



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU 216 091

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 18 12 80  
(21) PV 8994-80

(11) (B 1)

(51) Int. Cl. C 08 G 63/16

(40) Zveřejněno 15 09 81  
(45) Vydáno 15 05 1984

(75)  
Autor vynálezu

LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., PARDUBICE,  
KITZLER JAROSLAV ing., PARDUBICE,  
HÁJEK KAREL ing., PARDUBICE,  
NOVÁK JIŘÍ ing., CHRUDIM,  
DRÁBEK JAN ing., PARDUBICE,  
MACKŮ VLADISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM,

RADA ANTONÍN ing., BRNÁ,  
ŠEDIVÝ JAROSLAV ing., LITOMĚŘICE,  
KLANČÍK LUDĚK, POVRLY,  
KOCIÁN ANTONÍN ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Nenasycené polyesterové pryskyřice inverzního typu

Nenasycené polyesterové pryskyřice inverzního typu. Jsou to pryskyřice obsahující v molekule stejný nebo vyšší počet karboxylových skupin jako skupin hydroxylových. Jsou charakterizovány zvláštním výrobním postupem, který vychází z reakční směsi obsahující nasycené a nenasycené dikarboxylové kyseliny nebo jejich anhydridy, polyoly a případně monofunkční sloučeniny v poměru karboxylových a hydroxylových ekvivalentů 1 : 0,9 až 1 : 1,1. Oproti běžným typům nenasycených polyesterových pryskyřic mají výhodnější zpracovatelské a aplikační vlastnosti a jsou pro přípravu laků na nábytek, licích kompozic, vyztužených plastů a zejména prepregů.

Vynález se týká nenasycených polyesterových pryskyřic inverzního typu. Pod tímto pojmem se rozumí pryskyřice, obsahující v molekule větší počet karboxylových skupin než skupin hydroxylových, případně stejný počet skupin karboxylových jako skupin hydroxylových. Oproti běžně známým nenasyceným polyesterovým pryskyřicím mají výhodnější zpracovatelské i aplikační vlastnosti a jsou vhodným pojivem pro laky na nábytek, lící kompozice, pro vyztužené plasty, zejména pak pro prepregy.

Nenasycené polyesterové pryskyřice se průmyslově připravují polyesterifikací nenasycených a nasycených dikarboxylových kyselin s glykoly a rozpuštěním vzniklého polyesteru v reaktivním rozpouštědle, hlavně styrenu. Nejčastěji používanou nenasycenou dikarboxylovou kyselinou je kyselina maleinová, resp. její anhydrid, z glykolů pak 1,2-ethandiol a 1,2-propandiol. Polyesteru na bázi samotné kyseliny maleinové a glykolů se však obtížně připravují, nemají vhodné zpracovatelské vlastnosti a proto se vyrábějí vždy polyesteru, obsahující v molekule i nasycenou dikarboxylovou kyselinu, a to nejčastěji některou z kyselin ftalových nebo jejich anhydridy, případně kyselinu adipovou. Za účelem úpravy viskozity či zvýšení mísitelnosti se styrenem se jako polyesterifikačních složek používá v menších podílech i monofunkčních alkoholů či kyselin.

Vlastní příprava polyesterů probíhá podle známých postupů buď v tavenině nebo za přítomnosti inertního rozpouštědla jako azeotropického činidla. Protože vedle esterifikační reakce jakožto hlavní reakce probíhá řada reakcí vedlejších, zejména kopolymerace dvojných vazeb s kyslíkem a adice glykolů, a případně vody, na dvojnou vazbu kyseliny maleinové či fumarové, protože navíc je část glykolů strhávána vodní parou, pracuje se při dosud známých postupech vždy se značným molárním nadbytkem glykolů. Z praxe je známo, že ztráty na glykolech jsou někdy tak vysoké, že se značně zpomalí průběh reakce nebo naopak násada zgeluje. Proto se někdy provádí doplňování glykolů i během syntézy nebo se volí složitě vícestupňové postupy přípravy. Při uvedených podmínkách se obvykle reakce ukončí při dosažení čísla kyselosti reakční směsi 40 až 50 mg KOH/g a při čísle hydroxylovém vyšším o 5 až 20 mg KOH/g než číslo kyselosti. Jako příklady lze uvést charakteristiky několika základních typů polyesterových pryskyřic:

Aplikační zaměření pryskyřice	Číslo kyselosti	Číslo hydroxylové
	mg KOH/g	mg KOH/g
1. zpracování na knoflíky	32,5	37,6
2. laminační polyester	25,3	37,7
3. lakařská pryskyřice I	22,1	40,0
4. lakařská pryskyřice II	27,0	46,2
5. universální pryskyřice I	19,4	26,1
6. universální pryskyřice II	31,0	45,0
7. chemicky odolná pryskyřice	20,5	38,9

Z hodnocení lakařských vlastností a vlastností nutných pro úspěšné zpracování pryskyřic na prepregy apod. vyplynulo, že vyšší hodnota hydroxylového čísla než čísla kyselosti, jak je tomu např. u typů 2), 3), 4) a 5) má za následek zhoršení jejich aplikačních,

resp. zpracovatelských vlastností.

Pryskyřice s lepšími vlastnostmi než mají typy připravované doposud známými postupy jsou předmětem předloženého vynálezu. Jsou to nenasyčené polyesterové pryskyřice inverzního typu na bázi roztoků produktů polykondenzace nasycených a nenasyčených dikarbexylových kyselin či jejich anhydridů, polyolů a případně monofunkčních sloučenin v reaktivních monomerech. Tyto pryskyřice jsou charakterizovány způsobem přípravy, který je podstatou vynálezu a který spočívá v tom, že reakční směs o celkovém poměru karboxylových a hydroxylových ekvivalentů 1 : 0,9 až 1 : 1,1, sestávající z kyseliny maleinové, kyseliny o-ftalové či m-ftalové nebo jejich anhydridů a případně kyseliny adipové, dále z ethylenglykolu a/nebo propylenglykolu a/nebo jejich homologů s počtem glykolových jednotek 2 až 3 a případně kondenzace schopných monofunkčních sloučenin, se udržuje při teplotě 100 až 230 °C, při atmosférickém nebo sníženém tlaku 0,002 až 0,02 mPa a v přítomnosti azeotropního rozpouštědla a/nebo inertního plynu v průběhu střední a/nebo závěrečné fáze polykondenzace. Páry vedlejších reakčních produktů, zejména vody, se přitom vedou spolu se strhávanými parami těkavých reakčních složek a případně i azeotropního rozpouštědla do kolony, kde se uvádí do styku s protiproudě stékající kapalinou, tvořenou buď organickou a/nebo vodnou složkou destilátu nebo ochlazenou reakční směsí nebo roztokem reakční směsi v organické složce destilátu. Odtud se zkondenzované páry reakčních složek a případně i část organické složky destilátu vracejí do reakční směsi a páry vedlejších reakčních produktů s částí par organické složky destilátu se odvádějí ke kondenzaci v odděleném prostoru. Po poklesu čísla kyselosti produktu pod 60 mg KOH/g se polyesterifikace ukončí a získaný polyester se naředí reaktivním monomerem, s výhodou styrenem, na 45 až 80 % roztok za případného přídavku iniciátoru polymerace.

K přípravě polyesterových pryskyřic podle předloženého vynálezu lze použít výše uvedené kyselé složky, a to tak, že mohou být přidány do navážky ihned zpočátku, nebo mohou být do navážky během přípravy v jejím počátečním stadiu doplněny. Ukazuje se, že i z relativně úzkého sortimentu uvedených nasycených i nenasyčených kyselin lze uvedeným postupem připravit širokou paletu technicky důležitých pryskyřic s nejvyššími kvalitativními parametry vhodnou volbou jejich molárních poměrů. I pro základní nenasyčené pryskyřice vysokých parametrů se vystačí s omezeným počtem glykolů, přičemž pod počtem glykolových jednotek se rozumí např. to, že 1,2-ethandiol sestává z jedné glykolové jednotky, diethylenglykol ze dvou 1,2-ethandiolových jednotek spojených jednou éterickou vazbou, a triethylenglykol ze tří 1,2 ethandiolových jednotek, spojených dvěma éterickými vazbami. Pod kondenzace schopnou monofunkční sloučeninou rozumíme např. cyklohexanol, 2-ethylhexanol, kys. benzoovou apod.

Nepatrné ztráty glykolických složek a tím možnost volit poměr kyselých a glykolických složek v rozmezí 1 : 0,9 až 1 : 1,1 je dána způsobem polyesterifikace, resp. omezením ztrát reakčních složek na minimum. Poměru kyselých a glykolických složek byla v dřívější době věnována jen omezená pozornost. Předností předloženého vynálezu je právě zdůraznění vlivu tohoto faktoru na kvalitativní parametry nenasyčených polyesterů.

Způsob dělení par vedlejších reakčních složek je velmi významný a varianty, předlože-

né v tomto vynálezu, představují velmi efektivní způsob tohoto dělení. Počítá se zde s použitím jak organického, tak vodného podílu zkondenzovaných složek pro refluxaci v koloně, dále s použitím inertního plynu jako transportního media pro urychlení pozdější fáze esterifikace, především při číslu kyselosti reakční směsi pod 100 mg KOH/g. Možností jak snížit podíl nezreagovaných složek v parách vody je propírání těchto par ochlazenou reakční směsí, čímž se docílí snížení obsahu glykolů v odpadní vodě díky tomu, že se glykol přednostně rozpouští v reakční směsi chladnější, než je polyesterifikační teplota v reaktoru. V pozdější fázi reakce (např. pod číslem kyselosti reakční směsi 100 mg KOH/g) je vhodnější použít roztoku esterifikační směsi v azeotropickém činidle, teplém max. 120 °C. Do této směsi se absorbuje glykol, zatímco vodní pára s částí rozpouštědla z roztoku odchází jako azeotropický systém, a to mimo kolonu do odděleného prostoru, představovaného trubkovým chladičem nebo sprchovou kolonou. Zde po kondenzaci se rozdělí na organický (lehčí) a vodný (těžší) podíl, přičemž organický podíl může být vrácen buď všechen anebo zčásti do kolony nebo do reaktoru, zatímco vodný podíl je zčásti nebo úplně vypouštěn do odpadu.

Po větší část polyesterifikační reakce se pracuje za atmosférických podmínek, čímž rozumíme, že např. nad hladinu reakční směsi se uvádí jen inertní plyn, který odchází po průchodu kolonou a odděleným prostorem do atmosféry, a to buď přímo nebo po desodorizaci, zatímco v konečné fázi se z reakční směsi odstraňují při absolutním tlaku v reaktoru 0,002 až 0,02 mPa těkavé podíly, čímž se docílí ještě dalšího zvýšení kondenzačního stupně pryskyřice.

Konkrétní provedení předloženého vynálezu vyplývají z následujících příkladů, kterými však není rozsah nijak omezen.

#### Příklad 1

Do čistého reaktoru se předloží 42,1 kg (1,105 kg ekvivalentu) 1,2-propandiolu a za míchání se přidá 23,3 kg (0,315 kg ekvivalentu) ftalanhydridu a 35,4 kg (0,722 kg ekvivalentu) maleinanhydridu. Ekvivalentový poměr dikarboxylových kyselin k 1,2-propandiolu je 1 : 1,065. Reakční směs se vyhřeje na 190 °C za stálého přívodu dusíku nad hladinu. Během jedné hodiny od dosažení této teploty dojde k oddestilování cca 4,1 kg esterifikační vody. Potom se do reakční směsi přidá 3 kg xylenu jakožto azeotropického činidla. Další polyesterifikace se provádí tak, že se páry těkavých podílů z reaktoru vedou do vertikální plněné kolony, která je zkrápěna xylenem jakožto organickou složkou destilátu tak, aby teplota v hlavě kolony nepřestoupila 105 °C. Při dosažení čísla kyselosti 80 až 85 mg KOH/g se navíc do reakční směsi začne u dna reaktoru pomocí distributoru uvádět dusík s obsahem 0,2 obj. % kyslíku v množství 0,4 m<sup>3</sup>/h. Atmosférická polyesterifikace se ukončí při dosažení čísla kyselosti reakční směsi 52 mg KOH/g, kdy se zastaví přívod dusíku do reaktoru i vrácení refluxu do kolony a reakční prostor se přes kolonu a oddělený prostor (trubkový chladič) napojí na vodokružnou vývěvu, která vytvoří v reakčním prostoru absolutní tlak 0,01 mPa. V této fázi se oddestilují zbytky esterifikační vody a hlavní podíl xylenu obsažený v reakční směsi a polyesterifikace se ukončí při dosažení čísla kyselosti 38 mg KOH/g. Vakuum se nyní zruší, reakční směs se ochladí na 150 °C a přidá se k ní 12 g hydrochinonu, který se v ní za míchání rozpustí. Po dalším jejím ochlazení na 110 °C se k ní přidá 42,5

kg styrenu. Získá se tím nenasyčená polyesterová pryskyřice s viskozitou 1450 mPa.s (měřeno při 25 °C), o sušině cca 68 %, s číslem kyselosti 25,8 mg KOH/g a číslem hydroxylovým 23,1 mg KOH/g. Pryskyřice je vhodná pro přípravu laků na nábytek, vykazuje totiž výbornou adhezi k dřevěným podkladům a výbornou leštitelnost. Pryskyřice splňuje dále všechny požadavky kladené na její zpracování do formy vysoce kvalitních prepregů.

#### Příklad 2

Do čistého reaktoru se předloží 168,2 kg (4,41 kg ekvivalentu) 1,2-propandiolu a 214,1 kg (4,032 kg ekvivalentu) diethylenglykolu. Za míchání se přidá 208 kg (4,24 kg ekvivalentu) maleinanhydridu a 352 kg (4,23 kg ekvivalentu) kyseliny isoftalové. Reakční směs se za přívodu kysličníku uhličitého nad hladinu v množství 3 m<sup>3</sup>/h zahřeje na 150 °C, kdy probíhá esterifikace. Do hlavy kolony se začne dávkovat cca 50% roztok reakční směsi v xylenu teplý cca 100 °C, který je připravován v přidavném směšovací zařízení. Dávkuje se 25 až 30 kg tohoto roztoku za hodinu, přičemž se udržuje v hlavě kolony teplota 95 až 100 °C. Koncentrovaný roztok reakční směsi, obohacený výrazně 1,2-propandiolem, se odvádí ze spodní části kolony zpět do reaktoru. Páry prošlé kolonou se po kondenzaci v trubkovém chladiči rozdělí v děliči na organickou složku, která se zčásti vrací do reaktoru a zčásti směšuje s reakční směsí a vrací zpět do kolony, a na vodnou složku, která odchází do kanalizace. Reakční teplota se postupně zvýší na 210 °C. Polyesterifikace se sleduje pomocí čísla kyselosti. Při dosažení hodnoty 70 mg KOH/g se zastaví dávkování do refluxu do kolony a pod hladinu reakční směsi se začne uvádět dusík v množství 6 m<sup>3</sup>/h. Při dosažení čísla kyselosti 40 mg KOH/g se přeruší uvádění dusíku. Reakční směs se nyní ochladí na 190 °C a při absolutním tlaku v reaktoru 0,02 mPa se během jedné hodiny oddestilují zbytky esterifikační vody a xylenu. Po zrušení vakua se reakční směs ochladí na 145 °C a přidá se k ní 180 g hydrochinonu. Po zhomogenizování polyesteru s hydrochinonem se polyester ochladí na 100 °C a při této teplotě se k němu přidá 486 kg styrenu. Získá se tím nenasyčená polyesterová pryskyřice o obsahu 63 hmot. % sušiny, která má viskozitu cca 780 mPa.s při 25 °C, číslo kyselosti 25,6 mg KOH/g a číslo hydroxylové 10,4 mg KOH/g. Pryskyřice je velmi vhodná pro přípravu chemicky odolných prepregů.

#### P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Nenasycené polyesterové pryskyřice inverzního typu na bázi roztoků produktů polykondenzace nasycených a nenasyčených dikarboxylových kyselin či jejich anhydridů, polyolů a případně monofunkčních sloučenin v reaktivních monomerech, připravitelné tak, že reakční směs o celkovém poměru karboxylových a hydroxylových ekvivalentů 1 : 0,9 až 1 : 1,1, sestávající z kyseliny maleinové, kyseliny o-ftalové či m-ftalové nebo jejich anhydridů a případně kyseliny adipové, dále z ethylenglykolu a/nebopropylenglykolu a/nebo jejich homologů s počtem glykolových jednotek 2 až 3 a případně kondenzace schopných monofunkčních sloučenin, se udržuje při teplotě 100 až 230 °C, při atmosférickém nebo sníženém tlaku 0,002 až 0,02 mPa a v přítomnosti azeotropního rozpouštědla a/nebo inertního plynu v průběhu střední a/nebo závěrečné fáze polykondenzace, přičemž páry vedlejších reakčních produktů, zejména vody, se vedou spolu se strhávanými parami těkavých reakčních složek a pří-

padně i azeotropního rozpouštědla do kolony, kde se uvádí do styku s protiproudě stékající kapalinou, tvořenou buď organickou a/nebo vodnou složkou destilátu nebo ochlazenou reakční směsí nebo roztokem reakční směsi v organické složce destilátu, odkud se zkondenzované páry reakčních složek a případně i část organické složky destilátu vracejí do reakční směsi a páry vedlejších reakčních produktů s částí par organické složky destilátu se odvádějí ke kondenzaci v odděleném prostoru, načež se po poklesu čísla kyselosti produktu pod 60 mg KOH/g polyesterifikace ukončí a získaný polyester se nařadí reaktivním monomerem, s výhodou styrenem, na 45 až 80% roztok za případného přídavku inhibitoru polymerace.