



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248787

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 06 06 85
(21) PV 4040-85

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 12 87

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 63/20

(75)

Autor vynálezu

BANDŽUCH JAN ing., HÁJEK KAREL ing.,
HOCHMANNOVÁ LIBUŠE ing., DRÁBEK JAN ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy alkydových pryskyřic na bázi kyseliny isoftalové

Řešení se týká způsobu přípravy alkydových pryskyřic prováděný ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se provede přeesterifikace a ve druhém stupni polyesterifikace získaného meziproductu polyalkoholy. Účelem vynálezu je zlepšení rozpustnosti kyseliny isoftalové v reakční směsi, což vede ke zrychlení průběhu acidolýzy, snížení reakční teploty a tedy k úspoře energií a zvýšení výrobní kapacity zařízení. Dosáhne se to tím, že rostlinné oleje nebo jejich směsi s acyklickými mono-karboxylovými kyselinami obsahujícími 7 až 22 uhlíkových atomů se podrobí přeesterifikaci technickou kyselinou isoftalovou v přítomnosti jednomocného až čtyřmocného alkoholu nebo alkyletheralkoholu a případně organických rozpouštědel do dosažení čísla kyselosti 80 až 150 mg KOH.g⁻¹.

Vynález se týká způsobu přípravy alkydových pryskyřic na bázi kyseliny isoftalové dvou-
stupňovým rozpouštědlovým postupem.

Mezi nejrozšířenější syntetická pojiva nátěrových hmot patří alkydy. Jsou to reakční
produkty polyalkoholů, aromatických dikarboxylových a acyklických monokarboxylových kyselin.
Syntéza alkydů je založena na přímé jednostupňové esterifikaci výchozích složek anebo častěji
na dvoustupňovém postupu. Při něm se vychází z přírodních olejů, které se nejdříve podrobují
alkoholýze nebo acidolýze a teprve pak esterifikaci.

Podle množství acyklických monokarboxylových kyselin či výchozích olejů se alkydy rozli-
šují podle olejové délky, která se pohybuje v rozmezí 25 % až 75 %. Podle druhu použitého
oleje pak alkydy dělíme na vysychavé a nevysychavé (J. Mleziva a kol.: Polyester, jejich
výroba a zpracování, 2. vyd., Praha, SNTL 1978). Většina alkydů se dobře pigmentuje, má vý-
borné filmotvorné vlastnosti a nátěrové filmy se vytvrzují zasycháním nebo vypalováním. Zís-
kané nátěry jsou přilnavé, chemicky odolné a trvanlivé. Vysychavé alkydy zasychají na vzduchu
v přítomnosti sikativů již při teplotě místnosti. Nevysychavé alkydy potřebují k zesíťování
přídavek tvrditelných pojiv a vypálení při teplotách 120 °C až 180 °C.

Alkydové pryskyřice představují z hlediska své struktury rozvětvené polyester, kde
jako karboxylové složky vystupují vedle acyklických monokarboxylových kyselin téměř vždy
dikarboxylové kyseliny, z nichž nejčastěji dikarboxylové kyseliny benzenové řady. Podle typu
použité dikarboxylové kyseliny je možno přizpůsobit i postup přípravy. Nejčastěji se vychází
z rostlinných olejů, které se podrobí přeesterifikaci polyalkoholy. Při použití kyseliny
isoftalové je možno postupovat i tak, že se rostlinný olej přeesterifikuje touto kyselinou
při teplotě 250 až 280 °C (britský patent 923 857, belgický patent 831 587). Po přeesterifi-
kaci se příprava alkydové pryskyřice dokončí přidávkou polyolu a následnou polyesterifikací
za odvodu vody. Problémem při této syntéze je nízká rozpustnost kyseliny isoftalové v reakč-
ní směsi a její únik sublimací.

Tyto problémy řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy alkydových
pryskyřic na bázi technické kyseliny isoftalové, polyalkoholů, rostlinných olejů a případně
dalších reakčních složek, prováděný ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se při teplotách
250 až 280 °C provede přeesterifikace rostlinných olejů kyselinou isoftalovou a ve dru-
hém stupni se příprava dokončí polyesterifikací získaného meziproductu polyalkoholy nebo
dalšími složkami při teplotách 220 až 260 °C až do dosažení čísla kyselosti konečného pro-
ductu pod 15 mg KOH . g⁻¹.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že rostlinné oleje nebo jejich směsi s acyklickými
monokarboxylovými kyselinami dosahujícími 7 až 22 uhlíkových atomů se podrobí přeesterifikaci
technickou kyselinou isoftalovou v přítomnosti 0,5 až 15 % hmot. jednomocného až čtyřmocného
alkoholu nebo alkyletheralkoholu a případně 1 až 15 % hmot. organických rozpouštědel ze sku-
piny aromatických uhlovodíků s teplotou varu 110 až 150 °C, ketonů a etheresterů do dosažení
čísla kyselosti vzniklého reakčního meziproductu 80 až 150 mg KOH . g⁻¹.

Popsaným způsobem lze připravit všechny typy olejových alkydů na bázi kyseliny isofta-
lové. Přídavek podílu jednomocného až čtyřmocného acyklického alkoholu nebo alkyletheralko-
holu, s výhodou téžavých monoethylenglykolu, monopropylenglykolu vedle případného přídavku
specifikovaných organických rozpouštědel již v prvním stupni reakce odstraňuje řadu dobře
známých potíží při přípravě isoftalových alkydů. Především únik sublimující kyseliny isofta-
lové z reakční směsi a tím nestandardnost pryskyřice a ztrátu cenné suroviny. Dále pak ná-
sledné ucpávání potrubí přestupníku a chladičů, které vede k nutnosti demontáže zařízení
nebo obtížnému čištění.

Tím, že se v přítomnosti alkoholů a specifikovaných organických rozpouštědel zlepšuje
vzájemná mísitelnost reakčních komponent, dochází i k významnému zkrácení reakce, resp. je
možno reakci vést stejnou rychlostí při teplotách o 10 až 20 °C nižších, než při dosud zná-

mých postupech. To vede k úspoře energií a zvýšení výrobní kapacity zařízení.

Výchozí reakční složky alkydů podle tohoto vynálezu jsou rostlinné oleje či acyklické monokarboxylové kyseliny, polykarboxylové kyseliny, polyalkoholy, monokarboxylové aromatické kyseliny nebo jejich funkční či substituční deriváty. Dále se ještě používají organická rozpouštědla.

Z rostlinných olejů se používají oleje nevysychavé, polovysychavé či vysychavé, zejména olej ricinový, ricinenricinový, sójový, slunečnicový, řepkový, světlicový, lněný nebo acyklické monokarboxylové kyseliny od nich odvozené. Lze použít i syntetických acyklických monokarboxylových kyselin.

Cyklické karboxylové kyseliny a jejich deriváty zahrnují především technickou kyselinu isoftalovou, která vždy obsahuje 1 až 25 % kyseliny tereftalové. Dále jsou to anhydrid kyseliny orthoftalové, tetrachlorftalové, tetrahydroftalové, 3,6-endomethylenetetrahydroftalové a hexahydroftalové. Lze také použít kyseliny naftalendikarboxylovou, dimerizované nenasycené acyklické kyseliny, anhydrid kyseliny trimellitové či pyromellitové. Kromě nejčastěji užívaných aromatických dikarboxylových kyselin se případně přidávají i aromatické monokarboxylové kyseliny jako např. kyselina benzoová, p-terc.butylbenzoová, m- a p-hydroxybenzoová.

Alkoholickou složku alkydů tvoří polyalkoholy se 2 až 6 hydroxylovými skupinami. Technicky nejdůležitějšími polyalkoholy jsou glycerol a pentaerythritol. Dále se používají ethylenglykol, 1,1,1-trimethylolethan, 1,1,1-trimethylolpropan, 1,2,6-hexantriol, 1,2,3-trihydroxybutan, 2,3,4-pentantriol, propylenglykol a sorbitol. Polyalkoholy se používají jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Prvním stupněm přípravy alkydu podle předloženého vynálezu je acidolýza a současná esterifikace podílem polyalkoholu za přítomnosti organických rozpouštědel, druhým stupněm je pak polyesterifikace polyalkoholy za případného přídavku monokarboxylových kyselin, a to opět za přítomnosti organických rozpouštědel.

Pro první stupeň jsou nejvhodnějšími rozpouštědly ketony a esterestery a jejich kombinace s aromatickými uhlovodíky, druhý stupeň je možno vést v přítomnosti aromatických uhlovodíků či jejich směsí s ketony. Jako ketonů lze použít např. cyklohexanonu, methylcyklohexanonu, methylisobutylketonu, jako aromatických uhlovodíků např. xylenu a toluenu. Dále lze použít i etherestery např. methoxyethylenglykolacetátu, ethoxyethylenglykolacetátu. Rozpouštědla v první fázi přispívají ke splachování kyseliny isoftalové. Lze jich použít jak jednotlivě, tak i ve vzájemných směsích.

Podle vynálezu se při přípravě nejčastěji postupuje takto: Syntéza probíhá v míchaném reaktoru opatřeném zařízením pro ohřev a chlazení, azeotropním nástavcem a případně zařízením pro měření viskozity. Postupuje se dvoustupňovým způsobem, při němž nejprve probíhá reakce rostlinných olejů s technickou kyselinou isoftalovou, malým množstvím polyalkoholu a případně i monokarboxylovou kyselinou při teplotě 250 až 280 °C po dobu 0,2 až 3 hodin. Reakce probíhá bez katalyzátoru v přítomnosti organických rozpouštědel. Ke vzniklé rovnovážné směsi se přidá polyalkohol a případně další monokarboxylové a/nebo dikarboxylové kyseliny či jejich deriváty. Při přípravě lze postupovat i tak, že se monokarboxylové kyseliny přidávají v prvním stupni. Předmět vynálezu je doložen následujícími příklady provedení.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru opatřeného zpětným chladičem, kondenzátorem a dělicí nádobou se předloží 455 hmot. dílů sójového oleje a za intenzivního míchání se přidá 330 hmot. dílů technické kyseliny isoftalové (obsah kys. tereftalové je 1 %) a 8 hmot. dílů ethylenglykolu.

Po uzavření reaktoru se připustí 16 hmot. dílů směsi methylcyklohexanon-xylen 1:1 a

a reakční směs se vyhřeje na 270 °C. Po 50 minutách od dosažení této teploty se reaktor ochladí na 170 °C a přidá se postupně 35 hmot. dílů kyseliny p-terc.butylbenzoové a 156 hmot. dílů glycerolu. K reakční směsi se přidá 20 hmot. dílů xyleny a poté se postupně vyhřívá na 240 °C za současného oddestilování reakční vody a přidaných rozpouštědel. Reakce se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 10 mg KOH.g⁻¹. Směs rozpouštědel se vydestiluje a poslouží k přípravě další směsi methylcyklohexanon-xylen.

P ř í k l a d 2

Do reaktoru opatřeného zpětným chladičem, kondenzátorem a dělicí nádobou se předloží 635 hmot. dílů lněného oleje a za intenzivního míchání se přidá 187 hmot. dílů technické kyseliny isoftalové (obsah kyseliny tereftalové 25 %), 30 hmot. dílů kyseliny benzoové a 6 hmot. dílů glycerolu.

Do uzavřeného reaktoru se nadávkuje 35 hmot. dílů methylisobutylketonu a reakční směs se vyhřeje na 260 °C. Po 1,5 h od dosažení této teploty se obsah reaktoru ochladí na 160 °C a přidá se 108 hmot. dílů pentaerythritolu. Po přidání 30 hmot. dílů xyleny se obsah reaktoru vyhřeje na 230 °C. Reakce probíhá za současného oddestilování vody a přidaných rozpouštědel a ukončí se při poklesu čísla kyselosti pod 7 mg KOH.g⁻¹.

P ř í k l a d 3

Do reaktoru opatřeného zpětným chladičem, kondenzátorem a dělicí nádobou se předloží 248 hmot. dílů sójového oleje, 102 hmot. dílů mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje, 343 hmot. dílů technické kyseliny isoftalové (obsah kyseliny tereftalové 5 %) a 20 hmot. dílů pentaerythritolu.

Po přidání 38 hmot. dílů směsi methylcyklohexanon-ethoxyethylenglykolacetát se reakční směs vyhřeje na 280 °C. Po 0,5 h od dosažení teploty se obsah reaktoru ochladí na 175 °C a přidá se 249 hmot. dílů trimethylolpropanu a 50 hmot. dílů toluenu. Reaktor se vyhřeje na 240 °C a za oddestilování směsi rozpouštědel a vody probíhá polyesterifikace. Ta se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 12 mg KOH.g⁻¹.

Pro porovnání byly vedeny paralelní pokusy 1A, 2A, 3A bez podílu polyalkoholu a rozpouštědel při acidolýze. Doby acidolýzy se prodloužily následovně: 1A na 2 hodiny, 2A na 3,5 hodiny, 3A na 1 hodinu. Ve všech případech docházelo u pokusů A také k silné sublimaci kyseliny isoftalové.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy alkydových pryskyřic na bázi technické kyseliny isoftalové, polyalkoholů, rostlinných olejů a případně dalších reakčních složek, prováděný ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se při teplotách 250 až 280 °C provede přeesterifikace rostlinných olejů kyselinou isoftalovou a ve druhém stupni se příprava dokončí polyesterifikací získaného meziproductu polyalkoholy nebo dalšími složkami při teplotách 220 až 260 °C až do dosažení čísla kyselosti konečného produktu pod 15 mg KOH.g⁻¹, vyznačující se tím, že rostlinné oleje nebo jejich směsi s acyklickými monokarboxylovými kyselinami obsahujícími 7 až 22 uhlíkových atomů se podrobí přeesterifikaci technickou kyselinou isoftalovou v přítomnosti 0,5 až 15 % hmot. jednomocného až čtyřmocného alkoholu nebo alkyletheralkoholu a případně 1 až 15 % hmot. organických rozpouštědel ze skupiny aromatických uhlovodíků s teplotou varu 110 až 150 °C, ketonů a etheresterů do dosažení čísla kyselosti vzniklého reakčního meziproductu 80 až 150 mg KOH.g⁻¹.