



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

200 024

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 13 06 78

(21) PV 3825 - 78

(51) Int. Cl. ³ G 08 L 67/06

(40) Zverejnené 30 11 79

(45) Vydané 15 10 82

(75)
Autor vynálezu

PAVLAČKA EDUARD ing. CSc.,

HASPRA JOZEF ing. a

KORDÍK JOZEF, PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby roztoku nenasýtenej polyesterovej živice

Vynález sa týka spôsobu výroby roztoku nenasýtenej polyesterovej živice, vhodnej najmä na prípravu transparentnej laminovanej strešnej krytiny s vysokou priepustnosťou svetla, ktorá umožňuje kontinuálnu výrobu aj pri vyšších teplotových podmienkach pri súčasnom zabezpečení požadovaných kvalitatívnych parametrov finálneho výrobku.

Podstatou vynálezu je, že sa polyesterifikuje propylénglykol-1,2 diol obsahujúci najmenej jeden éterický kyslíkový mostík, pričom polyesterifikácia sa ukončí po dosiahnutí čísla kyslosti polyesteru 35 až 45 mg KOH/g a potom sa k vzniknutej reakčnej zmesi, spravidla po čiastočnom ochladení, pridá styrén a metylmetakrylát v množstve zodpovedajúcom $1,7 \pm 0,2$ a $0,2 \pm 0,07$ mólu, počítané na 1 mól použitého maleinanhydridu.

Predmetom vynálezu je spôsob výroby roztoku nenasytenej polyesterovej živice, vhodnej najmä na prípravu transparentnej laminovanej strešnej krytiny s vysokou priepustnosťou svetla, ktorá umožňuje kontinuálnu výrobu aj pri vyšších teplotových podmienkach pri súčasnom zabezpečení požadovaných kvalitatívnych parametrov finálneho výrobku.

Je známe, že vlastnosti nenasytených polyesterových živíc po vytvrdení závisia nielen od zloženia a druhu vyrobeného polyesteru, ale aj od množstva a typu použitého reaktívneho monoméru, ktorým najčastejšie je styrén, metylmetakrylát, diallylftalát, vinyltoluén, akrylonitril, vinylacetát. Použité východiskové suroviny, a to ako z hľadiska kvalitatívneho, tak aj kvantitatívneho ovplyvňujú nielen fyzikálno-mechanické vlastnosti finálneho produktu, ale ovplyvňujú aj ďalšie fyzikálne veličiny, ako je napr. index lomu, ktorý je z hľadiska priepustnosti svetla rozhodujúcim činiteľom. Zosúladenie požadovaných fyzikálno-mechanických vlastností, ako aj iných fyzikálnych veličín s rešpektovaním požiadaviek aplikačnej technológie je veľmi obtiažne, aj keď sa predom vie, ako vplývajú jednotlivé druhy východiskových surovín na niektorú veličinu. Tak je napríklad známe, že index lomu nenasytených polyesterových živíc sa mení so stúpajúcou dĺžkou molekuly dielu len málo, ale oveľa viac je závislý na substitúcii použitého diolu, najmä substitúciou alfa-uhlíkov. Z hľadiska použitých kyselín je známe, že na index lomu nenasyteného polyesteru má najväčší vplyv štruktúra nasýtenej modifikujúcej kyseliny, pričom alifatické kyseliny index lomu nenasytených polyesterových živíc znižujú, aromatické nasýtené dikarbónové kyseliny naopak index lomu zvyšujú. Uvedenú skutočnosť využíva na prípravu živičných zmesí napríklad postup (V.Brit. pat. spis č. 1 055 343) založený na použití esterov kyseliny itakónovej. Vplyv styrénu na index lomu polyesteru je celkovo bezvýznamný, rozhodujúci vplyv pri danom zložení nenasytenej polyesterovej živice má koncentrácia metylmetakrylátu, ktorého sa pridáva obvykle 20 až 60 % hmot. (V. Brit. pat. spis č. 1 012 184). Z hľadiska spracovania je ale dôležité, aby použitý reaktívny monomér mal čo najnižšiu tenziu pár, aby straty monoméru odparením boli i pri zvýšených teplotách spracovania čo najnižšie a neovplyvňovali v značnej miere vlastnosti polyesteru pri vytvrdení, pretože koncentrácia a druh použitého reaktívneho monoméru majú okrem vplyvu na hodnoty indexu lomu značný vplyv napríklad na objemovú zmršťivosť po vytvrdení a podobne.

Z hľadiska praktickej aplikácie je teda pre formuláciu polyesteru okrem východiskových surovín navyše dôležitý ako druh použitého reaktívneho monoméru, tak aj jeho množstvo, k čomu prispieva skutočnosť, že index lomu sa po vytvrdení ďalej zvýši.

Postupom podľa tohto vynálezu sa vyrába roztok nenasytenej polyesterovej živice, zvlášť vhodný pre kontinuálnu výrobu transparentných laminátov s vysokou priepustnosťou svetla, z dielov a z dikarbónových kyselín a/alebo ich anhydridov, pričom aspoň jedna kyselina a/alebo jej anhydrid je nenasytený, polyesterifikáciou za zvýšenej teploty

a spravidla na prítomnosti pomocných látok tak, že sa polyesterifikuje propylénglykol-1,2, diel obsahujúci najmenej jeden éteričný kyslíkový mostík, s výhodou dipropylénglykol, ftalanhydrid a maleinanhydrid v mólovom pomere $(1,1 \pm 0,2) : (0,8 \pm 0,2) : (0,7 \pm 0,2) : 1$, pričom polyesterifikácia sa ukončí po dosiahnutí čísla kyslosti polyesteru 35 až 45 mg/KOH/g, s výhodou 38 až 42 mg/KOH/g a potom sa k vzniknutej reakčnej zmesi, spravidla po čiastočnom ochladení, pridá styrén a metylmetakrylát v množstve zodpovedajúcom $1,7 \pm 0,2$ a $0,2 \pm 0,07$ mólu, počítané na 1 mól použitého maleinanhydridu.

Pri postupe podľa vynálezu sa na prípravu vlastného polyesteru používajú látky bežne dostupné na trhu, ktoré sú relatívne ekonomicky nenáročné, pričom úzkym vymedzením vzájomných molárnych pomerov sa vopred determinujú fyzikálne vlastnosti, vrátane indexu lomu, finálneho produktu vyrobeného z polyesteru kopolyreakciou použitých reaktívnych rozpúšťadiel. Polyesterifikácia sa môže uskutočňovať aj bez polyesterifikačného katalyzátora, keď k výrobe polyesteru postačuje homogenizácia východiskových surovín v tavenine. Je však možné polyesterifikáciu uskutočňovať aj za prítomnosti rozpúšťadiel, ktorých výber je účelné uskutočňovať tak, aby s reakčnou vodou túto odnášali vo forme azeotropu, pričom po rozdelení fáz organická fáza kondenzátu sa môže podľa potreby recyklovať. Tento postup je zvlášť vhodný, ak sa namiesto anhydridu kyselín použijú kyseliny a v týchto prípadoch je z hľadiska technológie potrebné pridávať do reakčnej sústavy aj esterifikačný katalyzátor. Voľba východiskových surovín je realizovaná tak, že na polyesterifikáciu možno používať bežné typy zariadení, ale aj bežne používané a z literatúry známe rozpúšťadlá, ako xylén a rovnako aj polyesterifikačný katalyzátor, a to ako z hľadiska ich typu, tak aj použitých množstiev. Teplota polyesterifikácie je závislá jednak na tom, či sa pracuje s rozpúšťadlom, ktorého bod varu s vodou prakticky určuje teplotu polyesterifikácie. Proces sa vedie v inertnej atmosfére a zariadenie je potrebné aj pred zahrievaním východiskových surovín prepláchnuť inertným plynom. Polyesterifikácia sa ukončuje po dosiahnutí čísla kyslosti polyesteru 35 až 45 mg KOH/g, s výhodou 38 až 42 mg KOH/g.

Po ukončení polyesterifikácie a v prípade použitia rozpúšťadla po jeho oddestilovaní, sa k reakčnej zmesi pridáva ako reaktívne rozpúšťadlo styrén a metylmetakrylát v množstve zodpovedajúcom $1,7 \pm 0,2$ a $0,2 \pm 0,07$ mólu, počítané na 1 mól použitého maleinanhydridu. Uvedené reaktívne rozpúšťadlá sa pridávajú už s obsahom stabilizátora, poprípade ďalších prísad zlepšujúcich skladovacie vlastnosti sústavy. Teplota pridávania reaktívnych rozpúšťadiel sa volí tak, aby polyester bol ešte v roztavenom stave, ale teplota aby bola relatívne čo najnižšia.

Pred aplikáciou sa k sústave pridáva iniciačný systém v obvyklých množstvách a prípadne ďalšie pomocné látky, ako farbivá a podobne. Takto pripravená zmes sa môže aplikovať aj v kontinuálnych linkách na výrobu laminovanej strešnej krytiny, pričom rýchlosť vytvrdzovania zodpovedá technológiickým podmienkam kontinuálnej výroby.

Medzi hlavné výhody postupu podľa vynálezu je potrebné zaradiť jednak tú skutočnosť, že postup využíva bežne komerčne dostupné východiskové suroviny, pričom ich ekonomická náročnosť je relatívne nízka. Z hľadiska technologickeho zariadenia a technologických podmienok proces ako polyesterifikácie, tak aj aplikácie nevybočuje z bežných rozmedzí a navyše nízkym obsahom metylmetakrylátu, ako reaktívneho rozpúšťadla, sa na jednej strane podarilo upraviť index lomu na požadovanú hodnotu a na druhej strane nízka koncentrácia metylmetakrylátu znižuje jeho parciálny tlak, čím sa umožňuje vytvrdzovanie na kontinuálnych linkách, kde sa používa vyššia teplota.

Príklad 1

Zmes 773 kg propylénglykolu-1,2, 1030 kg dipropylénglykolu, 1030 kg anhydridu kyseliny ftalovej a 900 kg anhydridu kyseliny maleinovej sa esterifikuje v inertnej atmosfére pri teplote 150 až 210 °C do čísla kyslosti polyesteru 42,5 mg/KOH/g. Reakčná zmes sa potom ochladí na teplotu 175 °C a pridá sa 0,34 kg hydrochinónu a po ďalšom ochladení na 95 až 105 °C 1 676 kg pre polyester predstabilizovaného styrénu. Pri teplote 50 až 60 °C sa pridá 235 kg stabilizovaného metylmetakrylátu a 10 kg svetelného stabilizátora (Cyasorb). Zmes sa dokonale homogenizuje a ochladí na 25 °C. Získa sa 5 160 kg nenasytenej polyesterovej živice s indexom lomu pred vytvrdením $n_D^{20} = 1,524$.

Príklad 2

Zmes 160 g dipropylénglykolu, 120 g monopropylénglykolu, 140 g maleinanhydridu a 160 g ftalanhydridu sa po vytesnení vzduchu inertným plynom esterifikuje za miešania v inertnej atmosfére až do reakčnej teploty 220 °C. Rýchlosť vyhrievania sa vedie tak, aby nenastávali straty na glykolech. Po dosiahnutí čísla kyslosti reakčnej zmesi 43 mg KOH/g a ochladení na 175 °C sa pridá 0,04 g hydrochinónu a pri teplote 95 až 105 °C 280 g styrénu. Methylmetakrylát v množstve 38,77 g a 1,6 g Tinuvin P (svetelný stabilizátor) sa pridá pri teplote 60 °C. Pripravená polyesterová živica (862 g) má tieto vlastnosti.

n_D^{20} tekutej živice	1,524
Farba (ČSN 67 3011)	1 mg J ₂
Číslo kyslosti	27,5 mg KOH/g
Sušina	62,8 % hmot.
Viskozita pri 20 °C	313,8 mPas
n_D^{20} po vytvrdení	1,548

Príklad 3

277,47 kg propylénu-1,2, 165,95 kg anhydridu kyseliny maleínovej a 251,06 kg anhydridu kyseliny ftalovej sa v inertnej atmosfére a za miešania esterifikuje pri teplote 165 až 200 °C do čísla kyslosti 48 až 52 mg KOH/g. Pri teplote 175 °C sa pridá 0,14 kg hydrochinónu, 0,34 kg parafínu a pri teplote 105 °C 254,6 kg styrénu. 115,4 kg metylmetakrylátu a 1,92 kg svetelného stabilizátora (napr. 2-hydroxy-4-metoxymetazín) sa pridá pri teplote 50 až 55 °C. Uvedeným postupom sa pripravá 1 000 kg živice s indexom lomu n_D^{20} (kvap.) = $1,524 \pm 0,0005$ a viskozite pri 20 °C 330 mPas.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby roztoku nenasýtenej polyesterovej živice v reaktívnych monoméroch, zvlášť vhodného pre kontinuálnu výrobu transparentných laminátov s vysokou priepustnosťou svetla, z diolov a z dikarbónových kyselín a/alebo ich anhydridov, pričom aspoň jedna kyselina a/alebo jej anhydrid je nenasýtený, polyesterifikáciou za zvýšenej teploty a spravidla za prítomnosti pomocných látok, vyznačujúci sa tým, že sa polyesterifikuje propylénglykol-1,2, diel obsahujúci najmenej jeden éterický kyslíkový mostík, s výhodou dipropylénglykol, ftalanhydrid a maleinanhydrid v mólovom pomere $(1,1 \pm 0,2) : (0,8 \pm 0,2) : (0,7 \pm 0,2) : 1$, pričom polyesterifikácia sa ukončí po dosiahnutí čísla kyslosti polyesteru 35 až 45 mg KOH/g, s výhodou 38 až 42 mg KOH/g a potom sa k vzniknutej reakčnej zmesi, spravidla po čiastočnom ochladení, pridá styren a metylmetakrylát v množstve zodpovedajúcom $1,7 \pm 0,2$ a $0,2 \pm 0,07$ mólu, počítané na 1 mól použitého maleinanhydridu.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa polyesterifikácia uskutočňuje za prítomnosti unášača vody vo forme azeotropu.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že sa reakcia uskutočňuje za prítomnosti esterifikačného katalyzátora.