymienionymi eterami. Bezwodnik kwasowy, kwas lub kwaśny ester można stosować wówczas jeżeli do reakcji bierze się etery wielometylolomelamin z glikolami. Ogrzewanie przeprowadza się w temperaturze 50—180°C, a zwłaszcza 70—120°C, ewentualnie z dodatkiem katalizatorów i inhibitorów.

Etery wielometylolomelamin stosuje się w ilości 10—80 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych żywicy bez monomeru. Jako kwasy dwuzasadowe stosuje się zwłaszcza kwas ftalowy endometylenocząterowodoroftalowy, maleinowy lub ich bezwodniki, oraz kwas izoftalowy, fumarowy, adypinowy lub mieszaniny wymienionych kwasów lub bezwodników kwasowych. Jeżeli w skład użytej do syntezy poliestru mieszaniny kwasów dwuzasadowych nie wchodzi kwas nienasycony zdolny do kopolimeryzacji, to produkt reakcji eterów wielometylolomelamin z poliestrem ogrzewa się dodatkowo w temperaturze 50—180°C ze zdolnym do kopolimeryzacji kwasem lub bezwodnikiem kwasowym przy czym, najkorzystniej z bezwodnikiem maleinowym w temperaturze 80—140°C.

Jako glikole, wchodzące w skład poliestru, stosuje się najkorzystniej glikol etylenowy, dwuetylenowy, 1,2-propylenowy, 1,3-butylenowy lub ich mieszaniny.

Jako monomery stosuje się zwłaszcza styren, winylotoluen, metakrylan metylu, eter dwuallilowy, trójmetylopropanu, lub ich mieszaniny.

Nienasyconą żywicę poliestrową wytworzoną sposobem według wynalazku utwardza się albo za pomocą znanych nadtlenczków, wodoronadtlenków lub związków dwuazowych i przyspieszaczy kobaltowych, aminowych lub merkaptanowych, albo pod wpływem promieniowania słonecznego lub ultrafioletowego. Przy utwardzeniu pod wpływem promieniowania można do żywicy ewentualnie dodać znane uczulacze, zwłaszcza benzoinę.

Po utwardzeniu otrzymuje się przezroczysty bezbarwny produkt o znacznej odporności na żółknięcie pod wpływem światła i czynników atmosferycznych.

Przykład I. W kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę destylacyjną i doprowadzenie gazu obojętnego umieszcza się 300 g produktu reakcji 1 mola sześciotylołomelaminy z 3 molami alkoholu butylowego i 3 molami glikolu etylenowego, oraz 0,079 g hydrochinonu, 100 g kwaśnego maleinianu butylu i całość ogrzewa się w temperaturze 70—110°C w czasie 4 godzin przy ciągłym mieszaniu i przepuszczaniu gazu obojętnego. Produkt reakcji rozpuszcza się w mieszaninie 250 g styrenu i 50 g metakrylanu metylu z dodatkiem 0,05 g hydrochinonu. Uzyskana żywica poliestrowa po utwardzeniu w temperaturze pokojowej przez dodanie 3% wodoronadtlenku metyloetyloketonu i 0,1%

naftianu kobaltu stanowi przezroczyste prawie bezbarwne ciało stałe, odporne na działanie światła.

Przykład II. W kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę destylacyjną i doprowadzenie gazu obojętnego umieszcza się 49 g bezwodnika, 74 g bezwodnika ftalowego i 80 g glikolu 1,2-propylenowego i ogrzewa się w 180°C przy ciągłym mieszaniu i przepuszczaniu gazu obojętnego aż do uzyskania liczby kwasowej 50. Poliestr chłodzi się do temperatury o 20°C wyższej od temperatury mięknięcia, dodaje 180 g sześciometoksymetylomelaminy i ogrzewa się dalej w temperaturze 110°C, mieszając i przepuszczając gaz obojętny, aż liczba kwasowa osiągnie 15. Produkt reakcji rozpuszcza się w 240 g styrenu. Uzyskana żywica poliestrowa utwardza się wstępnie pod wpływem światła słonecznego w czasie 24 godzin. Po dotwardzeniu w temperaturze 50°C stanowi bezbarwne, przezroczyste ciało stałe o następujących właściwościach: wytrzymałość na zginanie statyczne 700 kG/cm², wytrzymałość przy rozciąganiu 190 kG/cm², udarność 2 kG/cm², wytrzymałość na ściskanie 800 kG/cm², wytrzymałość cieplna według Martensa 45°C, według Vicata 110°C, twardość według Brinella 13 kG/mm². Żywica utwardzona za pomocą 3% wodoronadtlenku metyloetyloketonu i 0,1% naftianu kobaltu stanowi przezroczyste ciało stałe o lekkim żółtawym zabarwieniu, posiadające lepsze właściwości mechaniczne, niż przy utwardzeniu pod wpływem światła.

Utwardzona żywica charakteryzuje się dużą odpornością na światło i czynniki atmosferyczne. Żółknięcie utwardzonych próbek pod wpływem światła jest praktycznie niedostrzegalne.

Przykład III. W kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę destylacyjną i doprowadzenie gazu obojętnego umieszcza się 450 g produktu reakcji 1 mola trójmetylołomelaminy z 1 molem alkoholu butylowego i 2 molami glikolu dwuetylenowego oraz 196 g bezwodnika maleinowego, 148 g alkoholu butylowego i ogrzewa się w temperaturze 60—80°C przy ciągłym mieszaniu i przepuszczaniu gazu obojętnego aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 10. Poliestr rozpuszcza się w 300 g styrenu z dodatkiem 0,1 g hydrochinonu.

Przykład IV. W kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło termometr, chłodnicę destylacyjną i doprowadzenie gazu obojętnego umieszcza się 74 g bezwodnika ftalowego i 90 g glikolu 1,2-propylenowego i ogrzewa w 180°C przy ciągłym mieszaniu i przepuszczaniu gazu obojętnego aż do uzyskania liczby kwasowej 30. Poliestr chłodzi się do temperatury o 20°C wyższej od temperatury mięknięcia, dodaje 50 g sześciometoksymetylomelaminy zawierającej około 20% kondensatów melaminowo-formaldehydowych eterifikowanych alkoholem metylowym, mających więcej niż jeden pierścień trójazynowy w cząsteczce i ogrzewa się w temperaturze 110°C w czasie 3 godzin. Następnie dodaje się 0,02 g hydrochinonu i 60 g bezwodnika maleinowego i og-

rzewa się w czasie 2 godzin w temperaturze 100°C przy ciągłym mieszaniu i przepuszczaniu gazu obojętnego. Otrzymany poliestr rozpuszcza się w 100 g styrenu. Uzyskaną żywicę utwardza się za pomocą promieniowania ultrafioletowego przy dodaniu 0,5 części wagowych benzoiny. Utwardzona żywica poliestrowa stanowi bezbarwne, przezroczyste ciała stałe o następujących właściwościach: Wytrzymałość na rozciąganie 150 kG/cm², twardość według Brinella 16 kG/mm², wytrzymałość cieplna według Martensa 55°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezbarwnych i odpornych na światło nienasyconych żywic poliestrowych, **znamienny tym**, że etery alkilowe lub glikolowe wielometylolomelamin ogrzewa się z dwuzasadowym nienasyconym bezwodnikiem kwasowym, kwasem, lub jego kwaśnym estrem albo z nienasyconymi lub nasyconymi poliestrami, przy czym w razie użycia nasyconego poliestru produkt ogrzewa się dodatkowo ze zdolnym do kopolimeryzacji kwasem lub bezwodnikiem kwasowym, a następnie otrzymany produkt rozpuszcza się w monomerze winylowym, akrylowym lub alilowym, zwłaszcza w styrenie, winylotoluenie, metakrylanie metylu, dwuallilowym eterze trójmetylolopropanu lub ich mieszaninach.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako etery wielometylolomelamin stosuje się produkty reakcji (A) dwumetylolomelamin, czterometylolomelamin, pięciometylolomelamin lub sześciometylolomelamin lub ich mieszanin lub produktów kondensacji melaminy z formaldehydem zawierających średnio więcej niż jeden pierścień trójazynowy w czą-

steczce i co najmniej dwie grupy metylolowe, lub ich mieszaniny, z (B) alkoholami zwłaszcza z alkoholem metylowym, etylowym, propylowym, butylowym, lub ich mieszaniną, albo z glikolami zwłaszcza z glikolem etylenowym, dwuetylenowym, 1,2-propylenowym, 1,3-butylem, lub ich mieszaniną, ewentualnie z mieszaniną alkoholi i glikoli, przy czym etery te mogą zawierać częściowo niezeteryfikowane grupy metylowe.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że etery wielometylolomelamin stosuje się w ilości 10–80 części wagowych, w przeliczeniu na 100 części wagowych żywicy bez monomeru.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do reakcji z eterami wielometylolomelamin stosuje się, kwaśny ester lub poliestr, który został wytworzony uprzednio lub wytwarza się w mieszaninie reakcyjnej zawierającej etery wielometylolomelamin z wprowadzonej mieszaniny kwasów dwuzasadowych lub bezwodników kwasowych oraz glikoli i ewentualnie alkoholi.
5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że etery wielometylolomelamin ogrzewa się z kwaśnym estrem, poliestrem lub mieszaniną kwasów dwuzasadowych, glikoli i ewentualnie alkoholi w temperaturze 50–180°C, zwłaszcza w temperaturze 70–120°C, ewentualnie z dodatkiem katalizatorów i inhibitorów.
6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że w przypadku użycia do reakcji z eterami wielometylolomelamin nasyconego poliestru, produkt reakcji ogrzewa się dodatkowo w temperaturze 50–180°C ze zdolnym do kopolimeryzacji kwasem lub bezwodnikiem kwasowym, najkorzystniej z bezwodnikiem maleinowym w temperaturze 80–140°C.