



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 201 839

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 25 10 78
(21) PV 6920-78

(51) Int. Cl.³ C 08 G 63/16
// C 08 G 63/28

(40) Zverejnené 31 03 80
(45) Vydané 24 02 83

(75)
Autor vynálezu

PAVLAČKA EDUARD ing. CSc.,
HASPRA JOZEF ing.,
KORDÍK JOZEF, PRIEVIDZA

ŠTEPITA MATEJ ing. CSc., OSTRAVA a
ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc., PRIEVIDZA

(54) **Spôsob výroby modifikovanej nenasýtenej polyesterovej živice**

Vynález sa týka spôsobu výroby modifikovanej nenasýtenej polyesterovej živice, resp. jej kopolymérov, s reaktívnym rozpúšťadlom, pri ktorom sa využíva odpad z iného procesu ako východisková surovina bez negatívneho vplyvu na vlastnosti finálnej živice a naopak s výhodným dopadom z hľadiska ekonomiky, ako aj ekológie.

Polyester sa pripravuje z dikarboxylových kyselín a/alebo ich anhydridov, di- a/alebo polyolov a z destilačných zbytkov z regenerácie etylénglykolu z výroby polyetylénglykoltereftalátu, pričom množstvo použitých destilačných zbytkov je v rozmedzí 10 až 80 % hmot., počítané na použité kyseliny a/alebo ich anhydridy a polyesterifikácia sa uskutočňuje v prvom stupni pri teplote 90 až 120 °C a v ďalšom stupni pri teplote 190 až 220 °C.

Predmetom vynálezu je spôsob výroby modifikovanej nenasytenej polyesterovej živice, resp. jej kopolymérov, s reaktívnym rozpúšťadlom, pri ktorom sa využíva odpad z iného procesu ako východisková surovina bez negatívneho vplyvu na vlastnosti finálnej živice a naopak s výhodným dopadom z hľadiska ekonomiky, ako aj ekológie.

Nenasýtené polyesterové živice sa vyrábajú z di- alebo polyolov polyesterifikačnou reakciou s dikarboxylovými kyselinami alebo ich anhydridmi, pričom ako východiskové suroviny sa používajú jednotlivé vyrábané látky. Voľbou látok a ich kvantitatívnym zastúpením sa v širokých medziach ovplyvňujú vlastnosti finálneho produktu. Použitie zmesi z iných priemyselných odvetví, kde dochádza k zmenám v kvantitatívnom zložení, sa z hľadiska priemyselného využitia javilo neatraktívnym, lebo sa nedarilo zabezpečovať trvalú reprodukovateľnosť a konštantné vlastnosti finálneho produktu.

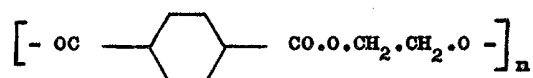
Podľa tohoto vynálezu sa vyrába modifikovaná nenasytená polyesterová živica alebo jej kopolyméry najmä s reaktívnymi rozpúšťadlami polyesterifikáciou di- a/alebo polyolov s dikarboxylovými kyselinami a/alebo ich anhydridmi pri zvýšenej teplote, pričom v priebehu polyesterifikačných reakcií vznikajúca voda sa odvádza s výhodou vo forme azeotropickej zmesi so xylénom a k reakčnému produktu po čiastočnom ochladení sa pridávajú pomocné látky ako stabilizátory, parafín, rozpúšťadlá tak, že polyester sa pripravuje z dikarboxylových kyselín a/alebo ich anhydridov, di- a/alebo polyolov a z destilačných zbytkov z regenerácie etylénglykolu z výroby polyetylénglykoltereftalátu, pričom množstvo použitých destilačných zbytkov je v rozmedzí 10 až 80 % hmot. počítané na použité kyseliny a/alebo ich anhydridy a polyesterifikácia sa uskutočňuje v prvom stupni pri teplote 90 až 120 °C a v ďalšom stupni pri teplote 190 až 220 °C.

Výhodou postupu podľa vynálezu je predovšetkým to, že doterajší odpad, ktorý sa z hľadiska ekologického ťažko likvidoval, použije sa ako cenná východisková surovina, pričom v procese výroby sa okrem organickej zložky efektívne využije aj anorganická zložka, ktorá prakticky predstavuje polyesterifikačný katalyzátor. Ďalšia výhoda je v tom, že napriek premenlivosti v zložení odpadu sa technologicke jednoduchým postupom získava finálny produkt s vlastnosťami v rozmedzí prijateľnej tolerancie.

Východiskovými surovinami sú dikarboxylové kyseliny a/alebo ich anhydridy a to v rozsahu ako ich pozná prax a uvádza literatúra. Z nenasytených α , β - dikarboxylových kyselín je najvhodnejšia kyselina fumarová, alebo maleinová, resp. jej anhydrid, z nasýtených kyselín a aromatických dikarboxylových kyselín s dvojitými väzbami izolovanými kyselina izoftalová a anhydrid kyseliny ftalovej. Ďalšou východiskovou surovinou sú di- a polyoly, pričom najčastejšie sa používajú dioly s 2 až 6 atómami uhlíka v molekule. Ich výpočet je dostatočne známy z literatúry a praxe. Za najvhodnejší diol možno považovať propylénglykol (propándiol - 1,2).

Podľa vynálezu sa ako ďalšia východisková surovina používajú destilačné zbytky z regenerácie etylénglykolu, ktoré vznikajú pri výrobe polyetylénglykoltereftalátu obecného

vzorec



vychádzajúcej z dimetyltereftalátu a etylénglykolu, ktoré predstavujú z celkového množstva odpadov asi 40 %.

Destilačné zbytky z regenerácie etylénglykolu sú pri teplote miestnosti pastovitej konzistencie a ich zloženie je obvykle nasledovné:

etylénglykol	31,5 % hmot.
dietylénglykol	17,0 % hmot.
bis(hydroxyetyl)tereftalát	24,0 % hmot.
oligoméry bis(hydroxyetyl)tereftalátu do	21,0 % hmot.
GeO ₂ , MgO, MnO, ZnO, resp. TiO ₂	1,0 % hmot.
monohydroxyetyltereftalát do	5,5 % hmot.

Ich kolísavé zloženie je zapríčinené jednak tým, že destilácia sa vedie na rôznyi obsah etylénglykolu (OH číslo približne v rozsahu 15 až 30), jednak sedimentáciou častíc s vyššou hmotnosťou, najmä oligomérov pri vypúšťaní destilačných zbytkov do nádobníkov, prípadne priamo do prepravných obalov.

Obzvlášť výhodné je spracovanie týchto destilačných zbytkov esterifikáciou resp. polykondenzáciou po ich predohádzajúcej úprave na približne konštantný obsah hydroxylových skupín vhodný z hľadiska obsahu kyselín, resp. ich anhydridov pre formuláciu esterifikačnej, resp. polykondenzačnej reakčnej zmesi. Úprava sa môže previesť buď oddestilovaním alebo pridaním etylénglykolu, resp. iného glykolu tak, aby obsah hydroxylových skupín výslednej zmesi bol 24 až 26 %.

Molárne množstvá kyselín teoreticky odpovedajú pri polyesterifikácii molárnym množstvám použitých glykolov, z praktického hľadiska je však výhodný malý prebytok glykolov počítané na celkové množstvo použitých dikarboxylových kyselín. Prebytok diolov sa môže eliminovať v priebehu alebo na konci polyesterifikačnej reakcie.

Molárne množstvá jednotlivých dikarboxylových kyselín a bis(hydroxyetyl)tereftalátu môžu byť rozdielne podľa toho, aké vlastnosti sa očakávajú od výslednej živice. Napríklad nízky podiel kyseliny fumarovej má za následok zvýšenie flexibility, zníženie zmráztenia živice a množstva tepla uvoľneného pri vytvrdzovaní.

Na prípravu takto modifikovanej živice nie je potrebné žiadne špeciálne zariadenie, pretože príprava sa prevádza štandardným spôsobom na zariadení, obvyklom pre tento typ reakcií. Výhodné je pracovať v inertnej atmosfére kyslíčnika uhlíčitého alebo dusíka, pretože esterifikácia za prítomnosti vzduchu má vo všeobecnosti za následok tvorbu zafarbených, viskóznejších a menej stabilných produktov. Reakčná teplota v priebehu polyesterifikačnej reakcie postupne stúpa až do 230 °C, v optimálnom prípade do 200 °C, pričom sa kontinuálne oddestilováva reakčná voda uvoľnená pri polyesterifikácii, a to buď jednoduchou alebo azeotropickou destiláciou.

Priebeh esterifikácie sa môže sledovať podľa množstva vody uvoľnenej pri polyesterifikácii, resp. analytickým stanovením čísla kyslosti reakčnej zmesi. Reakcia je obvykle ukončená vtedy, ak číslo kyslosti reakčnej zmesi má hodnotu 40. Pripravená nenasýtená polyesterová živica môže sa potom rozpustiť v reaktívnom etylenicky nenasýtenom rozpúšťadle, s výhodou v styréne, a to v množstve 20 až 50 % hmot. počítané na množstvo prítomného polyesteru.

Vytvrdenie sa vykoná polymerizačnými katalyzátormi všeobecne používanými pri vytvrdzovaní nenasýtených polyesterových živíc. Pri vytvrdzovaní za studena je vhodný napríklad katalytický systém pozostávajúci z cyklohexanónperoxidu alebo metyletylketónperoxidu a kovového urýchlňovača, prípadne dibenzoylperoxidu a terc. amínu.

Príklad 1

Násada pozostávajúca zo:

147 g maleinanhydridu

222 g ftalanhydridu

121,6 g monopropylénglykolu

220,2 g destilačných zbytkov s obsahom 24 až 26 % OH - skupín

sa nadávkuje do esterifikačnej aparatury. V priebehu 1 hodiny sa násada roztopí a výhreje na 110 °C. Teplota 110 °C sa udržiava 30 min. Potom sa teplota behom 4 až 5 h zvýši na 210 °C. Pri tejto teplote sa v esterifikácii pokračuje až do čísla kyslosti = 38 až 42 mg KOH/g. Polyester sa ochladí na 175 °C, pridá sa 3,125 g hydrochinónu a 0,35 g parafínu. Po ďalšom ochladení na 100 °C sa pridá 386 g styrénu a živica sa ochladí na izbovú teplotu.

Príklad 2

Násada pozostávajúca zo:

220,5 g maleinanhydridu

333 g ftalanhydridu

159 g dietylénglykolu

330 g destilačných zbytkov s obsahom 24 až 26 % OH - skupín

sa nadávkuje do esterifikačnej aparatury. Behom 1 hodiny sa dosiahne teplota 110 °C, ktorá sa udržiava 30 min. Potom sa behom 4 až 5 h teplota zvýši na 210 °C. Pri tejto teplote sa esterifikuje do čísla kyslosti = 38 až 42 mg KOH/g. Polyester sa ochladí na 175 °C, pridá sa 0,188 g hydrochinónu a 0,53 g parafínu. Po ďalšom ochladení na 100 °C sa pridá 600 g styrénu a živica sa ochladí na izbovú teplotu.

Príklad 3

Násada pozostávajúca zo:

147 g maleinanhydridu

222,2 g ftalanhydridu

190 g dietylenglykolu

248 g destilačných zbytkov s obsahom 24 až 26 % OH - skupín

sa nadávkuje do esterifikačnej aparatury. Behom 1 hodiny sa dosiahne teplota 110 °C, ktorá sa udržiava 30 min. Potom sa postupne behom 4 až 5 h zvýši teplota na 210 °C. Pri tejto teplote sa esterifikuje až do čísla kyslosti 30 ± 2. Polyester sa ochladí na 175 °C, pridá sa 0,15 g hydrochinónu a 0,4 g parafínu. Riedenie styénom sa prevedie po ďalšom ochladení na 100 °C, pričom sa pridá 350 kg styénu. Potom sa živica ochladí na izbovú teplotu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby modifikovanej nenasýtenej polyesterovej živice alebo jej kopolymérov najmä s reaktívnymi rozpúšťadlami polyesterifikáciou di- a/alebo polyolov dikarboxylovými kyselinami a/alebo ich anhydridmi pri zvýšenej teplote, pričom v priebehu polyesterifikačných reakcií vznikajúca voda sa odvádza s výhodou vo forme azeotropickej zmesi so xylenom a k reakčnému produktu po čiastočnom ochladení sa pridávajú pomocné látky ako stabilizátory, parafín, rozpúšťadlá, vyznačujúci sa tým, že polyester sa pripravuje z dikarboxylových kyselín a/alebo ich anhydridov, di- a/alebo polyolov a z destilačných zbytkov z regenerácie etylenglykolu z výroby polyetylenglykoltereftalátu, pričom množstvo použitých destilačných zbytkov je v rozmedzí 10 až 80 % hmot. počítané na použité kyseliny a/alebo ich anhydridy a polyesterifikácia sa uskutočňuje v prvom stupni pri teplote 90 až 120 °C a v ďalšom stupni pri teplote 190 až 220 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že destilačné zbytky z regenerácie etylenglykolu z výroby polyetylenglykoltereftalátu sa pred polyesterifikáciou upravujú pridaním aspoň jedného diolu s 2 až 6 atómami uhlíka na hodnotu odpovedajúcu celkovému obsahu hydroxylových skupín v rozmedzí 20 až 30 %, s výhodou 24 až 26 %, pričom odchylka od predom stanovenej hodnoty je maximálne ± 1 %.