

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246579 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442171**

(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 246579 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania żywic typu estrów winylowych w reakcji addycji akrylanów albo metakrylanów i poliestrów alifatycznych kwasów karboksylowych, albo poliestrów alifatyczno-aromatycznych kwasów karboksylowych, 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, trietyloaminy 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, alkoholów 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-hydroksyfenilo)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-epoksycykloheksylowometylowy ester kwasu 3,4-epoksycykloheksanowego oraz epoksy-cykloalifatyczny diester kwasu dikarboksylowego z kwasami karboksylowymi takimi jak: akrylowy, metakrylowy, krotonowy lub cynamonowy.

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, w reakcji addycji akrylanów albo metakrylanów z poliestrami alifatycznych kwasów karboksylowych, albo poliestrami alifatyczno-aromatycznych kwasów karboksylowych charakteryzuje się tym, że jako akrylany stosuje się akrylan glicydylu o wzorze 1 albo metakrylan glicydylu o wzorze 2, jako poliestry stosuje się alifatyczne poliestry nasycone, przedstawione wzorem ogólnym 3, takie jak polibursztyniany glikoli, albo nienasycone poliestry alifatyczno-aromatyczne przedstawione wzorem ogólnym 4, takie jak poli(ftalano-maleiniany) glikoli, o średniej masie cząsteczkowej od 1000 do 6000 i liczbie kwasowej od 10 do 50, używane w ilościach stechiometrycznych, przy czym reakcja przebiega z udziałem katalizatora w formie soli fosfoniowej, dodawanym w ilości od 0,03 do 0,10% wagowych w stosunku do masy użytego akrylanu albo metakrylanu glicydylu, i inhibitora reakcji polimeryzacji w postaci mieszaniny chinonu i hydrochinonu w stosunku wagowym 1 : 1, dodawanym w ilości od 0,3 do 1,0% wagowego w stosunku do masy akrylanu lub metakrylanu, a także monomeru sieciującego, w ilości 40% wagowych w stosunku do poliestru, zaś do utwardzenia otrzymanej żywicy stosuje się układ złożony z 1,1% nadtlenu metylo-etylo ketonu oraz 0,25% polimerowego roztworu kobaltu.

Korzystnym jest, jeśli katalizator podawany jest w dawce podzielonej, połowę na początku reakcji i drugą, po przereagowaniu 50% akrylanów czy metakrylanów.

Korzystnym jest, jeśli katalizatorem jest bromek etylotrifenylofosfoniowy.

Korzystnym jest, jeśli monomerem sieciującym jest styren albo dimetakrylan glikolu dietylenowego dodawany po schłodzeniu reagentów do temperatury pokojowej.

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

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszczono 100 g nienasyconego poliestru ftalano-maleinianowego o liczbie kwasowej 13,4 mg KOH i średniej masie cząsteczkowej 6000. Po ogrzewaniu do temperatury 60°C, dodano roztwór złożony z: 33,9 g metakrylanu glicydylu (GMA)

oraz 0,339 g inhibitora (1% w stosunku do GMA) (1,4-naftochinon + 1,4-naftohydrochinonu) i 5,09 mg (0,015%) katalizatora ETPB (bromek etylotrifenylfosfoniowy). Wszystkie użyte składniki mieszano do uzyskania homogeniczności, po czym ogrzewano przez 1 godzinę do temperatury 80°C, a następnie skontrolowano stopień przereagowania reagentów przy użyciu spektroskopii w podczerwieni. Reakcję prowadzono w atmosferze powietrza, przepuszczając powietrze przez naczynie reakcyjne w ilości 1 do 5 objętości reaktora na godzinę.

Po zaobserwowaniu znacznego spadku intensywności pasm pochodzących od pierścienia epoksydowego z GMA, dodano drugą porcję katalizatora (5,09 mg) (0,015%) i ogrzewano do zaniku pasm pochodzących od grup epoksydowych. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej, zmodyfikowany poliester rozpuszczono w monomerze sieciującym, w stosunku masowym 60% poliestru i 40% monomeru sieciującego. Do utwardzenia żywic zastosowano układ złożony z 1,1% nadtlenu metylo-etylo ketonu (MEKP) oraz 0,25% polimerowego roztworu kobaltu.

Otrzymaną żywicę utwardzano najpierw przez 1 godzinę w temperaturze 80°C, a następnie przez 3 godziny w temperaturze w granicach 110–115°C, aż do całkowitego przereagowania substratów.

Otrzymano żywicę winyloestrową o wzorze 5.

Przykład 2

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszczono 100 g nasyconego poliestru polibursztynianu glikolu, o liczbie kwasowej 22,4 mg KOH i średniej masie cząsteczkowej 1000. Po ogrzewaniu do temperatury 60°C, dodano roztwór złożony z 56,6 g metakrylanu glicydylu (GMA) oraz mieszaniny 1,4-naftochinonu i 1,4-naftohydrochinonu w stosunku 1 : 1 (0,014 g : 0,014 g) (0,5%) i 28,3 mg katalizatora ETPB (bromek etylotrifenylfosfoniowy) w 2 porcjach. Wszystkie użyte składniki mieszano do uzyskania homogeniczności, po czym podniesiono temperaturę do 80°C i ogrzewano przez 1 godzinę. Stopień przereagowania kontrolowano przy użyciu spektroskopii w podczerwieni.

Rozpuszczanie zmodyfikowanego poliestru w monomerze sieciującym w postaci dimetakrylanu glikolu dietylenowego i utwardzanie przeprowadzono jak w przykładzie 1.

Otrzymano żywicę winyloestrową o wzorze 6.

Przykład 3

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszczono 100 g nienasyconego poliestru ftalano-maleinianowego, o liczbie kwasowej 40,2 mg KOH i średniej masie cząsteczkowej 4000. Po ogrzewaniu do temperatury 60°C, dodano roztwór złożony z 61,6 g akrylanu glicydylu (GA) oraz mieszaniny 1,4-naftochinonu i 1,4-naftohydrochinonu w stosunku 1 : 1 (0,009 g : 0,009 g) (0,3%) i 61,6 mg (0,1%) katalizatora ETPB (bromek etylotrifenylfosfoniowy) w 2 porcjach. Wszystkie użyte składniki mieszano do uzyskania homogeniczności, po czym podniesiono temperaturę do 80°C i ogrzewano przez 1 godzinę. Stopień przereagowania kontrolowano przy użyciu spektroskopii w podczerwieni.

Rozpuszczanie zmodyfikowanego poliestru w styrenie i utwardzanie przeprowadzono jak w przykładzie 1.

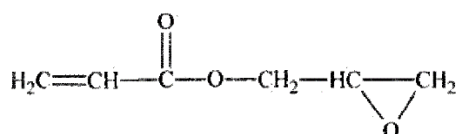
Otrzymano żywicę winyloestrową o wzorze 7.

Zastrzeżenia patentowe

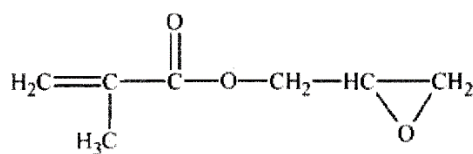
1. Sposób otrzymywania żywic typu estrów winylowych, w reakcji addycji akrylanów albo metakrylanów z poliestrami alifatycznymi kwasów karboksylowych, albo poliestrami alifatyczno-aromatycznymi kwasów karboksylowych **znamienny tym**, że jako akrylany stosuje się akrylan glicydylu o wzorze 1 albo metakrylan glicydylu o wzorze 2, jako poliestry stosuje się alifatyczne poliestry nasycone, przedstawione wzorem ogólnym 3, takie jak polibursztyniany glikoli, albo nienasycone poliestry alifatyczno-aromatyczne przedstawione wzorem ogólnym 4, takie jak poli(ftalano-maleiniany) glikoli o średniej masie cząsteczkowej od 1000 do 6000 i liczbie kwasowej od 10 do 50 używane w ilościach stechiometrycznych, przy czym reakcja przebiega z udziałem katalizatora w formie soli fosfoniowej, dodawanym w ilości od 0,03 do 0,10% wagowych w stosunku do masy użytego akrylanu albo metakrylanu glicydylu i inhibitora reakcji polimeryzacji w postaci mieszaniny chinonu i hydrochinonu w stosunku wagowym 1 : 1, dodawanym w ilości od 0,3 do 1,0% wagowego w stosunku do masy akrylanu lub metakrylanu, a także, po schłodzeniu do temperatury pokojowej, dodawaniu monomeru sieciującego, w ilości 40% wagowych w stosunku do poliestru, zaś do utwardzenia otrzymanej żywicy stosuje się układ złożony z 1,1% nadtlenu metylo-etylo ketonu oraz 0,25% polimerowego roztworu kobaltu.

2. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1 **znamienny tym**, że monomerem sieciującym jest styren albo dimetakrylan glikolu dietylenowego.
3. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że katalizatorem jest bromek etylotrifenylfosfoniowy.
4. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1 i 3 **znamienny tym**, że katalizator podaje się w dawce podzielonej, połowę na początku reakcji i drugą, po przereagowaniu 50% akrylanów czy metakrylanów.
5. Sposób otrzymywania żywic według zastrz. 1–4 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w atmosferze powietrza, przepuszczając powietrze przez naczynie reakcyjne w ilości 1 do 5 objętości reaktora na godzinę.

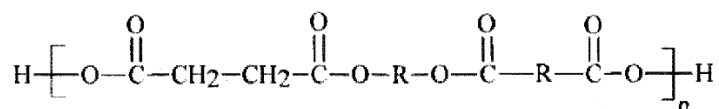
Rysunki



wzór 1

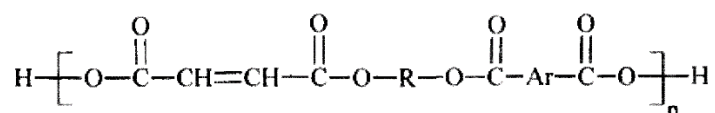


wzór 2



R = podstawnik alkilowy

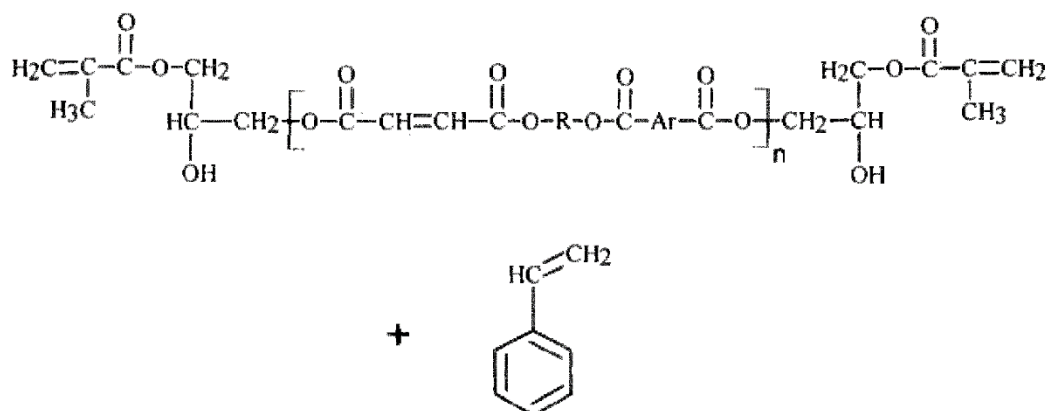
wzór 3



R = podstawnik alkilowy

Ar = podstawnik aromatyczny

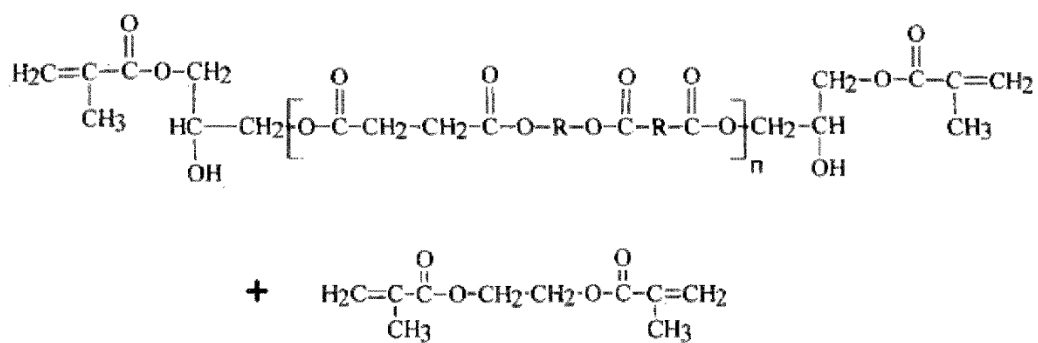
wzór 4



R = podstawnik alkilowy

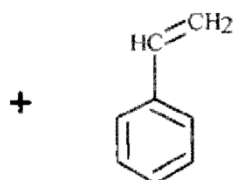
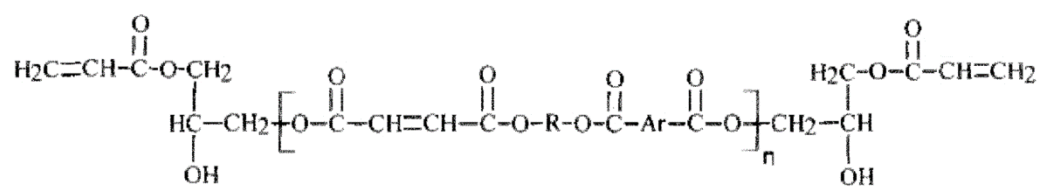
Ar = podstawnik aromatyczny

wzór 5



R = podstawnik alkilowy

wzór 6



R = podstawnik alkilowy

Ar = podstawnik aromatyczny

wzór 7