

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**

**OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO**

116 197



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C08G 63/48

Zgłoszono: 10.09.79 (P. 218222)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

Twórcy wynalazku: Andrzej Snieżko, Ryszard Ostrysz, Józef Koziół

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa;
Cieszyńska Fabryka Farb i Lakierów „Polifarb”,
Cieszyn (Polska)

Sposób wytwarzania żywic alkidowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic alkidowych stosowanych jako spoiwo do farb i emalii modyfikowanych kwasami tłuszczowymi, w przypadku modyfikacji żywic mieszaniną nierozszczepionych olejów i wolnych kwasów tłuszczowych, przez polikondensację w podwyższonej temperaturze kwasów karboksylowych lub ich pochodnych w postaci estrów, a zwłaszcza oligoestrów lub poliestrów z polioli.

Znane sposoby wytwarzania żywic alkidowych modyfikowanych kwasami tłuszczowymi polegają na tym, że do modyfikacji stosuje się wolne kwasy tłuszczowe lub nierozszczepione oleje (metoda glicerydowa). Czasami stosuje się kombinację tych dwóch metod używając mieszaniny wolnych kwasów tłuszczowych i olejów. Sposób modyfikacji z zastosowaniem wolnych kwasów tłuszczowych jest prostszy, i daje lepsze żywice alkidowe, jest jednak związany z dodatkowym procesem otrzymywania wolnych kwasów tłuszczowych. Niedogodnością sposobu modyfikacji nierozszczepionymi olejami jest natomiast konieczność prowadzenia dodatkowego etapu transestryfikacji olejów polioli w podwyższonej temperaturze i w obecności katalizatorów, przed zasadniczym etapem polikondensacji żywicy.

W wyniku transestryfikacji olejów uzyskuje się mieszaninę mono-, dwu- i trójglicerydów kwasów tłuszczowych oraz estry tych kwasów z innymi polioli (np. z pentaerytrytem) o różnym stopniu zestryfikowania. Mieszanina ta nosi nazwę monoglicerydów. Im więcej estrów o niskim stopniu zestryfikowania jest obecnych w układzie reakcyjnym tym lepsza modyfikacja żywicy.

Ten skomplikowany proces jest zakłócany konkurencyjnymi reakcjami polimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych i eteryfikacji polioli, w warunkach prowadzenia procesu co wpływa na obniżenie stężeń estrów polioli o niskim stopniu zestryfikowania. Określenie optymalnego składu monoglicerydów prowadzi się metodą badania rozpuszczalności w alkoholach. Im więcej monoestrów jest obecnych w układzie tym większa rozpuszczalność w metanolu lub w etanolu. Czasami, wskutek zakłóceń procesu, reakcje konkurencyjne przebiegają w tak dużym stopniu, że nie udaje się uzyskać przewidzianej technologii rozpuszczalności w alkoholach co znacznie obniża końcową jakość żywicy.

Stosując metodę kombinowaną: nierozszczepione oleje z dodatkiem wolnych kwasów tłuszczowych konieczny jest etap transestryfikacji tej mieszaniny ze względu na obecność oleju, przy czym obok typowych w/w zaburzeń przebieg transestryfikacji oleju jest dodatkowo zakłócany reakcją polioli z bardziej reaktywnymi wolnymi kwasami tłuszczowymi. W takim przypadku odpowiedni skład monoglicerydów udaje się uzyskać jedynie przy dużym wsadzie polioli. Wiąże się to jednak z niebezpieczeństwem uzyskania niekorzystnych parametrów końcowych żywicy, a zwłaszcza odporności hydrolitycznej spowodowanej wysoką wartością liczby hydroksylowej.

W przypadku stosowania do reakcji obok kwasów dwukarboksylowych ich pochodnych w postaci oligo- lub poliesterów np. oligo- lub poli(tereftalanu etylenu), przy których składnik glikolowy jest oddestylowywany w niewielkim stopniu lub wcale nie jest oddestylowywany, wprowadzenie dużej ilości poliolu w etapie transestryfikacji powoduje otrzymanie żywicy o złej jakości.

W celu otrzymania żywicy alkidowej modyfikowanej kwasami tłuszczowymi oleju lnianego i talowego w etapie transestryfikacji ogrzewano mieszaninę oleju lnianego i kwasów tłuszczowych oleju talowego z pentaerytrytem. Reakcja przebiegała długo, często nie dając w rezultacie założonej rozpuszczalności w metanolu w stosunku 1:2. Jeżeli w etapie polikondensacji obok bezwodnika ftalowego był stosowany oligo- lub poli(tereftalanu etylenu), co pociągało za sobą konieczność zmniejszenia ilości użytych poliolu, transestryfikacja przebiegała jeszcze gorzej, a przeprowadzone badania wykazywały złą jakość otrzymanej żywicy.

Podczas prac badawczych mających na celu wyeliminowanie tych niekorzystnych zjawisk na drodze optymalizacji składu surowcowego nieoczekiwanie okazało się, że prawidłowy przebieg transestryfikacji i dobre końcowe właściwości żywicy uzyskuje się zmieniając sam sposób prowadzenia reakcji, a nie skład surowcowy, nawet przy stosunkowo niewielkich ilościach użytych do reakcji poliolu.

W sposobie według wynalazku transestryfikację oleju i wolnych kwasów tłuszczowych prowadzi się w ten sposób, że w pierwszym etapie przeestryfikowuje się sam olej w temperaturze 230–270°C w obecności katalizatora np. związków ołowiu, metali alkalicznych, ceru, kadmu, cynku, tlenku ołowianego, wapnia, wodorotlenku sodu i potasu jedynie częścią od 20 do 80% wagowych całkowitej ilości stosowanych poliolu, a następnie, po uzyskaniu optymalnej rozpuszczalności monoglicerydów w alkoholach (co najmniej 1:2 w metanolu) dodaje się wolne kwasy tłuszczowe i pozostałą część poliolu i dalej ogrzewa tę mieszaninę w temperaturze transestryfikacji oleju przez 5–60 minut. Jak wykazały badania, tak dobry przebieg transestryfikacji, charakteryzujący się dobrą rozpuszczalnością monoglicerydów w metanolu, a w konsekwencji dobrą jakością żywicy można uzyskać tylko sposobem według wynalazku, zwłaszcza w przypadku stosowania do syntezy żywicy oligo- lub poliesterów np. poli(tereftalanu etylenu) lub oligotereftalanu etylenu stosuje się również bezwodnik ftalowy, kwas izoftalowy dwumetylotereftalen lub ich mieszaniny.

Przykład I. Do reaktora ładuje się 1441 g oleju lnianego, ogrzewa się do 140°C ciągle mieszając i przepuszczając gaz obojętny, dodaje się 352 g pentaerytrytu, podnosi się temperaturę do 220°C i dodaje 1 g gleyty ołowianej. Następnie podnosi się temperaturę do 250°C i prowadzi reakcję transestryfikacji oleju aż do uzyskania rozpuszczalności monoglicerydów w metanolu w stosunku objętościowym 1:3. W dalszej kolejności ładuje się 1329 g kwasów tłuszczowych oleju talowego i 351 g pentaerytrytu i przetrzymuje się zawartość reaktora w temperaturze 250°C przez 15 minut. Następnie obniża się temperaturę do 170°C i dodaje 1027 g bezwodnika ftalowego. Reakcję polikondensacji prowadzi się w temperaturze 220°C z azeotropowym oddestylowaniem wody kondensacyjnej w obecności ksylenu, aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 18 mg KOH/g i lepkości 60-proc. roztworu żywicy w benzynie lakowej 200 s.

Przykład II. Do reaktora ładuje się 1448 g oleju lnianego, ogrzewa do temperatury 140°C ciągle mieszając i przepuszczając gaz obojętny, dodaje się 265 g pentaerytrytu, podnosi się temperaturę do 220°C i dodaje 1 g gleyty ołowianej. Następnie temperaturę podnosi się do 250°C i prowadzi reakcję transestryfikacji oleju aż do uzyskania rozpuszczalności monoglicerydów w metanolu w stosunku objętościowym 1:2. W dalszej kolejności ładuje się 1335 g kwasów tłuszczowych oleju talowego i 265 g pentaerytrytu i przetrzymuje się zawartość reaktora w temperaturze 250°C przez 0,5 godziny następnie obniża się temperaturę do 210°C i ładuje 670 g poli(tereftalanu etylenu). PTE rozpuszcza się w temperaturze 250°C i po rozpuszczeniu obniża się temperaturę do 170°C i dodaje 517 g bezwodnika ftalowego. Reakcję polikondensacji prowadzi się w temperaturze 220°C z azeotropowym oddestylowaniem wody kondensacyjnej w obecności ksylenu, aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 16 mg KOH/g i lepkości 60% roztworu żywicy w benzynie lakowej 200s.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania żywic alkidowych modyfikowanych kwasami tłuszczowymi przez polikondensację w podwyższonej temperaturze produktów transestryfikacji mieszaniny olejów z kwasami tłuszczowymi, poliolami z kwasami ftalowymi lub ich pochodnymi, **znamienny tym**, że transestryfikację w podwyższonej temperaturze i w obecności katalizatora prowadzi się w dwóch etapach, przy czym najpierw przeestryfikowuje się olej częścią od 20 do 80% wagowych całkowitej ilości poliolu, po czym do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się wolne kwasy tłuszczowe i pozostałą ilość poliolu i ogrzewa w temperaturze transestryfikacji oleju przez 5–60 minut.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że oba etapy transestryfikacji prowadzi się w temperaturze 230–270°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny** tym, że jako katalizatory transestryfikacji stosuje się związki ołowiu, metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych, ceru, kadmu i cynku, a zwłaszcza tlenek ołowiaowy, wodorotlenki sodu, potasu i tlenek wapnia.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako kwasy ftalowe i ich pochodne stosuje się: bezwodnik ftalowy, kwas izoftalowy, dwumetylotereftalan, tereftalan (2-hydroksyetylowy), oligo(tereftalan etylenu), poli(tereftalan etylenu) lub ich mieszaniny.