



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 233 640

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 12 82
(21) (PV 9273-82)

(51) Int. Cl.³ C 08 L 67/06

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 03 87

(75)

Autor vynálezu KLABAN JIŘÍ ing. CSc.,
LUŇÁK STANISLAV ing. CSc.,
KITZLER JAROSLAV ing.,

KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE
BÁRTA ZDENĚK ing. CSc., TĚCHLOVICE

(54) Způsob přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic se sníženou emisí styrenu

Vynález se týká přípravy pryskyřic se sníženou emisí styrenu a omezenou kyslíkovou inhibicí reakcí polyalkoholů nebo polyepoxidů s polykarboxylovými a případně monokarboxylovými kyselinami či jejich deriváty. Podstata vynálezu spočívá v tom, že nenasycený polyester nebo polyesterová pryskyřice se po dosažení konverze funkčních skupin 0,7 až 1,0 homogenizuje s 0,01 až 5 % hmot. specifikovaných nepolárních voskovitých látek a s 0,01 až 10 % hmot. aditiv, získaných reakcí partiálních esterů na bázi alkoholů a dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů s epoxidovými sloučeninami specifikovaných vlastností a složení. Aditiva se buď přidávají jako taková, případně ve formě tuhých roztoků nebo roztoků v nereaktivních rozpouštědlech, nebo vznikají po přidávku jejich výchozích složek do uvedeného polyesteru či polyesterové pryskyřice reakcí in situ.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic vyznačujících se sníženou emisí styrenu, vhodných zejména pro kontaktní laminaci, navíjení velkorozměrových nádob, výrobu podlahovin, plastbetonů, licích kompozic a laků.

Nenasycené polyesterové pryskyřice se průmyslově připravují polyesterifikační reakcí vícefunkčních nenasycených a nasycených karboxylových kyselin či jiných funkčních derivátů, z toho nejčastěji anhydridů a alylesterů, s vícemocnými alkoholy. Pokud se při syntéze polyesterů používají též epoxidové sloučeniny, pak obvykle zastávají funkci polyalkoholů.

Vlastní příprava polyesterů probíhá podle známých postupů buď v tavenině nebo za přítomnosti inertního rozpouštědla jako azeotropického činidla (J. Mleziva a kol. "Polyestery", SNTL, Praha 1979; Kunststoff - Handbuch, Bd. VIII., "Polyestery", Carl Hanser Verlag, München). Po dosažení žádaného čísla kyselosti, resp. viskozity reakční směsi, např. esterifikací za vakua, se reakční produkt, tj. nenasycený polyester, ochladí na nižší než je závěrečná esterifikační teplota, nejčastěji na 140 až 160 °C a při ní se přidá inhibitor polymerace, např. hydrochinon nebo p-terc.butylkatechol. Po rozpuštění inhibitoru se pokračuje s chlazením reakční směsi na teplotu obvykle 95 až 110 °C, při níž se za míchání přidá do nenasyceného polyesteru potřebné množství reaktivního monomeru nebo se do reaktivního monomeru připouští horký nenasycený polyester. Nejčastějším reaktivním rozpouštědlem nenasycených polyesterů je styren, který kopolymeruje s nenasyceným-

mi polyestery při obyčejné i zvýšené teplotě a je značně reaktivní a poměrně levný. Vzdušný kyslík však ruší kopolymeraci a způsobuje lepkavost produktů. Mezi nevýhody styrenu patří poměrně značná odpařivost, hořlavost a nepříznivé toxikologické účinky (Plastica, 32, 1979, č. 12, s. 396 - 401; Kunststoffe, 69, 1979, č. 9, s. 553 - 556). To jsou hlavní příčiny, proč se zavedení polyesterových pryskyřic, hlavně laků, značně opozdilo, ačkoliv jsou považovány za bezrozpouštědlové laky. Problém se podařilo vyřešit přidavkem látek voskového charakteru, které se rozpustí v polyesterové pryskyřici. Během jejího vytvrzování se rozpustnost těchto látek zmenšuje, až dochází k jejich vylučování na povrchu ve formě tenké vrstvičky, která brání styku povrchu se vzduchem a snižuje odpařivost styrenu. Pro tyto účely se používají parafiny, ceresin, montánní vosk, živočišné i rostlinné vosky, mastné kyseliny s dlouhým řetězcem a další. Bylo také navrženo nepřidávat vosky do pryskyřice, ale přestříkat lakový film jemnou mlhou parafinového roztoku. Přitom druh a množství voskovité látky má rozhodující vliv na dosažené výsledky. Nejlépe se osvědčil parafin s bodem tání 52 až 56 °C. Ostatní voskovité látky mají vždy menší účinek. Napolární parafin, který je nejméně rozpustný v pryskyřici, působí v nejmenších koncentracích, řádově kolem 0,1 %. Vedle toho, že zabráňuje inhibici vzdušným kyslíkem, zmenšuje přídavek parafinu nebo jiné voskovité látky i odpařování styrenu. Použití parafinu a jiných voskovitých látek má však řadu nevýhod. Lakové filmy mají vždy matný povrch, vrstvička vysazeného parafinu je měkká a snadno poškrábatelná a musí se proto brousit a leštit. Přítomnost parafinu a jiných voskovitých látek snižuje adhezi k podkladu. Při stříkání nebo přelaminování již vytvrzených pryskyřic bez odstranění voskové vrstvy dochází k podstatnému snížení adheze.

Proto byly hledány takové přísady, které by snížily nebo eliminovaly tento negativní účinek. Např. podle německého

patentu č. 2 554 930 se doporučuje přísada vosků, které působí jako emulgátory a které jako povrchově aktivní látky lze klasifikovat rovnováhou hydrofil-lyofil (HLB) v rozsahu 1,5 až 16. Jako vhodné látky se v tomto směru uplatňují estery mastných kyselin nebo hydroxykyselin s vícemocnými alkoholy s 12 až 22 uhlíkovými atomy, jako je glyceroltrimethylolpropan, pentaerythritol, sorbitol apod. Japonský patent 81 116713 doporučuje jako vhodné aditivum acetobutyrate celulozy, anglický patent č. 2 065 683 pak navrhuje monoester-maleináty, s výhodou monostearylmaléinát. Evropský patent č. 27 666 chrání přídavek uhlovodíkového vosku spolu s aromatickými sloučeninami, jako je např. dihydronaftalen, alkylbenzeny nebo alifatické alkoholy, jako např. oktanol, 2-ethylhexanol, dodekanol apod. Polské patenty č. 216 027 a 221 931 se týkají aditiv na bázi hydroxyesterů, vznikajících adicí monokarboxylových kyselin na epoxysloučeniny. Všechny tyto přídatné látky zvyšují sice adhezi, ale zároveň snižují antiemisní efekt.

Uvedené problémy, zejména ty, které vyplývají z vysoké emise styrenu z nenasycených polyesterových pryskyřic, řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic se sníženou emisí styrenu a omezenou kyslíkovou inhibicí reakcí polyalkoholů nebo polyepoxidů s polykarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy či estery v tavenině nebo azeotropicky při teplotách 80 až 240 °C za současného odvádění vedlejších reakčních produktů až do dosažení konverze funkčních skupin 0,6 až 1,0 a následujícím přídavkem styrenu a aditiv ovlivňujících reaktivitu, viskozitu a fyzikálně chemické vlastnosti konečného produktu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se nenasycený polyester s konverzí funkčních skupin 0,7 až 1,0 nebo polyesterová pryskyřice s obsahem styrenu homogenizuje při teplotách 20 až 180 °C po dobu 5 až 500 minut s 0,01 až 5 % hmot. nepolárních voskovitých látek s parametrem rozpustnosti 7,5 až 9, o mol. hmotnosti 300 až 10 000 a teplotě měknutí 30 až

200 °C, s výhodou parafinu, a s 0,01 až 10 % hmot. aditiv, získaných reakcí parciálních esterů na bázi alifatických, cykloalifatických, aromatických nebo heterocyklických alkoholů a/nebo etheralkoholů o mol. hmotnosti 30 až 5 000 a alifatických, cykloalifatických nebo aromatických dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů o počtu uhlíkových atomů 4 až 20 s epoxidovými sloučeninami o epoxidovém ekvivalentu 0,05 až 0,95 a mol. hmotnosti 80 až 10 000 na bázi reakčních produktů epichlorhydrinu s látkami ze skupiny zahrnující jednomocné a vícemocné alkoholy, fenoly, vícefunkční fenoly, bis-fenoly, fenolické novolaky, alifatické a aromatické mono- a polyaminy, monokarboxylové a polykarboxylové kyseliny, kyselinu isokyanurovou a alifatické i aromatické merkaptany, a to v mol. poměru karboxylových a epoxidových skupin 0,1 až 2 : 1. Tato aditiva se buď přidávají jako taková, případně ve formě tuhých roztoků nebo roztoků ve styrenu či v organických ne-reaktivních rozpouštědlech, nebo vznikají po přidavku jejich výchozích složek do uvedeného polyesteru či polyesterové pryskyřice reakcí za uvedených podmínek in situ.

Použitá kombinace voskovitých látek a aditiv má oproti dosud chráněným postupům řadu výhod. Je to především synergický efekt obou složek, který zvyšuje antiemisní účinnost, což je prokázáno v tab. 1. Chemická struktura aditiv je volena tak, aby na jedné straně molekuly byla esterová struktura, na druhé epoxidová. Esterová část zlepšuje smáčivost polyesterové pryskyřice a tím i pravidelný rozliv aditiva po jejím povrchu, epoxidová část, která je orientována směrem k povrchu pak zlepšuje adhezi. Pravidelnost a stejnoměrnost povrchové vrstvičky je důležitá k potlačení inhibičního kyslíkového efektu a navíc k vytvoření stejnoměrného matného povrchu, který z aplikačního hlediska plně vyhovuje a není třeba jej dodatečně upravovat broušením nebo leštěním. Tvrdost a odolnost této povrchové vrstvičky se ještě zvýší, použije-li se nenasyčeného anhydridu při syntéze aditiva. Povrchová vrstvička se při vytvrzování polyesterové pryskyřice totiž chemicky sváže s vlastní pryskyřicí a tím dosahuje svých zlep-

šených vlastností. Vhodnou volbou alkoholické složky aditiva lze ovlivnit mísitelnost aditiv s voskovitými látkami, takže je lze použít i ve směsích, které jsou homogenní i v kapalném stavu a lze je přidávat do polyesterové pryskyřice jako takové.

Reaktivními monomery, které tvoří s nenasycenými polyesterami roztoky, tj. nasycené polyesterové pryskyřice, jsou olefinicky nenasycené monomery, zejména styren a jeho halogen- či alkylderiváty, methylmethakrylát, butylmethakrylát, akrylonitril, akrylamid, diallylftalát, diallylfumarát, triallyl- kyanurát a mnohé další.

Z nepolárních voskovitých látek přicházejí v úvahu např. ceresin, parafin, včelí vosk, ozokerit, karnaubský vosk, japonský vosk, čínský vosk, lanolin, kyselina stearová, palmiová, cerotová, myristylalkohol, cetylalkohol, nízkomolekulární polymery typu polypropylenu, polyisobutylenu, polyethyleny, polyvinylchloridu apod.

Jako aditiva se uplatňují adiční produkty alkoholů, kyselin a jejich anhydridů a epoxidových sloučenin. Mezi tyto složky patří zejména methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanoly, hexanoly, heptanoly, oktanoly, dekanoly, stearylalkohol, cetylalkohol, myristylalkohol, cyklohexanol, benzylalkohol, tetrahydrofurfurylalkohol, furylalkohol, adukty substituovaných alkoholů nebo fenolů s ethylen- případně propylenoxidem, polyethery typu polyethylenoxidů, polypropylenoxidů, glykoly a polyglykoly, polybutadieny s koncovými hydroxyly, dále různé typy nenasycených a nasycených kyselin a jejich anhydridů, jako např. kyselina maleinová, fumarová, ftalová, tetrahydroftalová, hexahydroftalová, endomethylenetetrahydroftalová, chlortetrahydroftalová, jantarová, glutarová, adipová, sebaková, dimerisované mastné kyseliny, trimellitová, pyromellitová, isoftalová, tereftalová, sebaková, citronová a jejich anhydridy, epoxidové sloučeniny na bázi produktů kondenzace epichlorhydrinu a jeho derivátů nebo dihalogenhydrinů s látkami obsahujícími alespoň jeden aktivní vodík.

Jsou to zejména glycidylethery odvozené od fenolů, jako je např. fenol, 4,4'-dihydroxydifenylpropan, 4,4'-dihydroxydifenylylsulfon, tris- a tetrakis(hydroxyfenyl)alkany, resorcin, hydrochinon, fenol- a kresolfórmaldehydové novolaky, dále odvozené od alifatických heterogenních a cykloalifatických alkoholů, jako je např. butanol, tetrahydrofurfurylalkohol, ethylenglykol, butylenglykol, cyklohexanol, ethylenoxidovaný 4,4'-dihydroxydifenylpropan, allylglycidylether, dále glycidylestery odvozené od karboxylových kyselin, jako např. kyseliny benzoové, ftalové, hexahydroftalové, adipové, sebakové, dimerizovaných mastných kyselin, isoftalové, tereftalové a od kyseliny isokyanurové, dále glycidylaminy, jako např. diglycidylanilin, tetraglycidyldiaminodifenylmethan, triglycidyl-p-aminofenol, dále epoxidované nenasycené sloučeniny, jako např. epoxidované nenasycené oleje, butadiendioxid, divinylbenzendioxid, cyklopentadiendioxid, vinylcyklohexendioxid, bis(2,3-epoxycyklopentyl)ether, dále glycidylestery nenasycených kyselin, jako např. glycidylmethakrylát, glycidylakrylát, dále glycidylthioethery apod.

K přípravě polyesterových pryskyřic podle předloženého vynálezu lze jako výchozí polyestery nebo polyesterové pryskyřice použít typy na bázi následujících sloučenin nebo jejich směsí: ethylenglykolu, 1,2-propylenglykolu, 1,3-propylenglykolu, neopentylglykolu, 1,2-butylenglykolu, 1,3-butylenglykolu, 1,4-butylenglykolu, 1,6-hexandiolu, 1,10-dekandiolu, diethylenglykolu, triethylenglykolu, dipropylenglykolu, dipropylenoxidu, cyklohexandioli, xylylenglykolů, nížemolárních polyalkylenglykolů a substitučních derivátů jmenovaných diolů. Z výšemocných alkoholů lze pak použít glycerol, trimethylolpropan, trimethylolethan a pentaerythritol. Z nenasycených kyselin a jejich funkčních derivátů přichází v úvahu ftalanhydrid, kyselina isoftalová, tereftalová, adipová, sebaková, tetrahydroftalanhydrid, endomethylen-tetrahydroftalanhydrid, anhydrid kyseliny trimellitové, dianhydrid kyseliny pyromellitové. Z α, β -nenasycených polykarboxylových

kyselin a jejich funkčních derivátů je vhodná zejména kyselina akrylová, maleinová, fumarová, maleinanhydrid, jejich halogen- a alkylderiváty, kyselina itakonová, citrakonová či jejich anhydridy apod. Jako modifikující složky lze použít nízkomolekulární a středněmolekulární epoxidové pryskyřice, fenolické a isokyanátové sloučeniny.

Při přípravě uvedených nenasycených polyesterových pryskyřic se v podstatě postupuje buď tavným nebo azeotropním postupem s případným využitím karbotáže, a to za atmosferického, případně za sníženého tlaku, a homogenizace polyesteru s nepolárními voskovitými látkami s parametrem rozpustnosti 7,5 až 9,0 a aditivy se provádí buď po ukončení polyesterifikace a dosažení konverze funkčních skupin 0,7 až 1,0 přímo na reaktoru nebo po vypuštění polyesteru do ředící kádě, a to před přidáním styrenu nebo až po naředění polyesteru reaktivními monomery.

Je možné připravit i polyesterovou pryskyřici se sníženou emisí styrenu a s omezenou kyslíkovou inhibicí tak, že se do reaktoru s reakční směsí, u níž bylo dosaženo konverze funkčních skupin 0,7 až 1,0, postupně zanáší komponenty, z nichž se připravují aditivní látky, přičemž adukt vznikne v polyesteru "in situ". Další možností je příprava tím způsobem, že se voskovité látky a aditiva přidají do pryskyřice před jejím zpracováním, a to buď za normální teploty nebo za teplot do 180 °C. U připravených aditivovaných polyesterových pryskyřic vykazujících sníženou emisí styrenu byla sledována antiemisní účinnost aditiva, adheze vrstev laminátu a kyslíková inhibice na povrchu vytvrzených pryskyřic. Vzhledem k tomu, že hodnocení snížení emise a přilnavosti zatím nebylo popsáno, je uveden podrobný popis těchto dvou metod.

Antiemisní účinnost se hodnotí za stejných experimentálních podmínek u pryskyřice aditivované a neaditivované. 5,0 g iniciované aditivované a neaditivované pryskyřice se nalije

na Petriho misky o průměru 90 mm. Obě misky se umístí na váhy a vážkově se sleduje paralelně úbytek styrenu při 23 °C v průběhu 1 h každých 5 min. Současným hodnocením obou pryskyřic se eliminuje vliv případného kolísání experimentálních podmínek v místě měření. Výsledky se vyjadřují v procentech účinnosti aditiva (% U) a jsou počítány z bilance hmotnostních ztrát aditivovaného a neaditivovaného polyesteru vyjadřovaných v g/m². V případě, že emise styrenu je stejná u aditivovaného i neaditivovaného polyesteru, je % U = 0, v případě, že emise aditivovaného polyesteru je nulová, je % U = 100.

Protože průběh účinnosti aditiv v čase může být různý, sleduje se emise standardně každých 5 minut po dobu 1 h a vyhodnotí se tzv. integrální účinnost (% IU), která se získá tak, že plocha pod křivkou se závislosti % U na čase integruje pro čas = 60 minut. Z poměru změřené plochy P_x a plochy pro 100% účinnost P₁₀₀ vypočteme IU:

$$\% IU = \frac{P_x}{P_{100}} \cdot 100$$

Adhese (delaminace) se hodnotí následujícím způsobem: V otevřené formě se vytvrdí desky z aditivovaného a neaditivovaného polyesteru a z nich se pak nařežou tělíska 60 x 20 x 6 mm. Tato tělíska se po 20 h/23 °C slepují aditivovaným a neaditivovaným iniciovaným polyesterem k sobě plochami, které byly ve styku se vzduchem. Plocha slepů je 4 cm² a je zatěžována závažím o hmotnosti 2 kp. Po 20 h/23 °C se slepy dotvrdí 1 h/80 °C a podrobí zkoušce pevnosti ve smyku za použití přípravku popsáno Lidaříkem M. (Plaste u. Kautschuk 6, s. 103 - 108, 1959). Výsledky se uvádí jako průměr 5 měření. Hodnocení adhese se provádí srovnáním pevnosti pryskyřice aditivované a neaditivované.

Adhese aditivované pryskyřice je vyjadřována v %

$$\% A = \frac{P_A}{P_N} \cdot 100,$$

233 640

kde P_A je pevnost v MPa pryskyřice aditivované, P_N je pevnost v MPa pryskyřice neaditivované.

Tabulka 1 ukazuje významné snížení adheze v případě aditivace čistým parafinem ve srovnání s polyesterovou pryskyřicí s obsahem aditiva A a parafinu.

Tab. 1

UP pryskyřice	% IU	mg/m ² /h	% adheze
ethylenglykolmaleinát-ftalátová pryskyřice + 0,5 % aditiva A	86,37	9,66	99,9
ethylenglykolmaleinát-ftalátová pryskyřice + 0,5 % hmot. parafinu b.t. 52 až 54 °C	90,91	8,76	21,7
ethylenglykolmaleinát-ftalátová pryskyřice + 0,15 % hmot. parafinu b.t. 52 až 54 °C	33,01	34,40	33,8

Kyslíková inhibice se hodnotí na 0,5 mm silných filmech vytvrzené pryskyřice neaditivované a aditivované aditivem B, neplněné i pigmentované, a to jednak na povrchu (na styku vrstvy se vzduchem) a jednak na spodní straně (na styku s formou-sklem). Hodnocení se provádí po 4 dnech zrání filmu při 23 °C následujícími metodami:

úroveň vytvrzení: se hodnotí jednak chloroformovým extraktem (Klaban J., Plast. hmoty a kaučuk 8, s. 129, 1971) (EX), jednak stanovením konverze fumarátových dvojných vazeb (% K_{Fu}), stanovených infračervenou spektroskopií v pevné fázi.

tvrdost: se hodnotí tužkami podle ČSN 67 3075

lesk: hodnotí se jednak vizuelně podle ČSN 67 3063, jednak Langeho leskoměrem podle Málka M., Trnky J., Zkoušení nátěrových hmot, SNTL, Praha 1959

Hodnoty pro pigmentové (PF) a transparentní (TF) filmy pro ethylenglykolmeleinátftalátový polyester jsou v tabulce 2.

Tab. 2

charakteristika	film			
	neaditivovaný		aditivovaný	
	TF	PF	TF	PF
% K _{Fu}	77,1	79,4	86,6	94,7
% EX	14,6	26,9	11,8	19,8
tvrdost, ČSN 67 3075:				
povrch	7	4	12	9
spodek	12	12	12	12
lesk ČSN 67 3063:				
povrch	3-4	3	5	5
spodek	1	1	1	1
Lange - povrch	94	92	18	2
- spodek	120	100	96	100
% IU			83,62	72,30

Z tabulky 2 vyplývá, že aditivované vzorky mají jak v transparentním, tak pigmentovaném stavu vyšší konverzi fumarátových dvojných vazeb, nižší chloroformový extrakt i výrazně vyšší tvrdost. Co se týká lesku, je u aditivovaného filmu na povrchu prakticky nulový, jde tedy o matný povrch. Naproti tomu na styku s formou vykazuje lesk stejný jako u vzorku neaditivovaného.

Příprava a složení aditiv použitých v příkladech provedení:

A) Nízkomolekulární adukt ethylenoxidu na nonylfenol obsahující 20 jednotek ethylenoxidu o hydroxylovém čísle 62,1 mg KOH/g se při 120 °C po dobu 2 h zahřívá s maleinanhydridem v ekvivalentním poměru funkčních skupin do konstantního čísla kyselosti 57 mg KOH/g. Pak se přidá nízkomolekulární epoxidová pryskyřice obsahující 0,51 ekvivalentu epoxidových skupin na 100 g^v ekvivalentním poměru epoxidových skupin ke karboxylovým skupinám a systém se zahřívá 5 h do poklesu čísla kyselosti na 2,1 mg KOH/g. Získaný produkt je kašovitá zakalená hmota. K tomuto aditivu se při 120 °C přidá parafin bodu tání 52 až 54 °C v množství 30 % hmot. Získaná hmota je zakalená, stabilní při skladování.

B) n-propanol se zahřívá při 100 °C 3 h s tetrahydroftalanhydridem v ekvivalentním poměru funkčních skupin do konstantního čísla kyselosti 220 mg KOH/g. Potom se přidá středněmolekulární epoxidová pryskyřice na bázi dianu a epichlorhydrinu o epoxidovém ekvivalentu 0,32 v ekvivalentním poměru funkčních skupin a zahřívá se při 140 °C 4 h do poklesu čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g. Vznikne pevný produkt, který se rozpustí na 50% roztok ve styrenu za přídavku 0,5 % hmot. hydrochinonu.

C) Kapalný polypropylenglykol o hydroxylovém čísle 80 mg KOH/g se zahřívá při 120 °C 5 h s ekvivalentním množstvím maleinanhydridu do konstantního čísla kyselosti 74 mg KOH/g. Potom se přidá epoxidová pryskyřice na bázi kondenzátu anilinu a epichlorhydrinu o epoxidovém ekvivalentu 0,56 ekv./100 g v ekvivalentním poměru funkčních skupin a systém se zahřívá 4 h při stejné teplotě do poklesu čísla kyselosti na 12 mg KOH/g. Vzniklá polotuhá hmota se rozpustí na 50% roztok v diallylftalátu za přídavku 0,05 % hmot. hydrochinonu.

D) Tetrahydrofurfurylalkohol se zahřívá s ftalanhydridem v ekvivalentním poměru funkčních skupin při 140 °C 3 h do kon-

stantního čísla kyselosti 191 mg KOH/g. Potom se přidá pevná novolaková epoxidová pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,52 v poměru funkčních skupin COOH/epoxy 0,5 a směs se zahřívá za přídavku urychlovače na bázi terciárního aminu při 140 °C 2 h do čísla kyselosti menšího než 2 mg KOH/g. Vznikl pevný produkt, který se rozpustí spolu s nízkomolekulárním polypropylenem ve hmot. poměru 4 : 1 na 60% roztok v xylenu.

E) Cetylalkohol se zahřívá s anhydridem kyseliny chlortetrahydroftalové při 120 °C 3 h v ekvivalentním poměru funkčních skupin do konstantního čísla kyselosti 95 mg KOH/g a vzniklý kyselý ester se pak zahřívá s epoxidovou pryskyřicí na bázi tetrabromdianu o epoxidovém ekvivalentu 0,42 ekv/100 g 6 h při 160 °C za vzniku pevné hmoty o čísle kyselosti 20 mg KOH/g.

F) Butylenglykol se zahřívá při 170 °C s kyselinou fumarovou při poměru skupin OH/COOH 0,85 za azeotropického oddestilování reakční vody do čísla kyselosti 25 mg KOH/g. Potom se přidá triglycidylisokyanurát o epoxidovém ekvivalentu 0,72 v ekvivalentním poměru funkčních skupin a systém se zahřívá při 145 °C 2 h do poklesu čísla kyselosti pod 1 mg KOH/g. Vzniklý produkt se rozpustí na 70% roztok v dibutylmaleinátu.

G) Allylalkohol se zahřívá při 50 °C pod dusíkem 3,5 h s tetrahydroftalanhydridem v ekvivalentním poměru funkčních skupin do konstantního čísla kyselosti 205 mg KOH/g. Přidá se epoxidová pryskyřice na bázi thiofenolu a methylepichlorhydridu o epoxidovém ekvivalentu 0,61 v ekvivalentním poměru funkčních skupin a směs se zahřívá při 110 °C do poklesu čísla kyselosti pod 2 mg KOH/g. Vzniklý produkt se dává jako takový.

Příklad 1

Azeotropickým postupem se připraví v reaktoru o objemu 1 000 l nenasycený polyester na bázi ethylenglykolu, methyleyklohexano-

lu, anhydridu kyseliny maleinové a anhydridu kyseliny ftalové s konverzí funkčních skupin 0,85 a naředí se v ředící kádii styrenem na 70% roztok. Za míchání při teplotě 70 °C se k nenasyčené polyesterové pryskyřici připustí 70% roztok aduktu B ve styrenu a přidá se parafin o bodu měknutí 50 až 52 °C tak, aby přídavek aduktu a parafinu činil 3 % hmot., vztaženo na pryskyřici, přičemž vzájemný poměr aduktu a parafinu je 7 : 3. Polyesterová pryskyřice se homogenizuje po dobu 30 minut a pak se ochladí na 23 °C a napustí se do sudů. Nenasyčená polyesterová pryskyřice je vhodná pro přípravu velkorozměrových laminátů ručním kladením.

U takto připravené polyesterové pryskyřice byla naměřena metodou integrální účinnosti emise styrenu o 83 % nižší oproti stejné pryskyřici bez aditiva a parafinu. Adheze stanovená metodou srovnání pevností slepů provedených pryskyřicí podle příkladu a pryskyřicí neaditivovanou činila 96 %.

Příklad 2

Nenasycená polyesterová pryskyřice na bázi ethylenglykolu, směsi methylcyklohexanolu a cyklohexanolu (v poměru 1 : 1), anhydridu kyseliny maleinové a anhydridu kyseliny ftalové se stupněm konverze funkčních skupin polyesteru 0,7, se před použitím pro laminování smísí v homogenizátoru s 0,5 % hmot. aduktu C a karnaubského vosku, přičemž poměr aduktu i karnaubského vosku činí 8 : 2. Homogenizace se provede při teplotě 20 °C po dobu 1,5 h. Potom se přidají 2 hmot. díly iniciátoru methylethylketonperoxidu a 1,5 hmot. dílu urychlovače - 1% roztoku kobaltoktoátu a po důkladném rozmíchání se pryskyřice použije pro navíjení laminátových trub o průměru 1 m.

U připravené polyesterové pryskyřice byla naměřena emise styrenu o 95 % nižší a adheze činila 98 % v porovnání s nemodifikovanou pryskyřicí. Povrchová tvrdost laminátu tepelně ne-dotvrzovaného činila po 4 dnech 11.

Příklad 3

233 640

Nenasycený polyester na bázi ethylenglykolu a propylenglykolu, anhydridu kyseliny maleinové a ftalové se po dosažení konverze funkčních skupin 0,92 ochladí v reaktoru na 80 °C, přidá se adukt A v množství 8 % hmot. (vztaženo na pryskyřici) a po 7 minutách homogenizace se polyester vypustí do ředící kádě a naředí se styrenem na 67 % roztok. Pryskyřice slouží pro výrobu plastbetonů.

U připravené polyesterové pryskyřice byla naměřena hodnota emise styrenu o 97 % nižší a adheze činila 95 % v porovnání s neaditivovanou pryskyřicí.

Příklad 4

Nenasycená polyesterová pryskyřice připravená na bázi propylenglykolu a diethylenglykolu, maleinanhydridu a kyseliny isoftalové dodávaná jako 60% roztok ve styrenu se načerpá do homogenizátoru a přidá se za míchání 60% roztok aduktu D v xylenu v množství 6 % hmot. (vztaženo na pryskyřici). Homogenizuje se po dobu 15 minut při teplotě 30 °C. Připravená pryskyřice po přidání 3 % hmot. methylcyklohexanonperoxidu s 1 % hmot. kobaltnaftenátu (obsah Co jako kovu 2 % hmot.) je vhodná pro výrobu navíjených laminátových nádrží určených pro skladování vína.

U této polyesterové pryskyřice byla naměřena emise styrenu o 78 % nižší oproti neaditivované pryskyřici. Povrchová tvrdost tužkou laminátů činila po 3 hodinách 12. Chloroformový extrakt laminátu po tepelném dotvrzení 4 h při 80 °C činil 1,1 oproti hodnotě extraktu 3,5 u neaditivované pryskyřice.

Příklad 5

Nenasycená polyesterová pryskyřice o stejném složení jako v příkladu 4 se napustí do homogenizátoru a při teplotě 20 °C

se přidá 0,1 % hmot. aduktu E a ceresinu ve vzájemném hmot. poměru 4 : 1. Po 60 minutách homogenizace se produkt použije pro výrobu stěrkových tmelů s vyšší chemickou odolností.

U této pryskyřice byla naměřena emise styrenu o 70 % nižší oproti neaditivované pryskyřici. Povrchová tvrdost tmelu měřená mikrotvrdoměrem podle Wallace činila 347,5.

Příklad 6

U pryskyřice o složení stejném jako v příkladu 3 se po dosažení konverze funkčních skupin 0,92 reakční směs ochladí na 120 °C a do reaktoru se postupně přidají jednotlivé komponenty použité pro aditivum E, a to tak, že alkohol a anhydrid se nechají reagovat po dobu 1 h a doba reakce po přidání epoxidové pryskyřice činí 2 h.

Potom se přidá ozokerit a homogenizuje se 30 minut. Vzájemný hmot. poměr aduktu k ozokeritu je 6 : 1, jejich celkový obsah v polyesteru je 9 % hmot. Po ukončení homogenizace se aditivovaný polyester naředí styrenem na 68% roztok.

Emise styrenu u nevytvrzené pryskyřice činí 5,26 mg/m²/hod, zatímco u neaditivované 78 mg/m²/hod.

Tato pryskyřice je vhodná pro přípravu samorozlévacích podlahových hmot. Povrchová tvrdost vytvrzené pryskyřice, měřeno tužkou, je 12.

Příklad 7

Nenasycená polyesterová pryskyřice epoxymethakrylátového typu o stupni konverze 0,99 rozpuštěná ve styrenu (jako 80% roztok) se při teplotě 105 °C aditivuje 5 % hmot. aditiva F a parafinu o bodu měknutí 50 až 52 °C ve vzájemném poměru 7 : 3. Homogenizuje se intenzivním mícháním 5 hodin. Porom se aditivovaná polyesterová pryskyřice doředí styrenem na 65% roztok a ochladí na 20 °C.

Pryskyřice slouží pro výrobu navíjených nádrží pro skladování a přepravu topných olejů a kerosenu.

U připravené pryskyřice byla naměřena emise styrenu o 97 % nižší oproti stejné pryskyřice bez aditiva.

Omezená kyslíková inhibice se projevuje vysokou povrchovou tvrdostí laminátu po tepelném dotvrzení 2 h při 100 °C, která činí, měřeno tužkou, 13.

Příklad 8

Tavným postupem připravená nenasycená polyesterová pryskyřice na bázi propylenglykolu, anhydridu kyseliny maleinové a fta-
lové s konverzí funkčních skupin 0,90 se z reaktoru vypustí do ředící kádě a naředí styrenem na 62% roztok. Při teplotě 30 °C se přidá za intenzivního míchání aditivum G v množství 10 % hmot. (vztaženo na pryskyřici) a nízkomolekulární polyisobutylene ve vzájemném poměru 10 : 1 a homogenizuje se 2 hodiny.

Tato pryskyřice je určena pro výrobu střešní krytiny. Emise styrenu je o 93 % nižší oproti neaditivované pryskyřici. Adheze jednotlivých vrstev laminátu je shodná jako u neaditivované pryskyřice.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 640

Způsob přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic se sníženou emisí styrenu a omezenou kyslíkovou inhibicí reakcí polyalkoholů nebo polyepoxidů s polykarboxylovými a popřípadě monokarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy či estery v tavenině nebo azeotropicky při teplotách 80 až 240 °C za současného odvádění vedlejších reakčních zplodin až do dosažení konverze funkčních skupin 0,6 až 1,0 a následujícím přídavkem styrenu a aditiv ovlivňujících reaktivitu, viskozitu a fyzikálně chemické vlastnosti konečného produktu, vyznačující se tím, že se nenasycený polyester s konverzí funkčních skupin 0,7 až 1,0 nebo polyesterová pryskyřice s obsahem styrenu homogenizuje při teplotách 20 až 180 °C po dobu 5 až 500 minut s 0,01 až 5 % hmot. nepolárních voskovitých látek s parametrem rozpustnosti 7,5 až 9, o mol. hmotnosti 300 až 10 000 a teplotě měknutí 30 až 200 °C, s výhodou parafinu, a s 0,01 až 10 % hmot. aditiv, získaných reakcí partiálních esterů na bázi alifatických, cykloalifatických, aromatických nebo heteroxyklických alkoholů a/nebo etheralkoholů o mol. hmotnosti 30 až 5 000 a alifatických, cykloalifatických nebo aromatických dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů o počtu uhlíkových atomů 4 až 20 s epoxidovými sloučeninami o epoxidovém ekvivalentu 0,05 až 0,95 a mol. hmotnosti 80 až 10 000 na bázi reakčních produktů epichlorhydrinu s látkami ze skupiny zahrnující jednomocné a vícemocné alkoholy, fenoly, vícefunkční fenoly, bisfenoly, fenolické novolaky, alifatické a aromatické mono- a polyaminy, monokarboxylové a polykarboxylové kyseliny, kyselinu isokyanurovou a alifatické i aromatické merkaptany, a to v mol. poměru karboxylových a epoxidových skupin 0,1 až 2 : 1, přičemž se tato aditiva buď přidávají jako taková, případně ve formě tuhých roztoků nebo roztoků ve styrenu či v organických nereaktivních rozpouštědlech, nebo vznikají po přídavku jejich výchozích složek do uvedeného polyesteru či polyesterové pryskyřice reakcí za uvedených podmínek in situ.