



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 509

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 07 82
(21) PV 5459-82

(51) Int. Cl.³

C 08 G 63/52
C 08 G 63/52,
63/54

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

KITZLER JAROSLAV ing., HÁJEK KAREL ing.,
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., SEITL JAROMÍR ing.,
SÁDLO LUBOŠ ing., PILNÝ MIROSLAV, PARDUBICE ,
MACKŮ VLADISLAV ing.,
PATOČKA PETR ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Modifikované nanasyčené polyesterové
pryskyřice a způsob jejich přípravy

Vynález se týká modifikovaných nenasycených polyesterových pryskyřic na bázi α, β -nenasycených dikarboxylových kyselin či jejich anhydridů, nasycených karboxylových kyselin či jejich funkčních derivátů a modifikátorů a způsobu jejich přípravy. Tyto pryskyřice mají redukovanou viskozitu a jsou vhodné pro vysoce plněné kompozice, zejména plastbetony, konglomerované mramory a žuly.

Nenasycené polyesterové pryskyřice se průmyslově připravují polyesterifikací nenasycených a nasycených dikarboxylových kyselin s glykoly s následným rozpuštěním vzniklého polyesteru v reaktivních rozpouštědlech, zejména styrenu. Tyto pryskyřice tvoří rozsáhlou skupinu plastů a našly své uplatnění v řadě průmyslových oborů, zejména pak pro přípravu laků na nábytek, vyztužených plastů, lisovacích a impregnačních hmot. Rozsáhlé použití našly i ve stavebnictví, kde jsou používány především pro výrobu licích podlahových hmot, plastbetonů a konglomerovaných materiálů (žul, břidlic a mramorů). Obvyklé způsoby přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic jsou popsány v základních monografiích (např. J. Mleziva a kol.: Polyester, jejich výroba a zpracování. SNTL Praha 1978).

Dosud známé a používané typy nenasycených polyesterových pryskyřic nevyhovují již dnes v mnoha směrech zvyšujícím se nárokům moderní průmyslové výroby stavebních materiálů. Jejich hlavním nedostatkem je vyšší viskozita a nízká plnitelnost minerálními přísadami a obtížná regulovatelnost procesu vytvrzování.

Nyní bylo nalezeno, že lze připravit nenasycené polyesterové pryskyřice s dostatečně nízkou viskozitou, vysokou plnitelností a v širokém rozmezí říditelným vytvrzováním, využí-

je-li se předložený vynález, jehož předmětem jsou modifikované nenasycené polyesterové pryskyřice na bázi α, β -nenasycených dikarboxylových kyselin či jejich anhydridů, nasycených dikarboxylových kyselin či jejich funkčních derivátů s počtem uhlíkových atomů 2 až 20 a modifikátorů, rozpuštěné v reaktivních rozpouštědlech, a způsob jejich přípravy. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tyto nenasycené polyesterové pryskyřice jsou připravitelné ze 120 až 250 hmot. dílů kyseliny fumarové a/nebo maleinanhydridu, 70 až 300 hmot. dílů dikarboxylových kyselin či jejich funkčních derivátů s počtem uhlíkových atomů 4 až 9, případně jejich směsí s monokarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy a počtem uhlíkových atomů 2 až 20 v molárním poměru 1 : 0,03 až 0,5, 150 až 400 hmot. dílů alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 20 a 15 až 140 hmot. dílů modifikátorů typu methylesterů kyseliny benzoové a/nebo p-toluylové a 200 až 450 hmot. dílů reaktivních rozpouštědel ze skupiny styrenu a methylnmethakrylátu.

Podstatou jejich způsobu výroby je, že se nejprve při teplotě 160 až 230 °C podrobí vzájemné reakci za přítomnosti inertního plynu a/nebo azeotropického rozpouštědla, ze skupiny aromatických uhlovodíků benzenové řady se 7 až 10 uhlíkovými atomy a cyklických monofunkčních alkoholů, 120 až 250 hmot. dílů kyseliny fumarové a/nebo maleinanhydridu, 40 až 300 hmot. dílů dikarboxylové kyseliny či jejich funkčních derivátů s počtem uhlíkových atomů 4 až 9, případně jejich směs s monokarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy s počtem uhlíkových atomů 2 až 20 v molárním poměru 1 : 0,03 až 0,5 a 150 až 400 hmot. dílů alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 20. Potom v kterékoliv fázi přípravy se přidá k reakční směsi 15 až 140 hmot. dílů modifikátorů typu methylesterů kyseliny benzoové a/nebo p-toluylové a 0,01 až 0,6 hmot. dílů katalyzátoru ze skupiny olovnatých, manganatých, zinečnatých, kobaltnatých nebo ciničitých solí monokarboxylových kyselin. Příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti produktu pod 50 mg KOH/g a vzniklý polyester se za případného přídavku až 0,50 hmot. dílů inhibitoru, zejména hydrochinonu, naředí při teplotě do 130 °C 200 až 450 hmot. dílů reaktivních rozpouštědel.

Pro modifikované nenasycené polyesterové pryskyřice podle předloženého vynálezu lze jako α,β -nenasycené dikarboxylové kyseliny použít zejména anhydrid kyseliny maleinové, kyselinu fumarovou a jejich vzájemné směsi. Jako nasycené dikarboxylové kyseliny, případně jejich funkční deriváty, lze použít ftalanhydrid, kyselinu izoftalovou, adipovou, sebakovou, tetrahydroftalanhydrid, chlortetrahydroftalanhydrid, endomethylen tetrahydroftalanhydrid, hexahydroftalanhydrid, anhydrid kyseliny trimellitové, dianhydrid kyseliny pyromelitové. Jako monokarboxylové kyseliny lze použít kyselinu octovou, acethydrid, kyselinu benzoovou apod. Jako alkoholy lze použít především ethylenglykol, 1,2-propylenglykol, 1,3-propylenglykol, neopentylglykol, 1,2-butylenglykol, 1,3-butylenglykol, 1,4-butylenglykol, 1,6-hexandiol, 1,10-dekandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, dipropylenglykol a substituční deriváty jmenovaných diolů. Z vyšších alkoholů lze pak použít glycerin, trimethylolethan, trimethylolpropan, pentaerythrit. Alkoholy se mohou použít jednotlivě nebo ve vzájemných směsích. Jako modifikátory se použijí methylester kyseliny benzoové a methylester kyseliny p-toluylové, případně všechny jejich směsi. Jako reaktivní rozpouštědlo lze použít styren, methylmethakrylát a jejich vzájemné směsi. Jako katalyzátory přeesterifikace modifikátorů se použijí např. octan zinečnatý, octan kobaltnatý, octan olovnatý a octan manganatý. Z inertních plynů je výhodné použití N_2 a CO_2 , případně spalných plynů s obsahem kyslíku pod 0,5 % hmot. Jako azeotropní rozpouštědla pak toluen, xylen, ethyl- a diethylbenzen, cyklohexanol a methylcyklohexanol.

Při přípravě lze postupovat tavným nebo azeotropním postupem s případným využitím barbotáže, a to za atmosférického tlaku, případně vakuově. Modifikující methylestery lze vnést do reakční směsi buď na začátku nebo v kterékoliv fázi polyesterifikace do dosažení čísla kyselosti 30 mg KOH/g. To je závislé na stupni modifikace a tím i na požadované molekulové hmotnosti a reaktivitě produktu. Je výhodné, že methylester

kyseliny benzoové je při teplotě 20 °C nízkoviskózní kapalinou a rovněž směsi methylesterů kyseliny benzoové a p-toluylové jsou při teplotě do 20 °C kapalné. Samotný methylester kyseliny p-toluylové je však pevná, krystalická látka s bodem tání 26 °C.

Modifikované nenasycené polyesterové pryskyřice podle předloženého vynálezu mají dostatečně nízkou viskozitu, vyznačují se vysokou plnitelností a v širokém rozmezí řiditelným vytvrzováním. Používá se jich pro přípravu laminátů, tmelů, licích kompozic.

Dále jsou uvedeny příklady provedení, které však neomezují rozsah předmětu vynálezu. Složení je uváděno v hmotnostních jednotkách.

Příklad 1

Do čistého reaktoru se předloží 208 hmot. dílů ethylenglykolu a 46 hmot. dílů methylcyklohexanolu a za míchání se přidá 170 hmot. dílů maleinanhydridu a 236 hmot. dílů kyseliny adipové. Reaktor se vyhřeje na 150 °C a přidá se 28 hmot. dílů methylbenzoátu a 0,12 hmot. dílů přeesterifikačního katalyzátoru octanu zinečnatého. Pustí se proud N₂ nad hladinu reakční směsi. Při dosažení teploty 176 °C dochází k přeesterifikaci methylbenzoátu a polyesterifikaci. Teplota reakční směsi se postupně zvyšuje až na 205 °C. Methylcyklohexanol, který oddestilovává z reakční směsi, se po oddělení esterifikační vody v azeotropické děliče vrací zpět do reaktoru. Průběh polyesterifikace se sleduje podle poklesu čísla kyselosti. Při jeho poklesu pod 50 mg KOH/g se pokračuje v polyesterifikaci za vakua a po dosažení čísla kyselosti pod 35 mg KOH/g se reakce ukončí ochlazením. Při teplotě 50 °C se reakční směs naředí styrenem na 65% roztok. Takto připravená pryskyřice vykazuje při 25 °C viskozitu 520 mPa.s a lze ji vytvrzovat přídatkem 2 % hmot. methylcyklohexanonperoxidu a 1 % kobalt-natého urychlovače s obsahem kovu 3,9 % hmot. při 23 °C za 2 minuty.

Příklad 2

227 509

Do čistého reaktoru se předloží 227 hmot. dílů propylenglykolu, 70 hmot. dílů dipropylenglykolu, zapne se míchání reaktoru a přidá se 222 hmot. dílů maleinanhydridu. Reakční směs se vyhřeje na 80 °C a přidá se 133 hmot. dílů tetrahydroftalanhydridu a 2 % hmot. (vztaženo na násadu surovin) xylenu na azeotropickou destilaci. Reakční směs se vyhřeje na 200 °C a po dosažení čísla kyselosti 130 mg KOH/g se připustí 48 hmot. dílů methyl-p-toluylátu a 0,28 hmot. dílů přeesterifikačního katalyzátoru octanu kobaltnatého. Při dosažení čísla kyselosti 60 mg KOH/g se pod hladinu reakční směsi přivede inertní plyn (dusík) v množství 6 m³/hod. Při poklesu čísla kyselosti pod 40 mg KOH/g se obsah reaktoru evakuuje po dobu 15 minut a oddestiluje se xylen a zbytky nízkomolekulárních podílů. Potom se reakce ukončí ochlazením, při 150 °C se přidá 0,15 hmot. dílů hydrochinonu a při 80 °C se polyester naředí na 67% roztok směsí styrenu a methylmetakrylátu v poměru 3 : 1. Připravená pryskyřice se vyznačuje neomezenou mísitelností se styrenem, viskozita činí 430 mPa.s měřeno při 25 °C.

Příklad 3

Do čistého reaktoru se předloží 176 hmot. dílů ethylenglykolu a 111 hmot. dílů technické směsi methylesterů kyseliny benzoové a methyl-p-toluylové a 0,35 hmot. dílů katalyzátoru přeesterifikace octanu olovnatého. Reakční směs se za míchání vyhřeje na 175 °C, kdy začíná destilovat methylalkohol, a teplota se postupně zvyšuje až na 190 °C. Po oddestilování veškerého methylalkoholu se k reakční směsi přidá 81 hmot. dílů ftalanhydridu, 107 hmot. dílů maleinanhydridu a 31 hmot. dílů kyseliny fumarové. Polyesterifikace se vede tavným postupem za přívodu CO₂ nad hladinu reakční směsi při 200 °C do dosažení čísla kyselosti pod 60 mg KOH/g. Reakční směs se ochladí na 130 °C a přidá se anhydrid kyseliny octové v množství 27 hmot. dílů. Teplota reakční směsi se postupně zvyšuje až na 190 °C a při dosažení čísla kyselosti pod 45 mg KOH/g se po-

kračuje v polyesterifikaci za vakua, dokud číslo kyselosti neklesne pod 35 mg KOH/g. Reakční směs se ochladí na 150 °C, přidá se 0,25 hmot. dílu hydrochinonu a po ochlazení na 100 °C naředí styrenem na 63% roztok. Pryskyřice vykazuje viskozitu 230 mPa.s při 25 °C a je vhodná pro výrobu konglomerovaných žulových desek.

Příklad 4

Do čistého reaktoru se předloží 210 hmot. dílu ethylenglykolu a 40 hmot. dílu cyklohexanolu a za míchání se přidá 100 hmot. dílu maleinanhydridu, 268 hmot. dílu tetrahydroftalanhydridu a 25 hmot. dílu kyseliny azelainové. Obsah se vyhřeje na 190 °C a za dobrého míchání se přidá 40 hmot. dílu methylesteru kyseliny benzoové s 0,25 hmot. díly octanu zinečnatého. Za přívodu CO₂ se teplota reakční směsi postupně zvyšuje až na 210 °C za stálého odvodu uvolňovaného methylalkoholu a vody. Reakce se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 40 mg KOH/g. Přidá se 0,01 hmot. dílu hydrochinonu a naředí se při 100 °C 300 hmot. díly styrenu.

Příklad 5

Do čistého reaktoru se předloží 277 hmot. dílu propylenglykolu a za míchání se přidá 222 hmot. dílu maleinanhydridu, 133 hmot. dílu ftalanhydridu, směs se za uvádění N₂ vyhřeje na 195 °C a přidá se 60 hmot. dílu methylesteru kyseliny p-toluylové a 117 hmot. dílu acyklických monokarboxylových kyselin dehydratovaného ricinového oleje. Po přidavku 0,015 hmot. dílu oktoátu ciničitého se postupně směs vyhřeje až na 210 °C za stálého odvodu vody a methylalkoholu. Ukončí se pro poklesu čísla kyselosti pod 50 mg KOH/g. Ochladí se na 150 °C, přidá se 0,25 hmot. dílu hydrochinonu a při 100 °C se naředí 380 hmot. díly styrenu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

227 509

1. Modifikované nenasycené polyesterové pryskyřice na bázi α , β -nenasycených dikarboxylových kyselin či jejich anhydridů, nasycených karboxylových kyselin či jejich funkčních derivátů s počtem uhlíkových atomů 2 až 20 a modifikátorů, rozpuštěné v reaktivních rozpouštědlech, připravitelné ze 120 až 250 hmot. dílů kyseliny fumarové a/nebo maleinanhydridu, 70 až 300 hmot. dílů dikarboxylových kyselin či jejich funkčních derivátů s počtem uhlíkových atomů 4 až 9, případně jejich směsí s monokarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy s počtem uhlíkových atomů 2 až 20 v molárním poměru 1 : 0,03 až 0,5, 150 až 400 hmot. dílů alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 20 a 15 až 140 hmot. dílů modifikátorů typu methylesterů kyseliny benzoové a/nebo p-toluylové a 200 až 400 hmot. dílů reaktivních rozpouštědel ze skupiny styrenu a methylnmethakrylátu.
2. Způsob přípravy modifikovaných nenasycených polyesterových pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že se nejprve při teplotě 160 až 230 °C podrobí vzájemné reakci v přítomnosti inertního plynu či azeotropického rozpouštědla, ze skupiny aromatických uhlovodíků benzenové řady se 7 až 10 uhlíkovými atomy a cyklických monofunkčních alkoholů, 120 až 250 hmot. dílů kyseliny fumarové a/nebo maleinanhydridu, 70 až 300 hmot. dílů dikarboxylové kyseliny či jejich funkčních derivátů s počtem uhlíkových atomů 4 až 9, případně jejich směsí s monokarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy s počtem uhlíkových atomů 2 až 20 v molárním poměru 1 : 0,03 až 0,5 a 150 až 400 hmot. dílů alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 20, přičemž v kterékoliv fázi přípravy se přidá k reakční směsi 15 až 140 hmot. dílů modifikátorů typu methylesterů kyseliny benzoové a/nebo p-toluylové a 0,01 až 0,6 hmot. dílů katalyzátoru ze skupiny olovnatých, manganatých, zinečnatých, kobaltnatých nebo cíničitých solí monokarboxylových kyselin, načež se příprava ukončí při

poklesu čísla kyselosti produktu pod 50 mg KOH/g a vzniklý polyester se za případného přídavku až 0,50 hmot. dílů inhibitoru, zejména hydrochinonu, naředí při teplotě do 130 °C 200 až 400 hmot. díly reaktivních rozpouštědel ze skupiny styrenu a methylnmethakrylátu.