



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261151

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 28 01 87
(21) PV 559-87.K

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 63/12
C 08 G 63/46

(44) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

VAŠIČEK ZDENĚK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ, HÁJEK KAREL ing.,
RŮŽIČKOVÁ JIŘINA ing., BLAŽKOVÁ DANA ing., PARDUBICE

(54) Polyesterové pryskyřice a způsob jejich výroby

Polyesterové pryskyřice složené z esterově vázaných polymerních karboxylových kyselin s číslem kyselosti 80 až 200 mg KOH.g⁻¹ a průměrné číselné molekulové hmotnosti Mn 500 až 20 000 nebo jejich směsí s pryskyřičnými kyselinami nebo jejich aduktů s alfa, beta-nenasycenými karboxylovými kyselinami s počtem uhlíkových atomů 3 až 6 nebo s jejich anhydridy, dále z polymerních hydroxylových sloučenin s průměrnou číselnou molekulovou hmotností Mn 500 až 20 000 a případně z acyklických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami. Při jejich přípravě se směs reakčních složek podrobí jednostupňové nebo postupné reakci za přítomnosti organických rozpouštědel nebo v atmosféře inertních plynů při teplotě 150 až 260 °C za současného odstraňování reakční vody až do poklesu čísla kyselosti pod 20 mg KOH.g⁻¹. Konečný produkt se případně zbaví rozpouštědel a vody oddestilováním při tlaku 1 až 10 kPa.

Vynález se týká polyesterových pryskyřic s teplotou měknutí 90 až 190 °C a způsobu jejich výroby používaných zejména pro přípravu nátěrových hmot, tiskových a značkovacích barev, lepidel, tmelů a klíždídel papíru.

Polyestery z terpendienových aduktů a fenolických pryskyřic jsou už dlouho známy a v oboru nátěrových hmot a tiskových barev také technicky používány (A. Knop, W. Scheib: Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1979; W. Sandermann: Naturharze, Terpentinöl, Tallöl, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1960; W. Krumbhaar: Coating and Ink Resins, Reinhold Publishing Corp. USA 1947). Jedná se o reakční produkty polymerních hydroxylových sloučenin, zejména fenolformaldehydových kondenzátů, případně též vícemocných alkoholů, jako např. glycerolu a pentaerythritolu a pryskyřičných kyselin, zejména kalafuny a maleinanhydridu. Syntéza sestává z přidávání fenolformaldehydového nebo dianformaldehydového kondenzátu k tavenině kalafuny nebo její směsi s aduktem kalafuny s maleinanhydridem při relativně nízké teplotě, následuje další zahřívání a konečné doesterifikování případně vícemocnými alkoholy. V některých případech se kalafuna esterifikuje nejdříve polyalkoholy a fenolický kondenzát se k esteru přidává v dalším procesu. Získávají se tak velmi tvrdé a křehké produkty, které jsou někdy omezeně rozpustné v běžných organických rozpouštědlech a nedostatečně snášitelné s různými syntetickými lakařskými pryskyřicemi.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou polyesterové pryskyřice na bázi reakčních produktů karboxylových kyselin nebo jejich funkčních derivátů s polyhydroxylovými sloučeninami nebo jejich funkčními deriváty, s teplotou měknutí 90 až 190 °C a způsob jejich výroby. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že polyesterové pryskyřice obsahují 65 až 85 % hmot. esterově vázaných polymerních karboxylových kyselin s číslem kyselosti 80 až 200 mg KOH.g^{-1} a průměrné číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 500 až 20 000, zejména ze skupiny akrylátových či styrenakrylátových polymerů a kopolymerů alfa, beta-nenasycených karboxylových kyselin s pentenem, hexenem, indenem, isoprenem, styrenem, piperylenem, butadienem, cyklopentadienem a dicyklopentadienem, nebo jejich směsí s 5 až 95 % hmot. pryskyřičných kyselin nebo jejich aduktů s alfa, beta-nenasycenými karboxylovými kyselinami s počtem 3 až 6 uhlíkových atomů nebo s jejich anhydridy, dále 5 až 25 % hmot. polymerních hydroxylových sloučenin s průměrnou číselnou molekulovou hmotností $\bar{M}_n$ 500 až 20 000, zejména ze skupiny fenolformaldehydových kondenzátů o molárním poměru fenolu a formaldehydu 1:1 a viskozitě 80 až 150 mPa.s při sušině 60 až 65 % hmot. a případně též až 12 % hmot. acyklických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami. Polyesterové pryskyřice podle tohoto vynálezu se připravují tak, že se jednostupňové nebo postupné reakci podrobí směs obsahující výše uvedené polymerní karboxylové kyseliny s číslem kyselosti 80 až 200 mg KOH.g^{-1} a průměrné číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 500 až 20 000, pryskyřičné kyseliny nebo jejich adukty s alfa, beta-nenasycenými karboxylovými kyselinami se 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo jejich anhydridy. Dále tato směs obsahuje výše uvedené polymerní hydroxylové sloučeniny s číselnou molekulovou hmotností $\bar{M}_n$ 500 až 20 000 a případně acyklické polyalkoholy se 2 až 6 hydroxylovými skupinami. Reakce probíhá za přítomnosti rozpouštědel ze skupiny aromatických uhlovodíků a/nebo v atmosféře inertních plynů při teplotě 150 až 260 °C za současného odstraňování reakční vody až do poklesu čísla kyselosti pod 20 mg KOH.g^{-1} , načež se konečný produkt případně zbaví organických rozpouštědel a reakční vody oddestilováním při tlaku 1 až 10 kPa.

Polyesterové pryskyřice podle tohoto vynálezu mají ve srovnání se známými kalafunou modifikovanými fenolickými pryskyřicemi řadu předností. Vyznačují se velkou tvrdostí, křehkostí, ale i dobrou houževnatostí. Jejich teplota měknutí se pohybuje v rozmezí 90 až 190 °C a číslo kyselosti pak v rozmezí 10 až 50 mg KOH.g^{-1} . Jsou velmi dobře rozpustné v běžných organických rozpouštědlech jako jsou aromatické uhlovodíky, ketony a estery, snadno se mísí s lakařskými pojivy, např. s oleji, alkydovými pryskyřicemi, estery epoxidových pryskyřic, deriváty celulózy a zvláště výše měknoucí typy jsou vhodné jako součást tiskových barev. Všechny tyto vlastnosti lze v širokém rozsahu obměňovat jak volbou různých druhů a množství výchozích komponent tak i změnou výrobní technologie.

Polyesterové pryskyřice podle tohoto vynálezu jsou reakční produkty karboxylových kyselin nebo jejich směsí s pryskyřičnými kyselinami či jejich funkčními deriváty a polymerních hydroxylových sloučenin, případně acyklických polyalkoholů nebo derivátů těchto výchozích látek.

Kyselinová složka je zastoupena především polymerními karboxylovými kyselinami na bázi homopolymerů a kopolymerů alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin či jejich anhydridů nebo jimi modifikovaných nenasycených polymerů o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 20 000 alfa,beta-nenasycené karboxylové kyseliny zahrnují kyselinu akrylovou, methakrylovou, krotonovou, maleinovou, fumarovou, citrakonovou, pyrocinchonovou, mesakonovou, itakonovou nebo jejich příslušné anhydridy, především pak maleinanhydrid. Z homopolymerů alfa,beta-nenasycených monokarboxylových kyselin přichází především v úvahu kyselina polyakrylová a polymethakrylová. Kopolymery uvedených nenasycených karboxylových kyselin a jejich anhydridů obsahují jako komonomery monoolefiny, jako např. ethylen, propylen, buteny, penteny, hexeny, hepteny, vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylacetát, (meth)akrylové a allylové sloučeniny, cyklopenteny, cyklohexeny, inden, methylinden, kumaron a diolefiny (butadien, izopren, piperylen, dimethylbutadien, chloropren, pentadieny, hexadieny, cyklopentadien, dicyklopentadien, cyklohexadien). Ke kopolymeraci s nenasycenými kyselinami lze použít buď jednotlivé monomery s jednou nebo se dvěma dvojnými vazbami, anebo jejich různé vzájemné směsi. Místo uvedených komonomerů lze ke kopolymeraci nebo a adici nenasycené kyselinové složky použít jejich kapalných oligomerů, ko oligomerů nebo nízkomolekulárních homopolymerů a kopolymerů obsahujících dvojnou vazbu.

Druhou kyselinovou komponentu zahrnují pryskyřičné kyseliny nebo jejich adukty s alfa,-beta-nenasycenými karboxylovými kyselinami a jejich anhydridy. Výchozí surovinou pryskyřičných kyselin je kalafuna. V ní je obsažena především kyselina abietová a levopimarová, dále neoabietová, palustrová, dehydroabietová, hydroabietová, dextropimarová a isodextropimarová. K adici na pryskyřičné kyseliny lze použít již výše uvedených alfa,beta-nenasycených monokarboxylových a dikarboxylových kyselin a jejich anhydridů, hlavně maleinanhydrid a kyselinu akrylovou.

Alkoholickou složku tvoří polymerní hydroxylové sloučeniny s molekulovou hmotností 500 až 20 000. Zahrnují především fenolformaldehydové kondenzáty, kde vedle fenolu je možno použít dian, trikresolovou nebo xylenolovou směs, směsi isopropylfenolu, ethylfenolu, p-kumylfenol, p-terc.butylfenol, vedle formaldehydu 38% lze aplikovat paraformaldehyd 85 až 95%. Nejčastěji se uplatňují fenolformaldehydové a dianformaldehydové kondenzáty.

Jako druhou alkoholickou složku lze případně užít acyklické polyalkoholy obsahující 2 až 6 hydroxylových skupin. Především jde o glykoly, jako např. ethylenglykol, propylen-glykoly, butylenglykoly, neopentylglykol, diethylenglykol, dipropylenglykol, triethylenglykol a další polyalkylenglykoly, dále pak alkoholy trojmocné, jako např. glycerol, 1,1,1-trimethylolethan, 1,1,1-trimethylolpropan, 2,3,4-pentantriol, 1,2,3-trihydroxybutan, 1,2,6-hexantriol a alkoholy čtyřmocné až šestimocné, jako např. pentaerythritol, dipentaerythritol, arabitol, sorbitol, xylitol, mannitol. Uvedené polyalkoholy nebo jejich deriváty se k esterifikaci používají jednotlivě nebo ve vzájemných směsích. Největší technický význam má glycerol a pentaerythritol.

Výroba polyesterových pryskyřic podle tohoto vynálezu obecně zahrnuje známé postupy, při kterých se polymerní karboxylové kyseliny, případně spolu s pryskyřičnými kyselinami či jejich adukty, podrobí přímé esterifikaci s vícemocnými alkoholickými složkami při teplotě až 250 °C. Použité kyselinové složky se obvykle připraví předem tak, že se na výchozí nenasycené polymery a odděleně též na pryskyřičné kyseliny kalafuny naadují alfa, beta-nenasycené karboxylové kyseliny či jejich anhydridy, přednostně pak maleinanhydrid. Výhodný je způsob syntézy těchto aduktů už v první fázi přípravy polyesterových pryskyřic, a to uvedenou maleinizací směsi nenasycených polymerů a pryskyřičných kyselin při teplotě 150 až 210 °C. V další fázi následuje esterifikace vzniklých karboxylových kyselin polymerními hydroxylovými sloučeninami, přednostně fenolformaldehydovými nebo dianformaldehydovými

a nakonec se případně provádí doesterifikace polyalkoholy, hlavně glycerolem a pentaerythritolem, při teplotě 180 až 220 °C. Reakce se ukončí do dosažení požadovaného čísla kyselosti a teploty měknutí polyesterové pryskyřice. Polyesterové pryskyřice podle tohoto vynálezu jsou vhodné zejména pro přípravu nátěrových hmot, tiskových a značkovacích barev, lepidel, tmelů a klížídel papíru.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení. Teploty měknutí polyesterových pryskyřic byly stanoveny podle ČSN 65 7060.

P ř í k l a d 1

Polyesterová pryskyřice obsahuje 82 % hmot. esterově vázané polymerní karboxylové kyseliny o číslu kyselosti 82 mg KOH.g⁻¹ s výslednou číselnou molekulovou hmotností $\bar{M}_n$ 600. Tato polymerní karboxylová kyselina je připravena adicí 8 hmot. dílů maleinanhydridu na 92 hmot. dílů kopolymeru pentenu, hexenu, indenu, styrenu, butadienu, cyklopentadienu, dicyklopentadienu. Polyesterová pryskyřice se připraví tak, že se roztaví 830 g polymerní karboxylové kyseliny na bázi výše uvedeného kopolymeru a maleinanhydridu, dále se postupně přidá 152 g fenolformaldehydového kondenzátu rezolu s molárním poměrem fenol-formaldehyd 1:1 o číslu molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 650, viskozitě 90 mPa.s, sušině 60 % a 30 g glycerolu za přídavku 30 g xyleny. Tato směs se podrobí postupné azeotropické esterifikaci při teplotě 230 °C, přičemž číslo kyselosti klesne na 17 mg KOH.g⁻¹. Za tlaku 10 kPa se oddestiluje xylén a získá se tvrdá polyesterová pryskyřice s teplotou měknutí 95 °C vhodná pro formulaci nátěrových hmot.

P ř í k l a d 2

Polyesterová pryskyřice obsahující 69 % hmot. esterově vázaných karboxylových kyselin tvořených směsí 92 hmot. dílů kalafuny a 8 hmot. dílů polymerní kyseliny připravené reakcí 12 hmot. dílů kyseliny akrylové a 88 hmot. dílů kopolymeru isoprenu, piperylenu, pentenu, hexenu, cyklopentadienu a indenu o číslu kyselosti 88 mg KOH.g⁻¹ s výslednou číselnou molekulovou hmotností $\bar{M}_n$ 18 500. 73 g polymerní karboxylové kyseliny připravené z výše popsaného kopolymeru se v baňce roztaví s 840 g kalafuny, dále se postupně přidá za současného zahřívání 330 g dianformaldehydového resolu s molárním poměrem dian-formaldehyd 1:1, sušinou 65 %, viskozitou 120 mPa.s o číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 19 200 a 80 g pentaerythritolu a podrobí se azeotropické esterifikaci při teplotě 170 °C za přídavku 25 g xyleny. Esterifikace se ukončí při poklesu čísla kyselosti na 15 mg KOH.g⁻¹ a pak při tlaku 1 kPa se oddestiluje xylén. Získaná polyesterová pryskyřice má teplotu měknutí 185 °C vhodná pro formulaci tiskových barev.

P ř í k l a d 3

Polyesterová pryskyřice obsahující 77 % hmot. esterově vázaných karboxylových kyselin tvořených směsí 93 hmot. dílů polymerní karboxylové kyseliny připravené Friedel-Craftsovou reakcí pentenu, hexenu, cyklopentadienu, indenu, butadienu a maleinanhydridu o výsledné číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 1 500 a číselné kyselosti 80 mg KOH.g⁻¹ a 7 hmot. dílů kalafuny. Tato pryskyřice se připraví tak, že 87 g výše uvedených polymerní karboxylové kyseliny se podloží do baňky společně s 66 g kalafuny, 97 g fenolformaldehydového kondenzátu resolu s molárním poměrem fenol-formaldehyd 1:1 o sušině 63 %, viskozitě 145 mPa.s a číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 17 000 a 146 g pentaerythritolu a tato směs se roztaví a podrobí esterifikaci za uvádění proudu dusíku při teplotě 260 °C do poklesu čísla kyselosti na 12 mg KOH.g⁻¹. Teplota měknutí získané pryskyřice je 130 °C a používá se při formulacích nátěrových hmot a tiskových barev.

P ř í k l a d 4

Polyesterová pryskyřice obsahující 72 % hmot. esterově vázaných karboxylových kyselin

o číslu kyselosti $165 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ a průměrné číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 11 000 tvořených směsí 88 hmot. dílů talového oleje a 12 hmot. dílů polymerní kyseliny připravené reakcí 15 hmot. dílů citrakonaldehydu s 85 hmot. díly kopolymeru isoprenu, piperylenu, pentenu, hexenu, cyklopentadienu a indenu. 100 g polymerní karboxylové kyseliny připravené z popsaného kopolymeru se roztaví s 804 g kalafuny, dále se postupně přidá za současného zahřívání 330 g dian-formaldehydového resolu s molárním poměrem dian-formaldehyd 1:1, sušinou 65 %, viskozitou 140 mPa.s o průměrné číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 16 000 a 80 g pentaerythritolu a podrobí se azeotropické esterifikaci při teplotě 190°C za přídavku 25 g xylenu. Esterifikace se ukončí při poklesu čísla kyselosti na 15 mg KOH.g^{-1} a při tlaku 1 kPa se oddestiluje xylen. Získaná polyesterová pryskyřice má teplotu měknutí 160°C a používá se pro formulaci tiskových a značkových barev.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Polyesterové pryskyřice na bázi reakčních produktů karboxylových kyselin nebo jejich funkčních derivátů s polyhydroxylovými sloučeninami nebo jejich funkčními deriváty s teplotou měknutí 90 až 190°C , připravitelné esterifikací z 65 až 85 % hmotnostních polymerních karboxylových kyselin s číslem kyselosti 80 až $200 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ a průměrné číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 500 až 20 000 zejména ze skupiny akrylátových či styrenakrylátových polymerů a kopolymerů alfa,beta-nenasycených dikarboxylových kyselin s pentenem, hexenem, indenem, styrenem, butadienem, isoprenem, piperylenem, cyklopentadienem a dicyklopentadienem nebo jejich směsí 5 až 95 % hmotnostních pryskyřičných kyselin nebo jejich aduktů s alfa,beta-nenasycenými karboxylovými kyselinami s 3 až 6 uhlíkovými atomy nebo s jejich anhydridy, 5 až 25 % hmotnostních polymerních hydroxylových sloučenin s průměrnou číselnou molekulovou hmotností $\bar{M}_n$ 500 až 20 000 zejména ze skupiny fenolformaldehydových kondenzátů o molárním poměru fenolu a formaldehydu 1:1 a viskozitě 80 až 150 mPa.s při sušině 60 až 65 % hmot. a případně až 12 % hmotnostních acyklických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami.

2. Způsob výroby polyesterových pryskyřic podle bodu 1, Vyznačující se tím, že se podrobí jednostupňové nebo postupné reakci směs obsahující výše uvedené polymerní karboxylové kyseliny s číslem kyselosti 80 až $200 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ o průměrné číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$ 500 až 20 000, pryskyřičné kyseliny nebo jejich adukty s alfa,beta-nenasycenými karboxylovými kyselinami s počtem uhlíkových atomů 3 až 6 nebo i jejich anhydridy, dále výše specifikované polymerní hydroxylové sloučeniny, s číselnou molekulovou hmotností $\bar{M}_n$ 500 až 20 000 a případně acyklické polyalkoholy se 2 až 6 hydroxylovými skupinami za přítomnosti organických rozpouštědel ze skupiny aromatických uhlovodíků a/nebo ketonů, nebo v atmosféře inertních plynů při teplotě 150 až 260°C za současného odstraňování reakční vody až do poklesu čísla kyselosti pod 20 mg KOH.g^{-1} , načež se konečný produkt případně zbaví organických rozpouštědel a reakční vody oddestilováním při tlaku 1 až 10 kPa.