



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 10.03.73 (P. 161208)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C08g 17/14

Int. Cl.² C08G 63/46

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
PRL

Twórcy wynalazku: Jerzy Polaczek, Marian Luściński, Stefania Matyaszczyk, Edward Pęcherski, Czesław Śliwiński, Jerzy Kulowski, Andrzej Królikowski

Uprawniony z patentu: Zakłady Tworzyw Sztucznych „Nitron-Erg”,
Krupski Młyn (Polska)

Sposób wytwarzania termoplastycznych żywic alkidowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic alkidowych, zawierających w swej cząsteczce liniowe układy poliestrowe.

W dotychczas stosowanych sposobach wytwarzania żywic alkidowych jako surowce wyjściowe stosuje się zazwyczaj małowartościowe alkohole wielowodorotlenowe oraz małowartościowe kwasy wielokarboksylowe lub ich bezwodniki, uzyskując przez polikondensację wielocząsteczkowy produkt o charakterze żywicy. Taki sposób prowadzenia procesu wiąże się z szeregiem niedogodności, zwłaszcza takich jak konieczność usunięcia z lepkiej mieszaniny reakcyjnej dużej ilości wody, tworzącej się w procesie wytwarzania żywicy, a także możliwość zżelowania produktu w trakcie procesu jego wytwarzania. Produkt otrzymany tym sposobem zawiera zbyt wiele reaktywnych grup końcowych, zwłaszcza grup wodorotlenowych, ograniczających jego stosowanie na przykład do wytwarzania niektórych lakierów i spoiw poliuretanowych. W konsekwencji żywice te, przed wykorzystaniem ich do celów lakierniczych, muszą być poddawane dodatkowej modyfikacji prowadzonej zazwyczaj przy użyciu kwasów tłuszczowych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że dodając do mieszaniny reakcyjnej składającej się z małowartościowych alkoholi dwuwodorotlenowych i/lub trójwodorotlenowych oraz z małowartościowych kwasów dwukarboksylowych i/lub ich bezwodników, liniowe poliestry o dużej masie cząsteczkowej, u-

2

zyskuje się żywice alkidowe o bardzo dobrych właściwościach fizykochemicznych, umożliwiającich stosowanie tych żywic do wyrobu lakierów lub spoiw bez jakichkolwiek dodatkowych modyfikacji. Stwierdzono ponadto, że proces wytwarzania żywic alkidowej przebiega najkorzystniej wówczas, jeśli najpierw miesza się alkohole dwuwodorotlenowe i/lub trójwodorotlenowe z politereftalanem glikolu etylenowego, następnie mieszaninę tę ogrzewa się i dopiero wówczas wprowadza się do niej kwasy dwukarboksylowe lub ich bezwodniki, unikając w ten sposób niebezpieczeństwa zżelowania mieszaniny reagującej.

Sposób według wynalazku polega na stosowaniu dodatku politereftalanu glikolu etylenowego w ilości 40—90 części wagowych do mieszaniny reagującej. Mieszanina ta składa się z 6—40 części wagowych alkoholu dwuwodorotlenowego i/lub trójwodorotlenowego, takiego jak gliceryna, pentaerytryt, trójmetylopropan, glikol etylenowy, glikole polietylenowe lub glikol propylenowy albo ich mieszaniny, oraz 4—20 części wagowych kwasu dwukarboksylowego, takiego jak kwas ftalowy i/lub kwas adypinowy i/lub bezwodnik kwasu ftalowego, lub ich mieszaniny, przy czym suma wszystkich składników mieszaniny reagującej wynosi 100 części wagowych.

W sposobie według wynalazku do reaktora zaopatrzonego w płaszcz grzejny, chłodnicę oraz

wolnoobrotowe mieszadło wprowadza się odpowiednią ilość alkoholu dwuwodorotlenowego i/lub trójwodorotlenowego. Po ogrzaniu go do temperatury 240—260°C dodaje się porcjami rozdrobniony politereftalan glikolu etylenowego oraz ewentualnie dalsze ilości alkoholu dwuwodorotlenowego i/lub trójwodorotlenowego. Następnie do uzyskanej mieszaniny wprowadza się kwas dwukarboksylowy, stale mieszając zawartość reaktora. Wydzielając się ewentualnie w reakcji niewielką ilość wody odprowadza się przez chłodnicę. Przebieg reakcji kontroluje się przez pomiar liczby kwasowej i liczby hydroksylowej. Po osiągnięciu żądanych wartości tych liczb zawartość reaktora wylewa się na tacę lub granuluje. Ochłodzona żywica o barwie od jasnożółtej do brązowej ma temperaturę mięknienia zależną od rodzaju i ilości użytych alkoholi i kwasów.

Zastosowanie sposobu według wynalazku umożliwia uzyskiwanie wysokojakościowych i nie wymagających dodatkowych modyfikacji żywic alkidowych o dobrych właściwościach użytkowych. Ilość wydzielającej się w reakcji wody jest niewielka a ponadto nie zachodzi obawa zżelowania produktu w trakcie jego wytwarzania.

Stosowanie sposobu według wynalazku ilustrują niżej przedstawione przykłady.

Przykład I. W reaktorze o objętości 1 l umieszcza się 110 g gliceryny i ogrzewa ją do temperatury 240°C a następnie dodaje porcjami 400 g politereftalanu glikolu etylenowego w postaci rozdrobnionej. Pod koniec wprowadzania politereftalanu podwyższa się temperaturę do 260—270°C i utrzymuje na tym poziomie przez 1 godzinę. Tak otrzymany stop schładza się do temperatury 120°C i dodaje 70 g kwasu adypinowego. Temperaturę reakcji ponownie podwyższa się do 200—220°C i reakcję prowadzi aż do uzyskania liczby kwasowej niższej od 10 mg KOH/g. Uzyskaną żywicę barwy żółtej o temperaturze mięknienia 55°C (pierścień — kula), liczbie kwasowej 10 mg KOH/g i liczbie hydroksylowej 180 mg KOH/g wylewa się z reaktora na metalową lub porcelanową tacę i po ostudzeniu suszy.

Przykład II. W kolbie o objętości 1 l umieszcza się 55 g gliceryny, ogrzewa ją do 240°C i porcjami dodaje 400 g politereftalanu glikolu etylenowego w postaci rozdrobnionej. Pod koniec wprowadzania politereftalanu glikolu etylenowego temperaturę reakcji podwyższa się do 260—270°C i utrzymuje przez 1 godzinę. Otrzymany stop schładza się do temperatury 180°C, dodaje porcjami 55 g glikolu 1,2-propylenowego i podwyższa temperaturę stopniowo w ciągu 2 godzin do 240°C. Następnie ochładza się mieszaninę do 120°C i dodaje do niej 70 g bezwodnika kwasu o-ftalowego. Reakcję prowadzi się dalej w temperaturze 200—220°C aż do uzyskania liczby kwasowej niższej od 5 mg KOH/g. Otrzymana stała żywica ma barwę żółtą, temperaturę mięknienia około 70°C (pierścień — kula), liczbę kwasową 5 mg KOH/g i liczbę hydroksylową 180 mg KOH/g.

Przykład III. W litrowej kolbie szklanej umieszcza się 52 g pentaerytrytu i ogrzewa go do temperatury 260°C. Następnie porcjami dodaje do niego 400 g rozdrobnionego handlowego politereftalanu glikolu etylenowego. Po wprowadzeniu całości polimeru mieszaninę ogrzewa się przez 1 godzinę w temperaturze 260—270°C, po czym ochładza ją do 180°C i dodaje 50 g glikolu etylenowego. Po dokonaniu tych czynności temperaturę podnosi się w ciągu 2 godzin do 240°C, a następnie ochładza się mieszaninę do 120°C, dodaje 35 g bezwodnika kwasu o-ftalowego i ogrzewa dalej w temperaturze 200—270°C aż do uzyskania liczby kwasowej niższej od 20 mg KOH/g. Otrzymana żywica ma barwę żółtą, temperaturę mięknienia 65°C (pierścień — kula), liczbę kwasową 20 mg KOH/g oraz liczbę hydroksylową 220 mg KOH/g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termoplastycznych żywic alkidowych przez polikondensację alkoholi wielowodorotlenowych z kwasami wielokarboksylowymi i/lub bezwodnikami, **znamienny tym**, że do mieszaniny złożonej z 6—40 części wagowych alkoholi dwuwodorotlenowych i/lub trójwodorotlenowych oraz 4—20 części wagowych kwasów dwukarboksylowych lub ich bezwodników dodaje się 40—90 części wagowych politereftalanu glikolu etylenowego, przy czym suma ilości wszystkich składników mieszaniny reagującej wynosi 100 części wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że najpierw sporządza się mieszaninę alkoholi dwuwodorotlenowych i/lub trójwodorotlenowych i politereftalanu glikolu etylenowego, a następnie po jej podgrzaniu wprowadza się do niej kwasy dwukarboksylowe lub ich bezwodniki.