



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 21.11.77 (P. 202301)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1982

Int. Cl.<sup>2</sup>  
CO8G 63/02

CZYLI L N I A

Urzędu Patentowego  
P. . . . . (wzrost)

Twórcy wynalazku: Alfons Kubanek, Roman Mazur, Edward Różański,  
Jadwiga Stachowiak

Uprawniony z patentu: Zakłady Farb we Włocławku, Włocławek (Polska)

### Sposób wytwarzania żywic poliestrowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania żywic poliestrowych z kwasów dwukarboksylowych i polioli.

Z opisu patentowego Wielkiej Brytanii 950535 znany jest sposób wytwarzania żywic poliestrowych z polioli i kwasów dwukarboksylowych polegający na ogrzewaniu do temperatury estryfikacji mieszaniny reakcyjnej tj. polioli i co najmniej jednego kwasu dwukarboksylowego i/albo jego bezwodnika. Sposób polega na przepuszczaniu gazu obojętnego przez mieszaninę celem usuwania powstającej w procesie wody jak również oparów polioli, przepuszczaniu otrzymanej mieszaniny gazu, oparów wody i polioli przez strefę frakcjonowania, niższa część której jest utrzymywana w temperaturze powyżej punktu wrzenia wody i poniżej punktu wrzenia polioli, podczas gdy głowica tej strefy jest utrzymywana w temperaturze nie przewyższającej punktu wrzenia wody przez bezpośrednie wprowadzenie do niej wody przez co kondensują się opary polioli bez kondensowania się oparów wody, i zwracaniu polioli do mieszaniny reakcyjnej uwalniając ją od gazu i wody.

Wadą znanego sposobu jest „wypienianie” wsadu reakcyjnego podczas intensywnego przepuszczania gazu obojętnego co czyni go nieprzydatnym w praktyce.

Powoduje to zagrożenie pożarowe w obiektach produkcyjnych.

Według wynalazku sposób wytwarzania żywic

2

poliestrowych z polioli i kwasów dwukarboksylo-  
wych i/albo ich bezwodników polegający na og-  
rzewaniu do temperatury estryfikacji mieszaniny  
estryfikacyjnej z co najmniej jednego polioli i co  
5 najmniej jednego kwasu i/albo jego bezwodnika,  
w którym wspomniana reakcja estryfikacji daje  
odparowującą wodę, gdzie przez wsad reakcyj-  
ny przepuszcza się gaz obojętny, charakteryzuje  
się tym, że na początku reakcji estryfikacji pod-  
łącza się podciśnienie o takiej wielkości, iż stosu-  
10 nek przyłożonego podciśnienia do ilości gazu obo-  
jętnego przepuszczanego przez wsad z chwilą pod-  
łączenia podciśnienia wynosi, w wartościach bez-  
względnych, poniżej 0,980 kPa/m<sup>3</sup>/godz., a następ-  
15 nie w czasie procesu stopniowo zwiększa się, aż  
do wielkości poniżej 1,470 kPa/m<sup>3</sup>/godz. pod ko-  
niec reakcji estryfikacji, a podciśnienie zwiększa  
się w tym czasie odpowiednio od 9,806 kPa do  
58,839 kPa, przy czym jako polioli stosuje się glikol  
20 etylenowy, propylenowy, butylenowy, dwuetyleno-  
wy, dwupropylenowy, trójpropylenowy, trójetyle-  
nowy albo glicerynę pojedynczo albo w miesza-  
nie z innym poliolem a jako kwas stosuje się  
kwas albo bezwodnik maleinowy, ftalowy, endo-  
25 metylenoczerochloroftalowy, czterochloroftalowy,  
czterowodoroftalowy, bursztynowy, adypinowy, izo-  
ftalowy, teraftalowy, fumarowy sam albo w mie-  
szaniu z innym kwasem albo bezwodnikiem.

Podane zakresy stosunków parametrów uwarun-  
kowane są zapewnieniem intensywnego przebiegu

reakcji poliestryfikacji w procesie syntezy żywicy poliestrowej z wykluczeniem zjawiska pienienia wsadu i zmniejszeniem do minimum strat surowców.

Zaletą wynalazku jest wytwarzanie żywicy poliestrowych w krótkim cyklu technologicznym.

Według wynalazku zużywa się bardzo małe ilości gazu obojętnego w porównaniu z innymi znanymi intensywnymi procesami stosującymi przepuszczanie gazu obojętnego przez wsad reakcyjny.

Stosując sposób według wynalazku można otrzymać żywice poliestrowe w krótkich cyklach technologicznych bez konieczności stosowania katalizatorów estryfikacji, które zwykle pogarszają własności gotowego wyrobu i skracają czas możliwego magazynowania wyrobu przed zużyciem.

Na skutek wykluczenia możliwości „wypienienia” wsadu dzięki przyłożeniu podciśnienia wystarczającego do niszczenia ewentualnie tworzącej się piany, likwiduje się zagrożenie pożarowe.

Inną zaletą wynikającą ze skrócenia cyklu technologicznego jest zmniejszenie strat surowców załadowywanych do reaktora i poddawanych obróbce termicznej.

Dzięki skróceniu czasu trwania procesu a zatem skróceniu czasu działania podwyższonej temperatury na wsad reakcyjny otrzymuje się żywice jaśniejsze.

Przykład I. Otrzymywanie żywicy poliestrowej nienasyconej. Reaktor o pojemności 13 m<sup>3</sup>, wyposażony w mieszadło, chłodzenie wodne i ogrzewanie indukcyjne załadowuje się surowcami w ilościach podanych niżej.

Składnik	kg
Glikol propylenowy	2260
Glikol etylenowy	1850
Bezwodnik kwasu ftalowego	5000
Bezwodnik kwasu maleinowego	2300
Hydrochiron	0,7

Po załadowaniu surowców do reaktora włącza się ogrzewanie i podnosi temperaturę do 100°C. W tej temperaturze rozpoczyna się proces tworzenia monoestrów. Reakcja jest egzotermiczna. Temperatura samorzutnie podnosi się do 140°C.

Wsad wygrzewa się w temperaturze 140°C w celu dobrego uśrednienia składu i całkowitego zakończenia tworzenia się monoestrów. Wygrzewanie trwa około 60 minut, to jest do momentu uzyskania klarownej próbki na szkle. Jest to potwierdzeniem całkowitego przereagowania bezwodników. Przez cały czas trwania procesu do reaktora wprowadza się gaz obojętny jakim jest gazowy dwutlenek węgla.

Po wygrzaniu wsadu w 140°C ponownie włącza się ogrzewanie i temperaturę podnosi się do 210°C, to jest do temperatury kondensacji.

Przy załadunku surowców i podgrzewaniu do temperatury 140°C gaz obojętny przepuszcza się z szybkością 10 m<sup>3</sup>/godz. Podczas podgrzewania do 210°C gaz obojętny przepuszcza się z szybkością 15 m<sup>3</sup>/godz.

Po dwóch godzinach kondensacji w 210°C zwiększa się szybkość przepływu gazu obojętnego do 40 m<sup>3</sup>/godz. i podłącza podciśnienie o wielkości -0,8 kPa. Stosunek przyłożonego podciśnienia do

ilości gazu obojętnego przepuszczanego przez wsad ustala się po pewnej chwili, w wartościach bezwzględnych, od 0 do 0,245 kPa/m<sup>3</sup>/godz. po ustabilizowaniu się parametrów.

Następnie zwiększa się podciśnienie co godzinę 0 ~ -10 kPa, tak że po siedmiu godzinach kondensacji uzyskuje się próżnię ~ -58,839 kPa. Stosunek przyłożonego podciśnienia do ilości gazu obojętnego przepuszczanego przez wsad, w wartości bezwzględnej, wynosi wtedy 1,470 kPa/m<sup>3</sup>/godz.

Otrzymuje się żywicę poliestrową w czasie o 33% krótszym, w porównaniu z procesem stosowanym w praktyce bez użycia intensywnego przepuszczania gazu obojętnego przy głębokiej próżni. Nie obserwuje się występowania piany a otrzymana żywica jest jasna i odporna na przedłużone magazynowanie.

Przykład II. Prowadzi się proces wytwarzania żywicy poliestrowej w identycznych warunkach, jak w przykładzie I z tym wyjątkiem, że w miejsce glikolu etylenowego wprowadza się równoważną ilość glikolu propylenowego a po przyłożeniu próżni w etapie polikondensacji utrzymuje się przepływ gazu obojętnego z szybkością 42,5 m<sup>3</sup>/godz. Po podłączeniu podciśnienia stosunek przyłożonego podciśnienia do ilości gazu obojętnego przepuszczanego przez wsad ustala się po pewnej chwili, w wartościach bezwzględnych, na od 0 do 0,242 kPa/m<sup>3</sup>/godz. Pod koniec kondensacji stosunek przyłożonego podciśnienia -58,839 kPa do ilości przepuszczanego gazu 42,5 m<sup>3</sup>/godz., w wartości bezwzględnej, wynosi 1,38 kPa/m<sup>3</sup>/godz.

W porównaniu z przykładem I otrzymuje się żywicę o identycznych własnościach w czasie nieznacznie krótszym.

Przykład III. Prowadzi się proces wytwarzania żywicy poliestrowej w identycznych warunkach, jak w przykładzie I z tym wyjątkiem, że w miejsce glikolu propylenowego wprowadza się równoważną ilość glikolu etylenowego a po przyłożeniu próżni w etapie polikondensacji utrzymuje się przepływ gazu obojętnego z szybkością 45 m<sup>3</sup>/godz.

Po podłączeniu podciśnienia stosunek przyłożonego podciśnienia do ilości gazu obojętnego przepuszczanego przez wsad ustala się po pewnej chwili w wartościach bezwzględnych, na od 0 do 0,217 kPa/m<sup>3</sup>/godz. Pod koniec kondensacji stosunek przyłożonego podciśnienia do ilości przepuszczanego gazu obojętnego, w wartości bezwzględnej wynosi 1,305 kPa/m<sup>3</sup>/godz.

Otrzymano klarowną żywicę w czasie nieznacznie krótszym w porównaniu z przykładem I.

Przykład IV. Do reaktora o pojemności 13 m<sup>3</sup>, wyposażonego w mieszadło, chłodzenie wodne i ogrzewanie indukcyjne, stosując współczynnik wypełnienia 0,8 wprowadza się surowce o składzie molowym:

Glikol propylenowy	11 moli
Kwas izoftalowy	6 moli
Kwas maleinowy	4 mole

Proces prowadzi się, jak w przykładzie I otrzymując klarowną żywicę w czasie skróconym z 36 godzin do 24 godzin w porównaniu gdy stosuje się intensywne przepuszczanie gazu obojętnego

przez wsad reakcyjny bez stosowania próżni w całym etapie estryfikacji. Zastosowanie przepływu gazu obojętnego z natężeniem 20 m<sup>3</sup>/godz., jak w dotychczasowym intensywnym prowadzeniu procesu, powoduje intensywne pienie wsadu i początki wypieniania zawartości reaktora.

Przykład V. Stosując warunki, jak w przykładzie IV wprowadza się do reaktora surowce o proporcjach molowych:

Bezwodnik kwasu ftalowego	3 mole
Bezwodnik kwasu maleinowego	2 mole
Glikol propylenowy	4,1 mola
Glikol dwuetylenowy	1,4 mola

Otrzymano klarowną żywicę w czasie skróconym o 30% w porównaniu z intensywnym procesem, w którym w etapie estryfikacji nie stosowano całego czasu próżni. Próby zastosowania przepływu gazu obojętnego z szybkością powyżej 15 m<sup>3</sup>/godz. powodują już wypienianie wsadu, gdy nie stosuje się próżni.

Przykład VI—XI. Proces prowadzi się, jak w przykładzie V z identycznym wynikiem z tym, że w miejsce bezwodnika kwasu ftalowego stosuje się kwas endometylenocząterochloroftalowy albo czterochloroftalowy albo czterowodoroftalowy albo bursztynowy albo adypinowy albo tereftalowy.

Przykład XII. Proces i wyniki identyczne jak w przykładzie IV z tym wyjątkiem, że zastosowano kwas fumarowy.

Przykłady XIII—XVI. Proces prowadzi się identycznie, jak w przykładzie I z tym, że zamiast glikolu propylenowego i glikolu etylenowego wprowadza się równoważną, molowo, ilość glikolu butylenowego albo dwupropylenowego albo trójpropylenowego albo trójetylenowego. Czas procesu jest przeciętnie o 20% krótszy w porównaniu z dotychczasowym procesem, w którym nie stosuje się próżni przez cały przebieg etapu estryfikacji. Zastosowanie próżni w etapie estryfikacji w procesie dotychczasowym powodowałoby nadmierne straty glikoli. Przy intensywnym prowadzeniu procesu, bez stosowania próżni, już przy przepływie gazu obojętnego z szybkością 20 m<sup>3</sup>/godz.

przez wsad następuje wypienianie zawartości reaktora.

Przykład XVII jest analogiczny jak I, z tą różnicą, że zastosowano 10% gliceryny w miejsce glikolu propylenowego.

Proces nadaje się do stosowania również do wszystkich typów reakcji chemicznych, gdzie występuje wydzielanie się wody reakcyjnej i można zastosować przepuszczanie przez wsad gazu obojętnego.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic poliestrowych z polioli i kwasów dwukarboksylowych i/albo ich bezwodników polegający na ogrzewaniu do temperatury estryfikacji mieszaniny estryfikacyjnej z co najmniej jednego polioli i co najmniej jednego kwasu i/lub jego bezwodnika, w którym wspomniana reakcja estryfikacji odparowującą wodę, gdzie przez wsad reakcyjny przepuszcza się gaz obojętny, **znamienny tym**, że na początku reakcji estryfikacji podłącza się podciśnienie o takiej wielkości, iż stosunek przyłożonego podciśnienia do ilości gazu obojętnego przepuszczonego przez wsad z chwilą podłączenia podciśnienia wynosi w wartościach bezwzględnych, poniżej 0,98 kPa/m<sup>3</sup>/godz., a następnie w czasie procesu stopniowo zwiększa się aż do wielkości poniżej 1,470 kPa/m<sup>3</sup>/godz. pod koniec reakcji estryfikacji a podciśnienie zwiększa się w tym czasie odpowiedno od —9,806 kPa do —58,839 kPa, przy czym jako polioli stosuje się glikol etylenowy, propylenowy, butylenowy, dwuetylenowy, dwupropylenowy, trójpropylenowy, trójetylenowy albo glicerynę pojedynczo albo w mieszaninie z innym poliolem a jako kwas stosuje się kwas albo bezwodnik maleinowy, ftalowy, endometylenocząterochloroftalowy, czterochloroftalowy, czterowodoroftalowy, bursztynowy, adypinowy, izoftalowy, tereftalowy, fumarowy sam albo w mieszaninie z innym kwasem albo bezwodnikiem.