



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215 793 ✓

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 02 81
(21) PV 1034-81

(51) Int. Cl.³ C 08 G 63/46

(40) Zveřejněno 30 11 81
(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu NOVÁK JIŘÍ ing., CHEUDIM
DRÁBEK JAN ing., PARDUBICE
SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., PARDUBICE
LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., PARDUBICE

MACKŮ VLADISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy nenasycených polyesterů

Vynález se týká přípravy nenasycených polyesterů s nízkým hydroxylovým číslem i číslem kyselosti reakcí polykarboxylových kyselin a polyolů a monofunkčními sloučeninami schopnými kondenzace při teplotě 160 až 250° C. Podstata vynálezu spočívá v modifikaci reakčního produktu po poklesu jeho čísla kyselosti pod 140 mg KOH/g přidavkem jednak monofunkčních alifatických a/nebo cykloalifatických alkoholů s počtem atomů uhlíků 6 až 10, jednak monokarboxylových kyselin s počtem atomů uhlíků 2 až 25 a/nebo dialkylesterů kyseliny fosforečné s počtem atomů uhlíků v alkylových skupinách 1 až 6. Modifikující látky se používají v takovém množství, aby konečný polyester měl číslo kyselosti a hydroxylové číslo nejvýše 40 mg KOH/g. Produkty se používají zejména k přípravě laků pro povrchovou úpravu dřeva.

Vynález se týká způsobu přípravy nenasycených polyesterů s nízkým hydroxylovým číslem kyselosti.

V současné době se nenasycené polyesteru připravují kondenzací polykarboxylových nenasycených a nasycených kyselin s polyoly, prováděnou za 5 až 15 % nadbytku polyolů a vedenou za běžně známých podmínek až do čísla kyselosti produktu 45 mg KOH/g a hydroxylového čísla 45 až 60 mg KOH/g. Kondenzace na hodnoty nižší je spojena s nebezpečným vzrůstem viskozity a s možností želatince celé várky. Toto nebezpečí do jisté míry snižuje modifikace monofunkčními alkoholy, nejčastěji cyklohexanolem a metylcyklohexanolem. Používají se však i halogenové monofunkční alkoholy /kanad. pat. č. 1 030 690/, metanol /rak. pat. č. 282 109/ nebo i alkoholy s větším počtem uhlíkových atomů /brit. pat. č. 1 491 994, jap. pat. č. 53 130 645/. Takto modifikované polyesteru mají lepší mísitelnost s nepolárními rozpouštědly a nižší bod měknutí. Podobně se polyesteru modifikují i nasycenými nebo nenasycenými mastnými kyselinami /Kunststoff-Handbuch, Vol. VIII, Polyester, str. 264/, takže se svými vlastnostmi pak se přibližují alkydům, nebo některými aromatickými kyselinami /pat. SSSR č. 376 404, jap. pat. č. 74 011 878/.

Uvedená modifikace polyesterů alkoholy však způsobuje, že hydroxylové skupiny v polyesteru jsou obsaženy v nezměněném množství i v nízkomolekulárních podílech produktu, což má velmi nepříznivý vliv na kvalitu povrchů vytvrzených laků, připravených z takových polyesterů, obzvláště u dvou a vícevrstevných nátěrových systémů. Obdobné nedostatky mají i laky z polyesterů modifikovaných kyselinami, kde povrchové defekty vytvrzených nátěrů způsobují zase nížemolekulární podíly s volnými karboxylovými skupinami.

Povrchové vady vytvrzených polyesterových laků, vyplývající z uvedených vlastností výchozích polyesterů, se sníží na minimum, použijí-li se k přípravě laků nenasycené polyesteru s nízkým hydroxylovým číslem i číslem kyselosti, vyrobené podle vynálezu reakcí polykarboxylových kyselin s polyoly v tavenině nebo azetropickým nebo azetropicko-barbotážním postupem při teplotě 160 až 250 °C. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že v průběhu polykondenzační reakce uvedených složek po poklesu čísla kyselosti reakčního produktu pod 140 mg KOH/g se vznikající produkt modifikuje přidávkou jednak monofunkčních alifatických a/nebo cykloalifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 6 až 10, jednak monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 2 až 25 a/nebo dialkokylesterů kyseliny fosforečné a počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 6, a to v takovém množství, aby číslo kyselosti i hydroxylové číslo konečného polyesteru bylo nejvýše 40 mg KOH/g, s výhodou pod 20 mg KOH/g.

Postup přípravy nenasycených polyesterů podle tohoto vynálezu umožňuje získat produkty s nízkou viskozitou a s takovými viskoelastickými vlastnostmi, které velmi příznivě ovlivňují tvorbu nátěrových filmů. Z těchto polyesterů připravené laky mají po nanesení a vytvrzení minimum povrchových defektů a jsou odolnější proti střídání teplot a proti nízkým teplotám ve srovnání s laky připravenými z polyesterů získaných běžnými způsoby syntézy. K omezení tvorby povrchových vad dochází i v případech, kdy modifikující alkohol a kyselina nejsou kvantitativně zesterifikovány.

Jako monofunkční alkoholy se k modifikaci polyesterů používají alkoholy s počtem uhlíkových atomů 6 a 10, a to zejména cyklohexanol, metyl-, etyl-, propyl- nebo butyl-substituovaný cyklohexanol, dále hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol a etyl-, propyl- nebo butyl-substituovaný hexanol. Modifikujícími monokarboxylovými kyselinami mohou být kyseliny alifatické, cykloalifatické i aromatické, s počtem uhlíkových atomů 2 až 25. Z alifatických kyselin je vhodné např. kyselina octová, kapronová, enanthová, kypřilová, palmitová, stearová nebo 1-ethylkapronová, z cykloalifatických kyselin cyklohexankarboxylová po případě metyl-, etyl-, propyl- nebo butyl-substituovaná z aromatických monokarboxylových kyselin lze použít např. kyselinu benzoovou, salicylovou, 3-hydroxybenzoovou, 4-hydroxybenzoovou, 2-ethyl- až -hexylbenzoovou, 2-izopropylbenzoovou, 3-ethyl- až -hexylbenzoovou β -naftoovou, fenylacetovou a dále kyselinu alkylsalicylovou, která má v poloze 3 nebo 4 alifatický substituent s počtem uhlíkových atomů 1 až 16.

Předmět vynálezu je doložen následujícími příklady konkrétního provedení, které však neomezují jeho rozsah.

Příklad 1

K polyesteru připravovanému kondenzací 281 g ftalanhydridu, 392 g maleinanhydridu a 465 g 1,2 propylenglykolu při teplotě 200 °C se po dosažení čísla kyselosti reakčního produktu 70 mg KOH/g přidá směs 45 g cyklohexanolu a 27 g kyseliny benzoové. Při této teplotě se reakční směs míchá ještě 2 hodiny a pak se podrobí 30 minut evakuaci za tlaku 8 až 10,7 kPa. Takto modifikovaný polyester, který má konečné číslo kyselosti 27,5 mg KOH/g a hydroxylové číslo 22,3 KOH/g, se naředí styrenem na sušinu 52 hmot. % a připraví se z něho modelový lak parafinového typu, který má tyto vlastnosti:

Želatinace v bloku při 23 °C	9 minut
doba nemazatelnosti nátěr. filmu	60 minut
tvrdost po 24 h měřená kyvadlovým přístrojem při 70 °C	20 %
při tloušťce filmu 280 μ m a po uložení 5 dnů při 50 °C	29 %
zlom brousitelnosti	30 minut

Příklad 2

K polyesteru připravenému kondenzací 296 g ftalanhydridu, 392 g maleinanhydridu a 390 g etylenglykolu při teplotě 210 °C se po dosažení čísla kyselosti reakčního produktu 100 mg KOH/g přidá směs 52 g 2-ethylhexanolu, 95 g metylcyklohexanolu a 166g kyseliny salicylové. Reakční směs se při této teplotě míchá ještě 2 hodiny a potom se podrobí evakuaci jako v příkladu 1. Vzniklý polyester má číslo kyselosti 20,1 mg KOH/g a hydroxylové číslo 31,6 mg KOH/g.

Příklad 3

K polyesteru připravovanému kondenzací 281 g ftalanhydridu, 392 g maleinanhydridu a 448 g propylenglykolu při teplotě 200 °C se po dosažení čísla kyselosti reakčního pro-

duktu 65 mg KOH/g přidá směs 33 g cyklohexanolu, 33,5 g 4-tetradecylsalicylové kyseliny a 7,0 g dietylésteru kyseliny fosforečné. Reakční směs se při uvedené teplotě míchá ještě 90 až 120 minut a potom se podrobí evakuaci 30 minut při tlaku 9 až 10,5 kPa. Výsledný modifikovaný polyester má číslo kyselosti 17,0 mg KOH/g a hydroxylové číslo 2,5 mg KOH/g.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy nenasycených polyesterů s nízkým hydroxylovým číslem i číslem kyselosti reakcí polykarboxylových kyselin s polyoly a monofunkčními kondenzace schopnými sloučeninami v tavenině nebo azeotropickým nebo azeotropicko-barbotážním postupem při teplotě 160 až 250 °C, vyznačující se tím, že v průběhu polykondenzační reakce výchozích složek po poklesu čísla kyselosti vznikajícího polyesteru pod 140 mg KOH/g se tento produkt modifikuje přidavkem jednak monofunkčních alifatických a/nebo cykloalifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 6 až 10 a jednak monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 2 až 25 a/ nebo dialkylesterů kyseliny fosforečné s počtem uhlíkových atomů v alkylových skupinách 1 až 6, a to v takovém množství, aby u konečného polyesteru bylo dosaženo čísla kyselosti i hydroxylového čísla nejvýše 40 mg KOH/g, s výhodou pod 20 mg KOH/g.