



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230538

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 16 07 82
(21) (PV 5458-82)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/12
C 08 G 63/52
C 08 K 5/10

(40) Zveřejněno 30 12 83

(45) Vydáno 15 05 86

(75)
Autor vynálezu

SEITL JAROMÍR ing., SÁDLO LUBOŠ ing., PILNÝ MIROSLAV,
HÁJEK KAREL ing., KITZLER JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Modifikátory polyesterových a alkydových pryskyřic a kompozic na jejich bázi a způsob jejich výroby

1

Předmětem vynálezu jsou modifikátory polyesterových a alkydových pryskyřic, kompozic na jejich bázi i způsob výroby těchto modifikátorů.

Polyesterové a alkydové pryskyřice tvoří rozsáhlé a členité skupiny syntetických pryskyřic. Základní informace o jejich složení, přípravě, použití a vlastnostech lze nalézt v dostupných monografiích (J. Mleziva a kol.: Polyester, jejich výroba a zpracování, SNTL Praha, 1978). Tvoří základní pojivovou složku řady výrobků, z nichž jmenujeme alespoň nátěrové a lisovací hmoty, lepidla, vyztužené plasty, impregnační a lící hmoty.

Pro dosažení specifických vlastností se používá přidavek dalších látek - aditiv, jako například plastifikátorů, inhibitorů, smáčedel a podobně. Ty se mohou přidávat až k hotovým pryskyřicím, k připravovaným kompozicím, ale také již při výrobě polyesterových pryskyřic a alkydů. Pro všechny případy je nezbytný pečlivý výběr, aby vedle žádaného účinku nedošlo ke zhoršení jiných vlastností. Všechny látky, které se přidávají k polyesterovým pryskyřicím i k alkydům, nebo ke kompozici na jejich bázi, aby ovlivnily jejich vlastnosti, je možno označit jako modifikátory.

Nyní byly nalezeny nové účinné modifikátory polyesterových a alkydových pryskyřic i kompozic na jejich bázi. Podstata předloženého vynálezu spočívá v tom, že modifikátory polyesterových pryskyřic, alkydových pryskyřic a kompozic na jejich bázi jsou tvořeny směsí obsahující 40 až 90 hmotnostních % methylbenzoátu a 10 až 60 hmotnostních % methyl-p-toluylátu. Předmětem vynálezu je i způsob výroby těchto modifikátorů, při kterém se postupuje tak, že se esterová vrstva z usazovací nádrže odpadních vod z paty rektifikační kolony methanolu při výrobě dimethyltereftalátu oxidací směsí p-xyleny a cirkulujícího methyl-p-toluylátu

a esterifikací směsi kyselin u této oxidace methanolem podrobí destilaci, při níž se jímají frakce přecházející v rozmezí teplot na přestupníku 190 až 215 °C.

Jako modifikátorů podle vynálezu lze použít směsí methylbenzoátu a methyl-p-toluylátu v uváděných hmotnostních poměrech, které se získají smísením čistých složek, nebo lze s výhodou použít technických směsí, které jsou vedlejším reakčním produktem při výrobě dimethyltereftalátu. Je rovněž možno tyto technické směsi doplňovat některou čistou složkou.

Modifikátory podle vynálezu lze přidávat při samotné přípravě polyesterových pryskyřic či alkydových pryskyřic. Pak se aktivně zúčastní kondenzační reakce a zabudují se do vytvářeného skeletu makromolekuly. Je však možno je předat až do připravených pryskyřic a pak působí jako plastifikátory. Je výhodné, že tyto modifikátory jsou při teplotách kolem 20 °C nízkoviskozními kapalinami, což usnadňuje jejich skladování, manipulaci, transport a dávkování. Snadno se zabudují do makromolekulárního skeletu, umožňují regulovat molekulární hmot. a tím i viskozitu, viskoelastické vlastnosti a s nimi i zpracovatelské a užité vlastnosti konečných produktů.

Při modifikaci kupř. olejových alkydů se zvyšuje rozpustnost v alifatických rozpouštědlech, zrychluje zasychání, zvyšuje lesk a odolnost na povětrnosti. U nenasycených polyesterových pryskyřic se zvyšuje jejich mísitelnost se styrenem, snižuje viskozitu a reguluje jejich vytvrzování. Pokud se přidávají k pryskyřicím a kompozicím jako jedna ze složek směsí, snižují viskozitu, upravují tokové chování, což je výhodné u řady kompozic, jako jsou lepidla, zalévací hmoty, podlahoviny a další.

Další významnou výhodou vynálezu je to, že se pro výrobu modifikátorů podle vynálezu použije odpad z výroby dimethyltereftalátu, který byl doposud likvidován spálením.

Při výrobě dimethyltereftalátu oxidací směsí p-xylenu a cirkulujícího methyl-p-toluylátu a následující esterifikací vzniklých kyselin methanolem vzniká ve fázi oxidace jako vedlejší produkt kyselina benzoová v množství 0,2 až 0,5 hmotnostních %. Při esterifikaci se kyselina benzoová mění na methylbenzoát, který zčásti odchází s parami methanolu na rektifikační kolonu.

Z ní odchází jako parní produkt voda, obsahující také esterovou složku, která se odděluje v usazovací nádrži odpadních vod. Tato esterová vrstva obsahuje kromě malého množství p-xylenu methylbenzoát a methyl-p-toluylát v hmotnostním poměru ca 1 : 1. Další část methylbenzoátu zůstává v produktu esterifikace a při jeho dalším zpracování destilací za sníženého tlaku odchází hlavou destilační kolony spolu s methyl-p-toluylátem, který se vrací do oxidace. K této frakci se přidává také esterová vrstva z usazovací nádrže odpadních vod.

Při vracení celé esterové vrstvy do oxidace by však obsah methylbenzoátu ve výrobním řetězci stoupal, což je nežádoucí, protože je produktem, který není převeditelný na dimethyltereftalát a snižuje objemové využití aparatury. Proto se jeho hladina v esteru nasazovaném do oxidace udržuje zhruba na 10 hmot. % tím, že se část esterové vrstvy z usazovací nádrže odpadních vod z výroby vytahuje. Vytažený podíl, obsahující methylbenzoát a methyl-p-toluylát v hmotnostním poměru ca 1 : 1, malé množství vody a p-xylenu se zpracuje destilací na rektifikační koloně za vysokého refluxního poměru tak, aby se oddělil pokud možno ve vysokém výtěžku samotný methyl-p-toluylát, který se jako užitečná složka vrací do výroby. Destilát, obsahující vodu, p-xylene a methylbenzoát se doposud likviduje spálením.

Při postupu podle vynálezu se esterová vrstva z usazovací nádrže odpadních vod podrobí destilaci, při níž se jímají frakce přecházející v rozmezí teplot na přestupníku 190 až 215 °C, jak bylo vpředu uvedeno. Hmotnostní poměr obou složek modifikátorů podle vynálezu lze v daných mezích měnit tím, že se v rozmezí daných teplot jímají jednotlivé frakce podle

požadovaného složení. Pro praktické použití však má i celá frakce v rozmezí teplot 190 až 215 °C, jímáná vcelku, vhodné modifikační vlastnosti.

Jak již bylo uvedeno, je významnou předností způsobu podle vynálezu skutečnost, že se využije methylbenzoátu a methyltoluylátu, které se doposud likvidovaly spálením. Další výhodou je to, že se zjednoduší zpracování esterové vrstvy z usazovací nádrže odpadních vod, která se pouze předestiluje za normálního tlaku bez refluxu a bez nároků na ostré oddělení methylbenzoátu od methyl-p-toluylátu, které bylo při doposud používaném zpracování esterové vrstvy nutné.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení, v nichž uváděná procenta a díly jsou procenty a díly hmotnostními.

P ř í k l a d 1

Pro zvýšení rozpustnosti olejové alkydové pryskyřice v alifatických uhlovodíkových rozpouštědlech bylo použito při její přípravě jako modifikátoru směsí 74,5 % methylbenzoátu a 25,5 % methyl-p-toluylátu. Modifikátoru bylo přidáno 10 % na celkovou násadu pryskyřice.

Použitý modifikátor byl získán tímto způsobem: do vařáku diskontinuálního zařízení o obsahu 5 m³, otápěného thermoforem, se nasadí 4 m³ esterové vrstvy z usazovací nádrže odpadních vod z rektifikační kolony pro methanol při výrobě dimethyltereftalátu. Esterová vrstva obsahuje 47,3 % methylbenzoátu, 48,3 % methyl-p-toluylátu, zbytek je voda a p-xylen. Vařák je napojen na rektifikační kolonu průměru 600 mm s 22 zvonkovými patry, ze které odchází páry na kondenzátor, chlazený vodou. Po zahřátí na teplotu kolem 100 °C na hlavě kolony odchází voda a p-xylen a pak se teplota rychle zvyšuje. Odběr předního podílu se ukončí při 190 °C. Hlavní podíl se odebírá v rozmezí teplot 190 až 215 °C na hlavě kolony bez refluxu. Po dosažení teploty 215 °C se topení uzavře a destilační zbytek se vypustí do zásobníku frakce methyl-p-toluylátu, který se nasazuje do oxidace.

Alkydové pryskyřice připravená s uváděným přídatkem modifikátoru měla při koncentraci 50 % roztoku v lakovém benzínu o 20 % nižší viskozitu, než pryskyřice nemodifikovaná.

P ř í k l a d 2

Pro zlepšení mísitelnosti se styrenem a ke snížení viskozity bylo pro přípravu nenasyčené polyesterové pryskyřice použito modifikátoru složeného ze 40 % methylbenzoátu a 60 % methyl-p-toluylátu získaného smísením čistých složek. Modifikátoru bylo přidáno 15 % na celkovou násadu pryskyřice.

Připravená nenasyčená polyesterová pryskyřice na bázi ethylenglykolu, maleinanhydridu, ftalanhydridu, uvedeného modifikátoru a styrenu vykazovala o 30 % nižší viskozitu, než pryskyřice nemodifikovaná (porovnávány 60 % roztoky při 25 °C). Dále se o 20 % zvýšila mísitelnost se styrenem. Po vytvrzení se při zachování pevnosti v tahu, o 40 % zvýšila tažnost vzorků oproti paralelně připraveným vzorkům nemodifikované pryskyřice.

P ř í k l a d 3

Pro zlepšení vlastností lící kompozice na bázi nenasyčené polyesterové pryskyřice, jemného křemičitého úletu, titanové běloby, kysličníku železitého černého, bylo ke 100 dílům přidáno 10 dílů modifikátoru složeného z 80 % methylbenzoátu a 20 % methyl-p-toluylátu, který byl získán úpravou technické směsi popsané v příkladu 1 (přidán čistý methyl-p-toluylát).

U lící směsi se popsanou modifikací zlepšila pigmentovatelnost (bylo možno zvýšit podíl pigmentů a hlavně plniv o 7 %), kompozice měla výhodnější rheologické chování a po vytvrzení vykazovaly porovnávací vzorky o 15 % vyšší tažnost.

P ř í k l a d 4

Pro zlepšení vlastností nasycené polyesterové pryskyřice byla tato již při přípravě modifikována 8 % přidavkem modifikátoru složeného ze 74,5 % methylbenzoátu a 25,5 % methyl-p-toluylátu.

Připravená pryskyřice měla o 18 % nižší viskozitu oproti nemodifikované pryskyřici. Po vytvrzení isokyanátem vykazovaly porovnávací vzorky o 20 % vyšší tažnost.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Modifikátory polyesterových a alkydových pryskyřic a kompozic na jejich bázi vyznačující se tím, že jsou tvořeny směsí obsahující 40 až 90 hmotnostních % methylbenzoátu a 10 až 60 hmotnostních % methyl-p-toluylátu.

2. Způsob výroby modifikátorů podle bodu 1 vyznačující se tím, že se esterová vrstva z usazovací nádrže odpadních vod z paty rektifikační kolony methanolu při výrobě dimethyl-tereftalátu oxidací směsí p-xyleny a cirkulujícího methyl-p-toluylátu a esterifikací směsí kyselin z této oxidace methanolem podrobí destilaci, při níž se jímají frakce přecházející v rozmezí teplot na přestupníku 190 až 215 °C.