



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203388

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 28 05 79
/21/ /PV 3632-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/12

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)
Autor vynálezu

LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., HÁJEK KAREL ing., KITZLER JAROSLAV ing.,
DRÁBEK JAN ing., KAŠKA JIRÍ ing. CSc., PARDUBICE, MACKŮ VLADIMÍR ing.,
ÚSTÍ nad Labem, RADA ANTONÍN ing., BRNÁ, ŠEDIVÝ JAROSLAV ing.,
LITOMĚŘICE, KLANČÍK LUDĚK, POVRLY a KOCIÁN ANTONÍN ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy polyesterových pryskyřic

Vynález se týká přípravy polyesterových pryskyřic způsobem, který umožňuje rychlejší průběh reakce. Tím dochází ke zkrácení doby výroby polyesterové pryskyřice a současně se významnou měrou snižuje i podíl organických nečistot v odpadních vodách a exhalátech.

Jedním ze způsobů přípravy polyesterových pryskyřic je přímá polyesterifikace, která se v průmyslovém měřítku používá nejčastěji. Dochází tu k vzájemné reakci vícesytných nasycených nebo nenasytných karboxylových kyselin či jejich derivátů, nejčastěji anhydridů a alkylesterů, s vícemocnými alkoholy. Polyesterifikace se provádí při teplotě 100 až 260 °C, nejčastěji při 160 až 240 °C, a to takovou rychlostí, aby ztráty na těkavých glykolech, případně anhydridech, byly co nejnižší. Pracuje se tzv. tavným způsobem, azeotropickým či vakuovým postupem /J. Mleziva a kol.: "Polyestery", SNTL, Praha 1979, Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, "Polyesters", Carl Hauser Verlag, München, NSR, firemní článek "Paint Manufacture, 47, č. 6 July /August 1977/ H. Kaiser: Farbe u. Lack, 84, 1, 23-27, /1978/, pod ochrannou vrstvou inertních plynů /čs. pat. č. 125 577, pat. NSR č. 1 265 414, pat. SSSR č. 228 272/. Intenzitu uvádění inertních plynů nad reakční směs nebo do reakční směsi /pat. USA č. 3 109 831-4/ nebo rychlost odpařování azeotropického rozpouštědla /pat. USA č. 2 892 813/ je podle uvedených postupů nutno udržovat na nízkém stupni, protože jinak dochází k velkému úniku glykolů, event. dalších reakčních složek. Při vakuovém postupu dochází obecně k výraznému úniku těkavých složek z reakční směsi. Zlepšení esterifikačních podmínek umožňuje jiný postup, při kterém se dosáhne zrychlení přípravy polyesterové pryskyřice současným intenzivním vhnáním inertního plynu a skrápěním odcházejících par těkavých složek a inertních plynů /čs. autorského osvědčení č. 170 442/. Tento účinný způsob přípravy polyesterových pryskyřic vyžaduje výkonový zdroj inertního plynu.

Nyní bylo shledáno, že velmi dobrého efektu lze dosáhnout jednodušším způsobem podle tohoto vynálezu, jehož předmětem je způsob přípravy polyesterových pryskyřic vzájemnou reakcí polykarboxylových kyselin obsahujících 4 až 10 atomů uhlíku či jejich funkčních derivátů, ví-

cemocných alkoholů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku a případně modifikujících sloučenin, zejména ze skupiny jednomocných alkoholů či monokarboxylových kyselin, za atmosférického nebo sníženého tlaku, při teplotě 100 až 260 °C a případně v přítomnosti inertních rozpouštědel.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se páry vedlejších reakčních produktů, vznikající během reakce, a to především vody, vedou spolu se strhávanými parami těkavých reakčních složek a popřípadě i rozpouštědel do vertikální kolony. Při průchodu kolonou jsou uváděny do styku s protiproudě stékající polyesterovou pryskyřicí a/nebo směsí jejích reakčních složek, případně s jejich roztoky v inertních organických rozpouštědlech. Zachycené zkondenzované páry reakčních složek, případně s částí rozpouštědel, se vrací do reakčního prostoru a páry vedlejších produktů, případně s parami rozpouštědel, se do průchodu kolonou odvedou ke kondenzaci v odděleném prostoru.

Tento postup lze provádět za normálního tlaku v aparatuře, tak za vakua, přičemž je zvláště výhodné vést počáteční fázi polyesterifikace, kdy dochází k významnému vývoji vedlejších reakčních produktů, zejména vody, za atmosférického tlaku a střední a konečnou fázi polyesterifikace vést za vakua.

K přípravě polyesterových pryskyřic podle vynálezu lze použít běžného zařízení pro výrobu polyesterů, tj. nerezového reaktoru s elektrickým indukčním či odporovým ohřevem, případně s ohřevem pomocí teplonosného média. Reaktor je opatřen vhodným míchadlem, teploměry, příslušnými výpustěmi, přívody pro dávkování surovin, event. speciálními měřicími přístroji. Nad reaktorem je umístěna vertikální kolona, jejíž funkcí je zachytit a zkondenzovat unikající glykoly a další těkavé složky, ale propustit vedlejší reakční produkty. Typ kolony, druh náplně apod. je vhodné volit podle velikosti aparatury, druhu výchozích reakčních složek z hlediska jejich korozivnosti apod. Je výhodné, jestliže je kolona opatřena topným pláštěm s jednou nebo více sekcemi. Do spodní či střední části kolony ústí přívod par z reaktoru, ze spodní části zařízení případně jako dělicí nádoba se odvádí zpět do reaktoru reflux. Hlava kolony je spojena se sestupným chladičem, jednou nebo dvěma dělicími nádobami a sborníkem. Zařízení je doplněno dávkovacími čerpadly, jimiž se načerpává do hlavy kolony reakční směs polyesterové pryskyřice nebo její roztok v inertních rozpouštědlech.

Postupuje se tak, že se do reaktoru zanesou reakční složky, roztaví se a pak se mícháním zhomogenizují, načež se reakční směs vyhřeje na teplotu 140 až 170 °C, při níž začíná docházet k uvolňování par vedlejších reakčních složek, které se vedou do vertikální kolony. Tehdy se do hlavy kolony začne dávkovat reflux. Refluxem může být roztok předem připraveného polyesteru v inertním organickém rozpouštědle, roztok reakční směsi v inertním organickém rozpouštědle, samotná tavenina reakční směsi nebo polyesteru, případně jejich kombinace. Tímto refluxem se řídí teplotní režim kolony.

Teplota dávkovaného refluxu má být podstatně nižší, než je teplota reakční směsi v reaktoru, a může se pohybovat podle viskozity refluxu v rozmezí od 20 do 150 °C. Tento reflux působí prakticky jako absorpční či extrakční činidlo pro glykoly a jiné těkavé podíly, jež z reaktoru odcházejí, přičemž páry vody, případně inertních rozpouštědel, odcházejí snadno z refluxující kapaliny v koloně. Organické rozpouštědlo může v tomto případě přebírat latentní teplo uvolňující se kondenzací glykolů v refluxu. Relativně malá kvanta inertního plynu užívaná jako ochranná atmosféra nad hladinou reakční směsi neolivní přítom nikterak ani rozměry, ani chod kolony.

Podle doposud známých postupů bylo možné začínat s esterifikací za vakua, jež se považuje za její poslední fázi, až po dosažení relativně nízkých čísel kyselosti reakční směsi. Postupem podle předloženého vynálezu se docílí významné zkrácení doby polyesterifikace právě tím, že je možné polyesterifikaci za vakua zahájit mnohem dříve, neboť polyesterifikace probíhá, jak známo, za vakua velmi rychle. Nevýhoda např. vakuového postupu, při němž docházelo dříve k významnému úniku reakčních složek, se předloženým postupem, při němž se těkající složky zachycují do reakční směsi, jež má však nižší teplotu než reakční směs v reaktoru, sníží na minimum.

K přípravě polyesterových pryskyřic podle uvedeného vynálezu lze použít zejména těchto surovin a jejich směsí. Z vícemocných alkoholů etylenglykol, 1,2-propylenglykol, 1,3-propylenglykol, 1,2-butylenglykol, 1,3-butylenglykol, 1,4-butylenglykol, 1,6-hexandiol, 1,10-dekandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, dipropylenglykol, cyklohexandiol, xylenglykoly,

níšemolekulární polyalkylenglykoly a sušstituční deriváty jmenovaných diolů. Z výšemocných alkoholů lze pak použít glycerin, trimetyloletan, trimetylolpropan, pentaerytritol, z nenasycených kyselin a jejich funkčních derivátů pak ftalanhydrid, kyselinu izoftalovou, tereftalovou, adipovou, sebakovou, tetrahydroftalanhydrid, chlortetrahydroftalanhydrid, anhydrid kyseliny trimelitové, dianhydrid kyseliny pyromellitové atd. Z α, β -nenasycených polykarboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů je pak výhodné použít kyselinu akrylovou, maleinovou, fumarovou, maleinanhydrid, jejich halogen- a metyl-deriváty, kyselinu chlormaleinovou, itakonovou, citrakonovu a jejich anhydridy. Jako modifikujících složek může být použito především olefinických nenasycených sloučenin schopných kopolymerizace s nenasycenými polyesteru, hlavně styren a jeho halogenderiváty, metylmetakrylát, butylmetakrylát, akrylonitril, akrylamid, dialylftalát, dialylfumarát, triallylkyanurát. Z dalších složek pak přicházejí v úvahu zejména nízkomolekulární epoxidové, fenolické a izokyanátové sloučeniny.

Způsobem přípravy polyesterových pryskyřic podle tohoto vynálezu lze značně zrychlit přípravu polyesterů a omezit ztráty těkavých reakčních složek bez nároků na zdroj větších kvant inertního plynu.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru o obsahu 1 500 l, vybaveného indukčním ohřevem, kotvovým míchadlem, chladicím, resp. ohřívacím hadem, teploměry a kolonou o J_g 250 mm a délce 1 500 mm s náplní Raschigových kroužků o rozměru 25x25 mm, sestupným chladičem, dělicí nádobou pro destilát a dávkovacím čerpadlem s temperačním okruhem se naváží 154,7 kg /1,0452 kgmolu/ ftalanhydridu, 351,5 kg /2,4042 kgmolu/ kyseliny adipové, 500 kg /4,7990 kgmolu/ neopentylglykolu a 27,5 kg /0,2030 kgmolu/ trimetylolpropanu. Zapne se indukční ohřev a reakční směs se opatrně roztaví. Pak se spustí míchání a teplota se zvýší na 155 až 160 °C, kdy se začíná uvolňovat esterifikační voda. Od tohoto okamžiku se začne do hlavy kolony dávkovat pomocí čerpadla reakční směs, ochlazená v přívodním potrubí kondenzátem na 100 °C. Podle intenzity ohřevu se nastaví množství refluxu na objem 40 až 70 kg/h. Teplota v hlavě kolony se udržuje pomocí tohoto nástřiku v intervalu 95 až 110 °C. Pryskyřice se stékající kolonou zachycuje neopentylglykol a ze dna kolony odchází zpět do reaktoru pod hladinu reakční směsi. Páry vody odcházejí kolonou do sestupného chladiče, kde kondenzují. Po dosažení čísla kyselosti reakční směsi 100 mg KOH/g se zapojí aparatura na vodní vývěvu a při tlaku 10 kPa a při dávkování refluxu, teplého 100 °C, 20 až 40 kg/hod se esterifikace dokončí při dosažení čísla kyselosti reakční směsi 10 až 12 mg KOH/g. Doba esterifikace činí 10,5 h a ztráty na těkavých glykolech jsou menší než 1,5 hmot. % jejich násady.

P ř í k l a d 2

Do reaktoru popsáno v příkladu 1 se předloží 397,7 kg 1,2-propylenglykolu a za míchání se přidá 394,8 kg kyseliny izoftalové a 233 kg maleinanhydridu. Zapne se topení reaktoru a reakční směs se vyhřeje, resp. nechá vystoupit na teplotu 150 °C, kdy začíná odcházet reakční voda. Od začátku destilace se do hlavy kolony uvádí pomocí dávkovacího čerpadla cca 60% roztok tohoto nenasyceného polyesteru v xylenu, vytemperovaný v přívodním potrubí na teplotu cca 80 °C. Množství dávkovaného roztoku se pohybuje v rozmezí 25 až 40 kg/h. Teplota v hlavě kolony se udržuje v intervalech 90 až 100 °C. Reakční směs se během destilace postupně vyhřeje až na 210 °C. Při dosažení této teploty se aparatura zapojí na vývěvu a tlak v reaktoru se sníží na hodnotu 7 až 8 kPa. Množství dávkovaného refluxu se sníží na 10 až 20 kg/h a pokračuje se v esterifikaci až do dosažení čísla kyselosti reakční směsi pod 35 mg KOH/g. Po dosažení této hodnoty se esterifikace ukončí, dávkování refluxu se zastaví, aparatura se odpojí od vývěvy a tlak v reaktoru se upraví na atmosférický. Reakční směs se ochladí na 150 °C, kdy se přidá 0,02 % hmot., vztaženo na hmotnost směsi, hydrochinonu, přidá 598 kg styrenu, čímž se získá 60% roztok polyesterové pryskyřice. Doba polyesterifikace činí celkem 12 h a ztráta propylenglykolu je nižší než 2 % hmotová, vztaženo na jeho násadu.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy polyesterových pryskyřic vzájemnou reakcí polykarboxylových kyselin, obsahujících 4 až 10 atomů uhlíku nebo jejich funkčních derivátů, vícemocných alkoholů, obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku a případně modifikujících sloučenin zejména ze skupiny jednomocných alkoholů či monokarboxylových kyselin, za atmosférického nebo sníženého tlaku, při teplotě 100 až 260 °C a případně v přítomnosti inertních rozpouštědel, vyznačený tím, že se páry vedlejších reakčních produktů, vznikající během reakce, a to především vody, vedou spolu se strhávanými parami těkavých reakčních složek, popřípadě i rozpouštědel do vertikální kolony, kde jsou při jejím průchodu uváděny do styku s protiproudě stékající polyesterovou pryskyřicí a/nebo směsí jejích reakčních složek, případně s jejich roztoky v inertních organických rozpouštědlech, přičemž zachycené zkondenzované páry reakčních složek, případně s částí rozpouštědel, se vrací do reakčního prostoru a páry vedlejších produktů, případně s parami rozpouštědel, se po průchodu kolonou odvedou ke kondenzaci v odděleném prostoru.