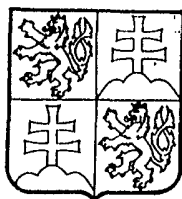


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 606

(21) PV 4306-87.B  
(22) Přihlášeno 11 06 87

(40) Zveřejněno 13 12 89  
(45) Vydáno 04 06 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 63/46  
C 08 G 63/20

(75) Autor vynálezu GRIMMER JIŘÍ ing.,  
BLAHNÍK ALEŠ ing.,  
BRAUN STANISLAV ing.,  
HÖPPNER WERNER ing.,  
VALIŠ JAROSLAV ing.,  
MUSIL LUBOMÍR ing. CSc., PRAHA

(54) Modifikovaná polyesterová pryskyřice

(57) Modifikovaná polyesterová pryskyřice  
připravitelná současnou reakcí trimetylol-  
propanu, neopentylglykolu, kyseliny adipo-  
vé, kyseliny isoftalové, nasycené monokar-  
boxylové alifatické kyseliny a epoxidové  
pryskyřice. Modifikovaná polyesterová pry-  
skyřice vykazuje dobré mechanické vlast-  
nosti vypálených nátěrů a dobrou stabili-  
tu roztoků pryskyřice.

Vynález se týká modifikované nasycené polyesterové pryskyřice, která je určena pro formulaci vypalovacích rozpouštědlových nátěrových hmot.

Nasycené polyesterové pryskyřice patří mezi důležité produkty pro výrobu vypalovacích nátěrových hmot, které se používají zejména při lakování kovových pásů (coil coating), při povrchové úpravě obalů i automobilových karosérií.

Původní lineární polyestery, které dosáhly technického významu, vyráběné na bázi kyseliny tereftalové a etylenglykolu, byly určeny pro výrobu syntetických vláken. Částečně modifikované trifunkčními alkoholy aj. surovinami našly upotřebení jako elektroizolační laky v elektrotechnickém průmyslu, při lakování měděných a hliníkových vodičů. Jejich nevýhodou pro širší aplikaci je jejich omezená rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech. Ponejvíce se používají jako roztoky ve směsi alkylfenolů s vyššími aromáty. Další nevýhodou pro širší uplatnění je vysoká teplota vytvrzení a malá snášenlivost s jinými pryskyřicemi.

Nasycené polyesterové pryskyřice pro vypalovací nátěrové hmoty určené pro povrchovou úpravu kovů se v současné době vyrábějí kondenzací vícesytných kyselin, jako je kyselina adipová, sebaková, tereftalová, isoftalová, anhydrid kyseliny trimelitové aj., s vícefunkčními alkoholy, jako je etylenglykol, propylenglykol, butandiol, cyklohexandimetanol, trimetylolpropan aj. Vhodný výběr alkoholů a kyselin a jejich optimální poměr přispěl ke zlepšení řady vlastností, jako je rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech (alkoholy, estery, aromatické uhlovodíky), snášenlivost s jinými pryskyřicemi, a tím i ke snížení vypalovacích teplot až na 120 °C.

Důležitou složkou polyesterů jsou vícefunkční alkoholy. Přítomnost vícefunkčního alkoholu, např. trimetylolpropanu v polyesteru formulovaného na bázi dvojsytných kyselin a dvoufunkčních alkoholů, vede ke tvorbě částečně rozvětvené molekuly a tím zlepšuje snášenlivost s ostatními pryskyřicemi i rozpustnost vlastního polyesteru. Obsah tří, příp. vícefunkčních alkoholů musí být však optimální a poměrně nízký, neboť vyšší obsah způsobuje nebezpečí želatinace, je nutno pracovat s vyšším obsahem OH-skupin a reakci je nutno ukončit při vyšším čísle kyselosti a nižší viskozitě.

Polyestery s nižším obsahem trifunkčních alkoholů jsou jen nepatrně rozvětvené a mají zhoršenou rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech, případně jejich roztoky jsou nestabilní a mají tendenci ke tvorbě zákalů až sedlin.

Tak např. polyester A připravený kondenzací 0,32 mol trimetylolpropanu, 3,97 mol neopentylglykolu, 2,3 mol kyseliny isoftalové a 1,55 mol kyseliny adipové o čísle kyselosti < 10 mg KOH/g má v kombinaci s melaminovými pryskyřicemi dobré mechanické vlastnosti, avšak omezenou stabilitu roztoků ve směsi běžných organických rozpouštědel. Roztok této pryskyřice ve směsi butylacetát, xylen, butylglykol (3 : 1 : 1 hmot. d.) o koncentraci 60 % hmot., vykazuje do 14 dní zákal a do 1 měsíce sedlinu. Nátěrová hmota formulovaná na bázi tohoto polyesteru s TiO<sub>2</sub> o OKP 20 v kombinaci s melaminovou pryskyřicí a vypalovaná při teplotě 120 °C po dobu 30 min má tvrdost nátěru 50 % (kyvadlo), úder 50 cm, hloubení podle Erichsena 9,0 mm, odolnost vůči vodě: puchýřky na 10 % plochy (24 h. ve vodě), přilnavost st. 1, tloušťka nátěru 35 μm.

Polyester B připravený s vyšším obsahem trimetylolpropanu, např. z 1,32 mol trimetylolpropanu, 3 mol neopentylglykolu, 1,8 mol kyseliny isoftalové a 1,8 mol kyseliny adipové o čísle kyselosti 15 až 20 se vyznačuje dobrou rozpustností a stabilitou, avšak mechanické vlastnosti vypáleného nátěru jsou nižší než u dříve uvedeného. Stabilita roztoku polyesteru B ve stejných rozpouštědlech jako u polyesteru A, je > 3 měsíce bez zákalů a sedliny. Nátěrová hmota formulovaná jako s polyesterem A vykazuje tyto hodnoty: tvrdost 45 %, úder 10 cm, hloubení podle Erichsena 7,3 mm, odolnost vůči vodě: puchýřky po celé ploše, přilnavost stupeň 1, tloušťka 35 μm.

Uvedené nevýhody obou polyesterů odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je modifikovaná polyesterová pryskyřice, připravitelná současnou reakcí 0,4 až 1,5 mol.dílů trimetylolpropanu, 5,0 až 7,1 mol. dílů neopentylglykolu, 3,3 až 3,7 mol. dílů kyseliny isoftalové, 2,2 až 2,6 mol. dílů kyseliny adipové, nasycené monokarboxylové kyseliny o počtu  $C_6$  až  $C_{18}$  v množství 0,1 až 10 % hmot. na polyesterovou pryskyřici a epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 750 až 950 a teplotě měknutí 85 až 100 °C v množství 0,1 až 10 % hmot. na polyesterovou pryskyřici při teplotě 160 až 240 °C do čísla kyselosti  $< 15$  mg KOH/g.

Modifikace polyesterové pryskyřice současnou reakcí s malým množstvím epoxidové pryskyřice a monofunkční alifatické nasycené kyseliny vede k produktům s dobrými mechanickými vlastnostmi a dobrou stabilitou roztoků a příprava je podstatně jednodušší než metody přeesterifikační anebo používající k modifikaci epoxiesteru (J. Mleziva a kol.: Polyester, SNTL, 1978, str. 266).

Vypalovací nátěrové hmoty na bázi této pryskyřice mají vysokou tvrdost, jsou odolné hloubení podle Erichsena a jsou odolné vůči tvorbě puchýřků (ponor ve vodě).

#### Příklad 1

Do reaktoru opatřeného míchadlem, deflegmátorem, kondenzátorem a dělicí nádobkou se předloží 117 hmot. d. trimetylolpropanu, 597 hmot. d. neopentylglykolu a směs se zahřeje na 120 °C. Po roztavení alkoholů se postupně přidá do reaktoru 31 hmot. d. epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 750 až 950 a teplotě měknutí 80 až 100 °C, 577 hmot. d. kyseliny isoftalové, 339 hmot. d. kyseliny adipové a 31 hmot. d. kyseliny alurové. Po uzavření reaktoru se přidá 48 hmot. d. xylenu a teplota se postupně zvýší na 230 až 235 °C. Uvedená teplota se udržuje za míchání a současného oddestilování reakční vody tak dlouho, až číslo kyselosti reakční směsi poklesne pod 15 mg KOH/g. Roztok této pryskyřice připravený jako u polyesteru A je stabilní více než 3 měsíce. Nátěrová hmota připravená jako u polyesteru A vykazuje tyto hodnoty: tvrdost nátěru 55 % (kyvadlo), úder 55 cm, hloubení podle Erichsena 9,2 mm, odolnost vůči vodě (24 h) bez puchýřků, přilnavost st. 1, tloušťka nátěru 40  $\mu$ m.

#### Příklad 2

Do reaktoru opatřeného míchadlem, deflegmátorem, kondenzátorem a dělicí nádobkou se předloží 135 hmot. d. trimetylolpropanu a 578 hmot. d. neopentylglykolu a směs se zahřeje na 120 °C. Po roztavení alkoholů se postupně přidá do reaktoru 77 hmot. d. epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 750 až 950 a teploty měknutí 80 až 100 °C, 578 hmot. d. kyseliny isoftalové a 83 hmot. d. kyseliny laurové a 339 hmot. d. kyseliny adipové. Aparatura se uzavře, přidá se 48 hmot. d. xylenu a teplota se postupně zvyšuje na 140 °C. Reakce probíhá pod zpětným chladičem do doby než teplota v reaktoru klesne zpět na 125 °C. Proces se přepne na ezeotropický s použitím deflegmátoru a teplota násady se postupně zvýší na 230 °C za současného oddestilování reakční vody. Reakce je ukončena při poklesu čísla kyselosti násady pod 15 mg KOH/g. Roztok této pryskyřice připravený jako u polyesteru A je stabilní více než 3 měsíce. Nátěrová hmota připravená jako u polyesteru A vykazuje tyto hodnoty: tvrdost nátěru 58 %, úder 50 cm, hloubení podle Erichsena 9,0 mm, odolnost vůči vodě: ojedinělé nepatrné puchýřky na ploše  $< 10$  %, přilnavost st. 1., tloušťka 37  $\mu$ m.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Modifikovaná polyesterová pryskyřice připravitelná současnou reakcí 0,4 až 1,5 mol. dílů trimetylolpropanu, 5,0 až 7,1 mol. dílů neopentylglykolu, 3,3 až 3,7 mol. dílů kyseliny isoftalové, 2,2 až 2,6 mol. dílů kyseliny adipové, nasycené monokarboxylové kyseliny o počtu  $C_6$  až  $C_{18}$  v množství 0,1 až 10 % hmot. na polyesterovou pryskyřici a epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 750 až 950 a teplotě měknutí 85 až 100 °C v množství 0,1 až 10 % hmot. na polyesterovou pryskyřici při teplotě 160 až 240 °C do čísla kyselosti < 15 mg KOH/g.