



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 959

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 05 83
(21) (PV 3836-83)

(51) Int. Cl.¹ C 09 D 3/64

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu

KRÁTKÝ BOHUMIL ing.,
HÁJEK KAREL ing., PARDUBICE,
VAŠÍČEK ZDENĚK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ,
KAŠPAR FRANTIŠEK ing. CSc.,

DUFKA OLDŘICH ing.,
LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., PARDUBICE,
SURAN PAVOL ing., TRNAVA,
DROBNÝ FRANTIŠEK ing., SMOLENICE

(54) Alkydové pryskyřice a způsob jejich přípravy

Alkydové pryskyřice jsou na bázi acyklických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami a karboxylových acyklických a cyklických kyselin nebo substitučních a funkčních derivátů těchto komponent. Z celkového obsahu esterově vázaných karboxylových kyselin tvoří 25 až 65 % hmot. acyklické monokarboxylové kyseliny, 30 až 50 % hmot. polymerní karboxylové kyseliny a případně až 35 % hmot. jednosytných nebo dvojsytných aromatických a/nebo acyklických kyselin. Tyto pryskyřice se připravují esterifikací monokarboxylových acyklických kyselin polymerních karboxylových kyselin a případně jednosytných nebo dvojsytných aromatických a/nebo acyklických kyselin s dvojmocnými až šestimocnými alkoholy při zachování poměru alkoholických a karboxylových složek $R = 1,20$ až $1,50$ ve dvou stupních. V prvním stupni probíhá esterifikace s polymerními karboxylovými kyselinami při teplotě 140 až 240°C do konverze nad 90 % a ve druhém stupni esterifikují zbylé karboxylové složky při teplotě 200 až 250°C do dosažení čísla kyselosti pod 10 mg KOH/g .

Vynález se týká alkydových pryskyřic na bázi acyklických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami a karboxylových acyklických a cyklických kyselin nebo substitučních a funkčních derivátů těchto komponent. Tyto alkydové pryskyřice se používají při formulaci nátěrových hmot zasychajících oxipolymeračním mechanismem.

Mezi moderními syntetickými lakařskými pojivy, například na bázi polyesterových, polyuretanových, polyimidových, polyepoxidových a polyakrylových pryskyřic, si stále udržují první místo pryskyřice alkydové. Je tomu tak zejména proto, že jejich výchozí suroviny jsou dostupné a relativně levné. Samotná výroba pryskyřic není složitá a pryskyřice se snadno zpracovávají na nátěrové hmoty. Alkydy se připravují reakcí polyalkoholů s přírodními oleji nebo jejich monokarboxylovými kyselinami a s polykarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy (J. Mleziva a kolektiv: Polyestery, jejich výroba a zpracování, 2. vydání, SNTL Praha 1978).

Alkydové pryskyřice se dobře pigmentují, mají výborné filmotvorné vlastnosti a jsou schopny zesíťování zasycháním na vzduchu nebo vypalováním. Nátěrové hmoty na jejich bázi však mají také některé nevýhodné vlastnosti, jako je pomalé zasychání filmů, jejich měkkost, lepivost, tendence ke žloutnutí, nízká odolnost vůči vodě, alkáliím a kyselinám. K odstranění těchto nedostatků se běžné typy alkydových pryskyřic chemicky nebo fyzikálně modifikují. K chemickým modifikacím patří především reakce alkydů s nenasycenými sloučeninami, zejména ma-

leinizace (australský patent č. 407 538, NSR pat. č. 2 441 935), cyklopentadienizace (belgický patent č. 832 962, NSR patent č. 1 520 174), silikonizace (SSSR AO č. 394 406, USA patent č. 3 948 827) a uretanizace (NSR patent č. 1 644 750 a 1 644 801). Z chemických modifikací jsou zvláště významné styrenace (francouzský patent č. 1 518 562, britský patent č. 1 376 194 aj.), v posledním období i akrylace (USA pat. 3 374 194 a britský patent č. 957 367). Je však obtížné připravit homogenní a dlouhodobě stabilní alkydy s těmito vlastnostmi, stejně jako alkydy pro nátěrové hmoty s dlouhodobou odolností povětrnosti.

Fyzikální modifikace zahrnují směsi alkydových pryskyřic s reaktivními i nereaktivními makromolekulárními látkami, například s pryskyřicemi močovinoformaldehydovými, melaminformaldehydovými (belgický patent č. 874 241, francouzský patent č. 2 192 155, NSR patent č. 2 710 994), fenolformaldehydovými (belgický patent č. 833 822, evropský patent č. 2 488) a přírodními (ČSSR AO č. 155 002, japonský patent č. 74 102 407), dále vinylovými polymery (NSR patent č. 1 770 299, USA patent č. 3 468 826) a elastomery (australský patent č. 293 252 a 425 563). Nátěrové hmoty na bázi těchto modifikovaných alkydových pryskyřic pak obvykle rychleji zasychají, vytvrzené nátěry jsou tvrdé, lesklé a odolné chemikáliím.

Uvedené nedostatky řeší tento vynález popisující alkydové pryskyřice na bázi reakčních produktů acyklických polyalkoholů obsahujících 2 až 6 hydroxylových skupin s karboxylovými acyklickými a cyklickými kyselinami nebo substitučními či funkčními deriváty těchto kyselin. Podstata vynálezu spočívá v tom, že z celkového obsahu esterově vázaných karboxylových kyselin tvoří 25 až 65 % hmot. acyklické monokarboxylové kyseliny s jodovým číslem 90 až 200 g J_2 /100 g, 30 až 50 % hmot. polymerní karboxylové kyseliny získané radikálovou polymerací styrenu, kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a esterů těchto kyselin s alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 8 v molárním poměru 1 : 0,01 až 0,385 : 0,08 až 0,90. Dále mů-

že být přítomno až 35 % hmot. jedno- až trojsoytné aromatické a/nebo acyklické kyseliny s počtem uhlíkových atomů 6 až 10. Podstata způsobu těchto alkydových pryskyřic spočívá v tom, že esterifikace monokarboxylových acyklických kyselin s jodovým číslem 90 až 200 g J_2 /100 g, polymerních karboxylových kyselin získaných radikálovou polymerací styrenu, kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a esterů těchto kyselin s alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 8 v molárních poměrech 1 : 0,01 až 0,385 : 0,08 až 0,90 a případně též jednosytných nebo dvojsytných aromatických a/nebo acyklických kyselin s počtem uhlíkových atomů 6 až 10 s dvoj- až šestimocnými alkoholy při zachování poměru alkoholických a karboxylových složek $R = 1,20$ až $1,50$ probíhá ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni probíhá esterifikace s polymerními karboxylovými kyselinami při teplotě 140 až 240 °C do konverze nad 90 %, načež ve druhém stupni se esterifikují zbylé karboxylové složky při teplotě 200 až 250 °C do dosažení čísla kyselosti pod 10 mg KOH/g.

Výroba alkydových pryskyřic podle tohoto vynálezu zahrnuje obecně známé postupy přípravy alkydů, a to jednak na bázi přírodních olejů, jednak při použití acyklických karboxylových kyselin izolovaných z těchto přírodních olejů. Spočívá ve víceetapové esterifikaci kyselinových složek, a to tak, že vždy v prvním stupni se při teplotě v rozmezí 140 až 240 °C vede esterifikace polymerních karboxylových kyselin acyklickými polyalkoholy nebo parciálními hydroxyestery, které vznikají katalyzovanou alkoholýzou přírodních olejů acyklickými polyalkoholy. Esterifikace polymerních karboxylových kyselin se vede do konverze 90 až 100 %. Ve druhém esterifikačním stupni se esterifikují zbylé kyselinové složky při teplotě v rozmezí 200 až 250 °C do požadovaného čísla kyselosti.

Takto připravené alkydové pryskyřice se ve srovnání s běžnými i modifikovanými alkydy vyznačují zajímavými parametry. Tak např. vykazují výrazně zkrácenou dobu zasychání ve všech hodnocených stádiích, mají zlepšenou odolnost vůči po-

větrnostním vlivům, snížené žloutnutí a výborné mechanické vlastnosti. Vzhledem ke značně sníženému obsahu acyklických monokarboxylových kyselin, oproti jiným srovnatelným typům alkydů, kterého je dosaženo použitím polymerních karboxylových kyselin připravených z domácích surovin, je zřejmá značná ekonomická výhoda takto připravených alkydů.

Alkydové pryskyřice připravené podle tohoto vynálezu jsou reakčními produkty polyalkoholů s acyklickými a polymerními karboxylovými kyselinami a případně mono- či dikarboxylovými aromatickými (cyklickými) kyselinami.

Alkoholickou složkou alkydové pryskyřice podle předloženého vynálezu jsou vícemocné acyklické alkoholy obsahující 2 až 6 hydroxylových skupin. Jedná se o glykoly (např. ethylenglykol, propylenglykol, butylenglykol, neopentylglykol, diethylenglykol, dipropylenglykol a vyšší polyethylenglykoly, alicyklické dioly jako např. 1,2- a 1,4-cyklohexandiol, 1,4-bis(hydroxymethyl)cyklohexan, dále hydrogenované nebo alkylenoxidované bisfenoly jako 2,2-bis(4-hydroxycyklohexyl)-propan, 2,2-bis(4-hydroxyethoxyfenyl)propan, 2,2-bis(4-hydroxypropoxyfenyl)propan; z trojmocných alkoholů jde zejména o glycerol, 1,1,1-trimethylolethan, 1,1,1-trimethylolpropan, 2,3,4-pentantriol, 1,2,3-trihydroxybutan, 1,2,6-hexantriol, tris(2-hydroxyethyl)izokyanurát; ze skupiny čtyř- až šestimocných polyalkoholů jsou vhodné pentaerythritol, dipentaerythritol, arabitol, sorbitol, xylitol, mannitol. Uvedené alkoholy se používají jednotlivě nebo s výhodou ve vzájemných směsích.

Kyselinové složky, podílející se na přípravě alkydů podle předloženého vynálezu, přísluší svým charakterem do několika skupin. Předně to jsou acyklické monokarboxylové kyseliny s rovným řetězcem, obsahující 4 až 22 uhlíkových atomů, které se vyskytují ve směsích různého složení v rostlinných olejích v podobě triglyceridů. Z rostlinných olejů to jsou: olej lněný, sojový, dehydratovaný ricinový, řepkový, sluneč-

nicový, bavlníkový, světlicový, oiticikový a některé další oleje, jejichž jodové číslo se pohybuje v rozmezí 90 až 200 g J₂/100 g. Při výrobě alkydů lze použít jednak uvedené oleje, jednak acyklické kyseliny izolované z uvedených olejů.

Do druhé skupiny kyselinových složek patří polymerní karboxylové kyseliny, které jsou produkty polymerace styrenu, kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a esterů těchto kyselin a acyklických alkoholů, obsahujících 2 až 8 uhlíkových atomů. Tyto složky v uvedeném pořadí jsou v polymerních karboxylových kyselinách zastoupeny v molárním poměru 1 : 0,01 až 0,385 : 0,08 až 0,90. Radikálová kopolymerace uvedených monomerů je iniciována přísadkou vhodných sloučenin nejčastěji ze skupiny organických peroxidů. Připravené polymerní karboxylové kyseliny se vyznačují molekulovou hmotností v rozmezí 1 000 až 10 000 a číslem kyselosti 10 až 55 mg KOH/g.

Třetí kyselinovou složkou jsou aromatické a acyklické monokarboxylové nebo dikarboxylové kyseliny či jejich funkční deriváty zejména anhydridy, jako např. kyselina benzoová, kyselina p-toluylová, kyselina p-tercetylbenzoová, anhydrid kyseliny ftalové, kyselina isoftalová, kyselina adipová.

Alkydové pryskyřice podle uvedeného vynálezu lze připravovat podle všech variant uváděných v souvislosti s předmětem vynálezu. Lze vycházet z acyklických monokarboxylových kyselin nebo z jejich triglyceridů, to je především z rostlinných olejů a pracovat víceetapovým způsobem. V tom případě se rostlinný olej alkoholyzuje vhodným polyalkoholem nebo směsí polyalkoholů (při teplotě 200 až 260 °C) za katalýzy oxidů nebo uhličitánů. Vzniklými hydroxyestery acyklických monokarboxylových kyselin se esterifikuje polymerní karboxylová kyselina s výhodou v přítomnosti organického rozpouštědla při teplotě 200 až 260 °C. V dalším stupni se vzniklý produkt dále esterifikuje přísadkou aromatické mono- či dikarboxylové, nebo acyklické dikarboxylové kyseliny. Tak se získají homogenní produkty dobře rozpustné ve směsi lakového benzínu a aromatické-

ho uhlovodíku. V některých případech je výhodné regulovat viskozitu doplněním směsi rozpouštědel kyslíkatými organickými rozpouštědly, zejména alkoholy, ketony a estery.

Průběh přípravy alkydu se sleduje stanovením čísla kyselosti reakční směsi, případně v kombinaci s měřením množství vydestilovaných těkavých složek. V konečných fázích přípravy je sledování doplněno měřením viskozity roztoku alkydu.

Poměr mezi alkoholickými a karboxylovými složkami označený jako R vyjadřuje poměr ekvivalentů alkoholů a ekvivalentu karboxylových kyselin v počáteční násadě ($R = \frac{e_B}{e_A}$; např. 1 mol pentaerythritolu odpovídá 4 ekvivalentům alkoholu a 1 mol ftalanhydridu 2 karboxylovým ekvivalentům).

Konverzí esterifikace se rozumí podíl zreagovaných karboxylových sloučenin (ekvivalentů) vyjádřený v % počátečního množství.

Roztoky alkydových pryskyřic připravené podle tohoto vynálezu se zpracovávají na nátěrové hmoty zasychající oxipolymeračním mechanismem.

Předmět vynálezu je doložen příklady provedení, v nichž uváděná % jsou % hmotnosti a rovněž uváděné díly jsou i díly hmotnosti. U specifikací polymerních karboxylových kyselin uvádíme složení v molech výchozích monomerů.

V příkladech provedení je použito polymerních karboxylových kyselin připravených radikálovou kopolymerací monomerních složek, jejichž přehled a základní charakteristiky shrnuje následující tabulka.

Polymerní karboxyl. kyselina	A	B	C	D	E
zastoupení mo- nomerů v reakč- ní směsi (mol. poměr)					
styren	1	1	1	1	1
kyselina akrylová	0,385	0,03	0,040	-	-
kyselina methakrylová	-	-	0,033	0,028	0,176
ethylakrylát	0,786	0,35	0,623	0,512	0,662
butylakrylát	-	-	0,163	-	-
2-ethylhexyl- akrylát	0,088	-	-	-	-
použitý iniciá- tor	dikumyl peroxid	diterc- butyl peroxid	terc- butylpero- xyben- zoát	diterc- butyl peroxid	diterc- butyl peroxid
(% v reakční směsi)	2	1,5	3	1,5	2
reakční te- plota (°C)	110 - 130	120 - 135	120 - 135	120 - 135	120 - 135
viskozita 50% roztoku v xy- lenu (mPa.s/20°C)	3 200 - 4 500	800 - 1 200	1 500 - 2 500	900 - 1 400	1 200 - 2 000
Mn	9 000	7 500	7 000	6 500	7 500
číslo kyselosti (mg KOH/g)	93,4	11,7	21,4	9,7	52,1

Příklad 1

Alkydová pryskyřice u níž je celkový obsah esterově vázaných karboxylových kyselin tvořen z 56 % acyklickými monokarboxylovými kyselinami lněného oleje s jodovým číslem 193 g J_2 /100 g a z 44 % polymerní karboxylovou kyselinou A. Poměr alkoholických a karboxylových složek $R = 1,26$.

Toto alkydové pojivo se připraví takto:
Do reaktoru se odváží 727,3 dílů 55% xylenového roztoku polymerní karboxylové kyseliny A, 50 dílů glycerolu a 20 dílů pentaerythritolu. Za míchání a přívodu inertního plynu do aparatury se reakční směs v prvním stupni esterifikuje při teplotě 190 až 230 °C do čísla kyselosti reakční směsi 0,8 mg KOH/g, kdy konverze karboxylových skupin polymerní karboxylové kyseliny činí min. 99 %. Po ochlazení na 180 °C se přidá 500 dílů kyseliny lněného oleje a 30 dílů pentaerythritolu a při teplotě 220 až 240 °C se dále ve druhém stupni esterifikuje do čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g.

Reakční produkt se rozpustí ve směsi lakový benzin - xylene - butanol (4 : 3 : 1) na roztok obsahující 50 % netěkavých látek, jehož viskozita při 20 °C činí 1 000 až 1 500 mPa.s.

Po sikativaci přídatkem 0,05 % Co na sušinu v podobě Co-oktoátu nátěrový film zasychá:

stupeň 1	do 30 min
stupeň 2	do 120 min
stupeň 4	do 8 hodin

Příklad 2

Alkydová pryskyřice, v níž je celkový obsah esterově vázaných karboxylových kyselin tvořen z 37 % acyklickými monokarboxylovými kyselinami lněného oleje s jodovým číslem 193 g J_2 /100 g, z 25 % kyselinou ftalovou a z 38 % polymerní

karboxylovou kyselinou B. Poměr alkoholických a karboxylových složek $R = 1,25$.

Uvedený alkyd se připraví tak, že v první fázi přípravy se v reaktoru vyhřeje za míchání v atmosféře N_2 350 dílů lněného oleje a 121,6 dílů glycerolu s 0,05 díly PbO na $250^\circ C$. Po dosažení mísitelnosti alkoholyzátu s methylalkoholem se obsah reaktoru ochladí na $140^\circ C$ a přidá se 700 dílů 50% xylenového roztoku polymerní karboxylové kyseliny B. Reakční směs se v prvním stupni esterifikuje při teplotě 200 až $220^\circ C$ za azeotropického odvodu esterifikační vody a tato část esterifikace se ukončí při dosažení čísla kyselosti reakční směsi maximálně 0,3 mg KOH/g, kdy konverze karboxylových skupin převyšuje 95 %. Po ochlazení reakční směsi na $160^\circ C$ se do reaktoru přidá 204,6 dílu anhydridu kyseliny ftalové a druhý stupeň esterifikace se dále vede při teplotě $240^\circ C$ do poklesu čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g.

Hotový alkyd se rozpustí ve směsi lakový benzin - xylen - n-butylalkohol (70 : 25 : 5) na 50% roztok, jehož viskozita činí 520 až 950 mPa.s při $20^\circ C$. Po sikativaci na výsledný obsah 0,06 % Co v sušině lakový film o tloušťce 35 μm zasychá:

do stupně 1	za 30 minut
do stupně 2	za 3 hodiny
do stupně 4	za 24 hodin

Příklad 3

Alkydová pryskyřice, u níž je celkový obsah esterově vázaných karboxylových kyselin tvořen z 30 % acyklickými karboxylovými kyselinami sojového oleje s jodovým číslem 140 g $J_2/100$ g, ze 40 % polymerní karboxylovou kyselinou C a z 28 % kyselinou isoftalovou. Poměr alkoholických a karboxylových složek $R = 1,47$

V první fázi přípravy se alkoholyzuje 879 dílů sojového oleje směsí 185,5 dílu pentaerythritolu a 278 dílů glycerolu za přítomnosti 0,14 dílu kysličníku olovnatého v atmosféře CO_2

při teplotě 250 °C. Po dosažení mísitelnosti s methylalkoholem (1 : 4) se reakční směs ochladí na 150 °C a přidá se 1 675 dílů xylenového roztoku polymerní karboxylové kyseliny C s obsahem 60 % netěkavých složek.

Při teplotě 200 až 230 °C se v prvním stupni esterifikuje polymerní karboxylová kyselina s azeotropickým odvodem reakční vody do čísla kyselosti pod 1 mg KOH/g. Tehdy činí konverze karboxylových skupin polymerní karboxylové kyseliny více jak 95 %. Reakční směs se ochladí na 180 °C a po přidavku 728 dílů kyseliny isoftalové se ve druhém stupni esterifikuje při teplotě 200 až 250 °C. Příprava se ukončí při dosažení čísla kyselosti pod 8 mg KOH/g.

Viskozita 50% roztoku alkydu ve směsi lakový benzin - xylen - isobutylalkohol (5 : 2 : 1) činí 800 až 1200 mPa.s a nátěrový film sikativovaný přidavkem 2% Co-oktoátu s obsahem 3 % Co zasychá:

stupeň 1	20 minut
stupeň 2	2 hodiny
stupeň 4	18 hodin

Příklad 4

Alkydová pryskyřice, u níž je celkový obsah esterově vázaných karboxylových kyselin tvořen z 33 % acyklickými monokarboxylovými kyselinami nízkoerukového řepkového oleje s jodovým číslem 105 g J₂/100 g, ze 45 % směsí polymerních karboxylových kyselin D a E, z 6 % kyselinou adipovou, z 5 % kyselinou ftalovou a z 11 % kyselinou benzoovou. Poměr alkoholických a karboxylových složek R = 1,20.

Pro přípravu této alkydové pryskyřice se do reaktoru odváží 270 dílů nízkoerukového řepkového oleje a 50 dílů dehydratovaného ricinového oleje a za míchání se přidá 105 dílů technického pentaerythritolu s podílem 20 % dipentaerythritolu spolu s 0,05 dílu směsi CaO + PbO (1 : 1). Za přívodu

CO₂ se vyhřeje obsah reaktoru na teplotu 250 °C. Po 100 až 120 minutách zahřívání, kdy je dosaženo požadovaného stupně přeesterifikace, se reakční směs ochladí na 150 °C a ze zásobníků se do reaktoru nadávkuje 581,8 dílu polymerní karboxylové kyseliny D a 190,9 dílu polymerní karboxylové kyseliny E, obě v podobě xylenového roztoku s obsahem 55 % netěkavých složek. Polymerní karboxylové kyseliny se pak v prvním stupni azeotropicky esterifikují při teplotě 190 až 230 °C do čísla kyselosti 0,50 mg KOH/g, kdy konverze karboxylových skupin činí 95 %. Reakční směs se ochladí na 160 °C a následuje druhý stupeň esterifikace. Přidá se 15 dílů anhydridu kyseliny ftalové a po 30 minutové prodlevě při teplotě 180 °C se přidá 55 dílů kyseliny adipové a 100 dílů kyseliny benzoové a při teplotě 200 až 240 °C se esterifikuje do čísla kyselosti pod 7 mg KOH/g.

Hotový alkyd se naředí směsí lakový benzin - xylen - diisobutylketon (v poměru 65 : 30 : 5) na roztok, jehož viskozita leží v rozmezí 700 až 1200 mPa.s při 20 °C. Sikativací roztoku přídatkem 0,5 dílů roztoku Co-oktoátu, obsahujícího 4 % Co, se připraví nátěrová hmota, jejíž lakové filmy zasychají takto:

stupeň 1	25 minut
stupeň 2	100 až 130 minut
stupeň 4	do 10 hodin

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 959

1. Alkydové pryskyřice na bázi acyklických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami a karboxylových acyklických a cyklických kyselin nebo substitučních a funkčních derivátů těchto komponent, vyznačující se tím, že z celkového obsahu esterově vázaných karboxylových kyselin tvoří 25 až 65 % hmot. acyklické monokarboxylové kyseliny s jodovým číslem 90 až 200 g J_2 /100 g, 30 až 50 % hmot. polymerní karboxylové kyseliny, získané radikálovou polymerací styrenu, kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a esterů těchto kyselin s alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 8 v molárních poměrech 1 : 0,01 až 0,385 : 0,08 až 0,90, a případně až 35 % hmot. jednosytných nebo dvojsytných aromatických a/nebo acyklických kyselin s počtem uhlíkových atomů 6 až 10.

2. Způsob přípravy alkydových pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že esterifikace monokarboxylových acyklických kyselin s jodovým číslem 90 až 200 g J_2 /100 g, polymerních karboxylových kyselin získaných radikálovou polymerací styrenu, kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a esterů těchto kyselin s alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 8 v molárních poměrech 1 : 0,01 až 0,385 : 0,08 až 0,90 a případně též jednosytných nebo dvojsytných aromatických a/nebo acyklických kyselin s počtem uhlíkových atomů 6 až 10 s dvoj- až šestimocnými alkoholy při zachování poměru alkoholických a karboxylových složek 1,20 až 1,50, prováděná ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni probíhá esterifikace s polymerními karboxylovými kyselinami při teplotě 140 až 240 °C do konverze nad 90 %, načež ve druhém stupni se esterifikují zbylé karboxylové složky při teplotě 200 až 250 °C do dosažení čísla kyselosti pod 10 mg KOH/g.