



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

222 916

(11) (B1) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 07 81
(21) PV 5747-81

(51) Int. Cl. C 08 F 18/16
C 09 D 3/68

(40) Zveřejněno 28 05 81
(45) Vydáno 01 03 84

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ing., CHRUDIM,
SVOBODA BOHUMIL ing.CSc.,
LEŠEK FRANTIŠEK ing.CSc.,
MACH MIROSLAV ing., PARDUBICE,

MACKŮ VLADISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy modifikovaných nenasycených polyesterů

Vynález se týká přípravy nenasycených polyesterů s hydroxylovým číslem i číslem kyselosti do 40 mg KOH/g, které ve srovnání s dosavadními typy polyesterů poskytují nátěrové hmoty s výhodnějšími zpracovatelskými vlastnostmi a s dokonalejšími vlastnostmi vytvrzených nátěrových filmů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že směs nasyčených dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 4 až 9 nebo jejich anhydridů, obsahujících 15 až 60 mol. % kyseliny adipové a nenasycených dikarboxylových kyselin se 4 atomy uhlíku nebo jejich anhydridů v mol.poměru 1 : 0,8 až 1 : 4 se kondenzuje s glykoly nebo polyglykoly v mol.poměru 1 : 0,85 až 1 : 1,15 a v přítomnosti takového množství cyklohexanolu a/nebo methylcyklohexanolu a/nebo kyseliny benzoové, aby konečný produkt měl hydroxylové číslo i číslo kyselosti do 40 mg KOH/g.

Vynález se týká přípravy modifikovaných nenasycených polyesterů, které poskytují ve srovnání s dosavadními typy polyesterů nátěrové hmoty s výhodnějšími zpracovatelskými vlastnostmi a s dokonalejšími vlastnostmi vytvrzených nátěrových filmů.

Nenasycené polyestery se průmyslově připravují polykondenzací nenasycených a nasycených dikarboxylových nebo polykarboxylových kyselin s polyoly použitými v 5 až 15% nadbytku. Polykondenzace se běžně vede do čísla kyselosti produktu 40 až 45 mg KOH/g a hydroxylového čísla 45 až 60 mg KOH/g. Vedení polykondenzace má nižší hodnoty jak čísla kyselosti, tak hydroxylového čísla je spojeno se značnými technologickými obtížemi, způsobenými nárůstem viskozity, špatným převodem tepla v tavenině produktu a z toho vyplývajícím nebezpečím předčasné želatinace celé várky. Toto nebezpečí lze do jisté míry snížit modifikací polyesteru monofunkčními alkoholy (brit. pat. č. 1 491 994, rak. pat. č. 282 199), nasycenými nebo nenasycenými monokarboxylovými mastnými kyselinami (Kunststoff - Handbuch, Vol. VIII. Polyester, str. 264) nebo některými aromatickými kyselinami (pat. SSSR č. 376 404). Modifikace samotným alkoholem však způsobuje, že výsledný polyester má velký rozdíl hodnot čísla kyselosti a hydroxylového čísla, což nepříznivě ovlivňuje kvalitu vytvrzených nátěrových filmů připravených z nátěrových hmot na bázi těchto polyesterů. Tento nedostatek je sice možno odstranit snížením nadbytku glykolové složky v násadě, avšak za cenu dosažení příliš vysoké molekulové hmotnosti konečného polyesteru, tzn. i vysoké viskozity, takže vzniká jednak riziko při přípravě poly-

222 916

esteru a jednak nutnost ředění polyesteru na nižší sušinu, způsobující špatnou kvalitu povrchu odpovídajících nátěrových filmů. Žádoucího snížení viskozity nenasycených polyesterů a tedy i polyesterových pryskyřic lze dosáhnout použitím kyseliny adipové nebo i jiných modifikujících kyselin pro přípravu polyesterů (Plast. massy 9, 1964, str. 10 až 13). Takové produkty však mají vyšší hodnoty hydroxylového čísla v porovnání s číslem kyselosti, což, jak bylo již uvedeno, má nepříznivý vliv na kvalitu povrchu vytvrzených nátěrových filmů, zejména s hlediska jejich brousitelnosti a leštitelnosti při teplotách 40 až 55 °C.

Tyto nedostatky řeší vynález, jehož předmětem je způsob přípravy modifikovaných nenasycených polyesterů polykondenzací nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů, polyolů a jednomocných alkoholů a/nebo monokarboxylových kyselin v tavenině nebo azeotropickým nebo azeotropickobarbotážním postupem při teplotě 160 až 250 °C. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se polykondenzaci podrobí směs nasycených dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 4 až 9 nebo jejich anhydridů, obsahujících 15 až 50 mol. % kyseliny adipové a nenasycených dikarboxylových kyselin se 4 atomy uhlíku nebo jejich anhydridů ve vzájemném mol. poměru 1 : 0,8 až 1 : 4, s výhodou 1 : 1,3 až 1 : 2,8 s ethylenglykolem a/nebo propylenglykolem a/nebo s jejich homology, obsahujícími v molekule 2 až 7 glykolových jednotek, v mol. poměru 1 : 0,85 až 1 : 1,15 a v přítomnosti takového množství cyklohexanolu a/nebo methylcyklohexanolu a/nebo kyseliny benzoové, aby u konečného produktu polykondenzace bylo dosaženo hydroxylového čísla i čísla kyselosti do 40 mg KOH/g, s výhodou pod 20 mg KOH/g.

Způsob podle vynálezu má ve srovnání s doposud známými postupy přípravy nenasycených polyesterů zřejmé přednosti. V první řadě je možné podle něho připravit polyestery s nízkou viskozitou, umožňující formulace nenasycených polyesterových

laků bez nadbytku styrenu, který zhoršuje vlastnosti nátěrových filmů. Kromě toho nízké číslo kyselosti a nízké hydroxylové číslo výhodným způsobem ovlivňují aplikační vlastnosti nátěrových hmot z těchto polyesterů, zejména u parafinických typů, kde se dosáhne významného zlepšení kvality parafinické vrstvy, spočívajícího především ve snížení průniku parafinu v okrajích Benardových cel. Laky na bázi polyesterů připravených podle vynálezu mají výborné viskoelastické vlastnosti a z toho vyplývající vysokou odolnost proti střídání teplot a proti nízkým teplotám do -70°C .

Vhodnými nasycenými dikarboxylovými kyselinami či anhydridy použitelnými pro přípravu uvedených polyesterů jsou kyselina ftalová, izoftalová, tereftalová, tetrachlórftalová, tetrahydroftalová, hexachloreandomethylentetrahydroftalová, adipová a jantarová, případně příslušné anhydridy, jako nenasyčené dikarboxylové kyseliny se uplatňují kyselina maleinová, popřípadě ve formě anhydridu a kyselina fumarová. Z glykolů připadá v úvahu zejména 1,2-ethandiol, 1,2-propandiol a dále jejich homology, obsahující v molekule 2 až 7 glykolových jednotek, především diethylenglykol, tri-, tetra-, penta-, hexa- a heptaethylenglykol a obdobně di- až heptapropylenglykol. Tyto homology se často aplikují ve formě různých technických směsí charakterizovaných průměrnou molekulovou hmotností, která může teoreticky dosáhnout hodnoty okolo 400.

Příklad 1

Směs 176 g ftalanhydridu, 392 g maleinanhydridu, 104 g kyseliny adipové, 396 g propylenglykolu a 57 g ethylenglykolu se podrobí polykondenzaci při teplotě 200°C v přítomnosti 70 g xylenu. Po dosažení čísla kyselosti reakčního produktu 60 mg KOH/g se přidá 35 g cyklohexanolu, směs se při teplotě 200°C míchá ještě 1 hodinu a pak se podrobí 20 minut evakuaci za tlaku 8 kPa. Získá se polyester o čísle kyselosti 32,6 mg KOH/g a hydroxylovém čísle 33,8 mg KOH/g. Po jeho naředění styre-

222 916

nem se připraví modelový lak parafinického typu, který má tyto vlastnosti:

želatinace v bloku při 23 °C	7,5 minut
doba nemazatelnosti	65,0 minut

tvrdost měřená kyvadlovým přístrojem:

při 70 °C po 24 hod.	18,8 %
po uložení 5 dnů při 50 °C a tloušťce filmu 290 mm	58,8 %
zlom brousitelnosti	20 minut

Příklad 2

Směs 711 g ftalanhydridu, 124 g kyseliny adipové, 443 g maleinanhydridu, 736^g 1,2-propylenglykolu a 53 g diethylenglykolu se při teplotě 210 °C podrobí polykondenzaci. Po dosažení čísla kyselosti produktu 80 mg KOH/g se přidá 73 g kyseliny benzoové a 68 g methylcyklohexanolu a reakční směs se při uvedené teplotě za míchání udržuje ještě 1,5 hodiny. Pak se evakuuje obdobně jako v příkladu 1. Vzniklý polyester má číslo kyselosti 20,0 mg KOH/g a hydroxylové číslo 11,5 mg KOH/g.

Příklad 3

Směs 146 g kyseliny adipové, 148 g ftalanhydridu, 686 g maleinanhydridu a 647 g 1,2-propylenglykolu se podrobí polykondenzaci při teplotě 215 °C. Po dosažení čísla kyselosti reakční směsi 150 mg KOH/g se přidá 105 g cyklohexanolu a po dalším poklesu čísla kyselosti na 100mg KOH/g se přidá ještě 40 g kyseliny benzoové. Směs se kondenzuje při uvedené teplotě ještě 2,5 hodiny a pak se podrobí evakuaci jako v příkladu 1. Připravený polyester má hydroxylové číslo 15 mg KOH/g a číslo kyselosti 18 mg KOH/g.

Příklad 4

222 916

Směs 148 g ftalanhydridu, 686 g maleinanhydridu, 146 g kyseliny adipové, 570 g propylenglykolu a 332 g polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 300 se podrobí polykondenzaci při teplotě 210 °C. Po dosažení čísla kyselosti reakční směsi 80 mg KOH/g se přidá 120 g methylocyklohexanolu a po cca 1 h 50 g kyseliny benzoové a směs se podrobí evakuaci za tlaku 8 kPa, až číslo kyselosti reakčního produktu dosáhne hodnoty 22 mg KOH/g a hydroxylového čísla 15 mg KOH/g.

Příklad 5

Směs 124 g kyseliny adipové, 711 g ftalanhydridu, 524 g kyseliny fumarové, 600 g ethylenglykolu, 75 g triethylenglykolu a 73 g kyseliny benzoové se podrobí při teplotě 220 °C polykondenzaci. Po dosažení čísla kyselosti produktu 120 mg KOH/g se přidá 30 g cyklohexanolu a 34 g methylocyklohexanolu, reakční směs se udržuje při teplotě 200 °C ještě 2 h a pak se evakuuje 60 minut za tlaku 8 kPa. Vzniklý polyester má číslo kyselosti 18,2 mg KOH/g a hydroxylové číslo 8,6 mg KOH/g.

Příklad 6

Směs 166 g kyseliny izoftalové, 686 g maleinanhydridu, 146 g kyseliny adipové, 380 g propylenglykolu, 155 g ethylenglykolu, 332 g polyethylenglykolu o mol. hmotnosti 300, 32 g cyklohexanolu a 37 g methylocyklohexanolu se podrobí polykondenzaci při teplotě 200 °C. Po dosažení čísla kyselosti 40 mg KOH/g se produkt evakuuje za podmínek uvedených v příkladu 5. Získaný polyester má číslo kyselosti 18,8 mg KOH/g a hydroxylové číslo 11,0 mg KOH/g.

222 916

Příklad 7

Směs 37,5 g kyseliny adipové, 212 g ftalanhydridu, 330 g maleinanhydridu, 445 g propylenglykolu a 15 g kyseliny benzoové se podrobí kondenzaci při teplotě 205 °C. Při dosažení čísla kyselosti 50 mg KOH/g se produkt evakuuje za podmínek uvedených v příkladu 5. Vzniklý polyester má číslo kyselosti 23,2 mg KOH/g a hydroxylové číslo 16,4 mg KOH/g.

Způsob přípravy modifikovaných nenasycených polyesterů polykondenzací nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů, polyolů a jednomocných alkoholů a/nebo monokarboxylových kyselin v tavenině nebo azeotropickém nebo azeotropicko-barbotážním postupem při teplotě 160 až 250 °C, vyznačující se tím, že se polykondenzací podrobí směs nasycených dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 4 až 9 nebo jejich anhydridů, obsahujících 15 až 50 mol. % kyseliny adipové, a nenasycených dikarboxylových kyselin se 4 atomy uhlíku nebo jejich anhydridů ve vzájemném mol. poměru 1 : 0,8 až 1 : 4, s výhodou 1 : 1,3 až 1 : 2,8, s ethylenglykolem a/nebo propylenglykolem a/nebo s jejich homology, obsahujícími v molekule 2 až 7 glykolových jednotek, v mol. poměru 1 : 0,85 až 1 : 1,15 a v přítomnosti takového množství cyklohexanolu a/nebo methylcyklohexanolu a/nebo kyseliny benzoové, aby u konečného produktu polykondenzace bylo dosaženo hydroxylového čísla i čísla kyselosti do 40 mg KOH/g, s výhodou pod 20 mg KOH/g.