



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232948

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 07 04 83
(21) (PV 2504-83)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 67/06,
C 08 G 63/52

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

VLČEK JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE, MAZURA JIŘÍ ing. CSc.,
PARDUBICE-ROSICE nad Labem, RŮŽIČKA IVAN, HÁJEK KAREL ing.,
KITZLER JAROSLAV ing., PARDUBICE, MACKŮ VLADISLAV ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy nenasyčených polyesterových pryskyřic
zasychajících na vzduchu

Polykondenzace alfa, beta-nenasycených dikarboxylových kyselin nebo jejich derivátů s vícemocnými alkoholy a beta, gamma-etylenicky nenasyčenými eteralkoholy, případně ve směsi se sloučeninami ze skupiny zahrnující orto-, izo- a tereftalové kyseliny, alifatické kyseliny nebo jejich deriváty, monos alkoholy a monokarboxylové kyseliny se provádí za přítomnosti solí dvojmocného a/nebo trojmocného železa, v atmosféře inertního plynu a/nebo v prostředí toluenu nebo xylenu, dále v přítomnosti hydrochinonu a/nebo jeho metyleteru a/nebo benzochinonu, při teplotách 140 až 200 °C, přičemž se páry vody uvolňované při reakci spolu s těkavými podíly reagujících složek uvádějí do styku s protiproudě stékajícími kapalinami ze skupiny vody, xylenu, toluenu a zkondenzované těkavé reakční složky se vrací a reakční voda pro zkondenzování se shromažďuje odděleně, až do čísla kyselosti reakční směsi 30 až 40 mg KOH/g, načež při tlaku 1 až 30 kPa a teplotě 120 až 180 °C během 30 až 90 minut oddestiluje zbytek reakční vody spolu s toluenem či xylenem a produkt se při teplotě 90 až 120 °C naředí styrenem na 50 až 75 °C roztok vinylickým monomermem za případného přidavku inhibitoru a dalších aditiv.

Vynález se týká způsobu přípravy nenasyčených polyesterových pryskyřic zasychajících na vzduchu polykondenzací alfa, beta-nenasycených dikarboxylových kyselin nebo jejich derivátů s vícemocnými alkoholy a beta, gama-nenasycenými eteralkoholy, případně ve směsi se sloučeninami ze skupiny zahrnující orto-, izo- a tereftalové kyseliny, alifatické kyseliny nebo jejich deriváty, monoalkoholy a monokarboxylové kyseliny.

Příprava nenasyčených polyesterových pryskyřic zasychajících i za přítomnosti vzdušného kyslíku na tvrdý, nelepivý, nerozpustný a netavitelný film (tzv. neinhibované pryskyřice) je známa již několik desetiletí a je popsána v řadě patentů. Jedná se v podstatě o nenasyčené polyesterové pryskyřice připravené rozpuštěním nenasyčeného polyesteru, který vedle alfa, beta-nenasycených, případně i nasycených dikarboxylových kyselin a dvojsytných alkoholů má ve své molekule zabudovány beta, gama-etylenicky nenasyčené eteralkoholy, v reaktivním vinylickém monomeru, nejčastěji styrenu.

Je rovněž známo, že beta, gama-etylenicky nenasyčené eteralkoholy tvoří velmi snadno za přítomnosti i malého množství vzdušného kyslíku peroxidy. Tyto peroxidické látky jsou pak příčinou potíží při přípravě nenasyčených polyesterů obsahujících etylenicky nenasyčené eteralkoholy, spočívajících v nekontrolovatelných polymeračních reakcích vedoucích často až k předčasné želatínaci během polykondenzace.

K likvidaci peroxidických látek obsažených v beta, gama-etylenicky nenasyčených eteralkoholech a tím i ke hladké a bezpečné přípravě takovýchto typů nenasyčených polyesterových pryskyřic bylo navrženo několik postupů. Velmi jednoduchou metodou je prosté zahřátí beta, gama-etylenicky nenasyčených etheralkoholů na teplotu 150 až 160 °C v proudě inertního plynu po dobu několika hodin. Nevýhodou uvedeného postupu je kromě prodloužení doby přípravy i zvýšení energetické spotřeby a nutnost průběžného odebrání vzorků za účelem zjišťování množství aktivního kyslíku. Kromě toho dochází během zahřívání i k částečnému úbytku původně přítomných dvojných vazeb a mírnému zvýšení viskozity příslušných eteralkoholů.

K rozkladu peroxidických látek v nenasyčených eteralkoholech bylo dále navrženo použití jodidů kovů, zejména kovů I. a II. skupiny periodického systému, např. LiJ, KJ, CaJ₂, BaJ₂ nebo i nekovových jodidů s heteropolárně vázaným jodem, jako např. amoniumjodid, kvarterní amoniové jodidy, aralkylfosfoniumjodidy atd. Nevýhodou tohoto postupu je nutnost dávkování příslušných jodidů v 3 až 5násobném množství, než odpovídá ekvivalenci na přítomný aktivní kyslík, což má za následek zhoršení barvy pryskyřice a často i tvorbu zákalu. Kromě toho viskozita polyesterových pryskyřic kolísá při stejné koncentraci styrenu v závislosti na použitém jodidu v rozmezí od cca 1 000 mPa.s/25 °C do 4 500 mPa.s/25 °C.

Uvedené nevýhody navržených postupů řeší postup přípravy nenasyčených polyesterových pryskyřic zasychajících na vzduchu podle předloženého vynálezu. Uvedené pryskyřice jsou připravovány polykondenzací alfa, beta-nenasycených dikarboxylových kyselin nebo jejich derivátů s vícemocnými alkoholy a beta, gama-etylenicky nenasyčenými eteralkoholy, případně ve směsi se sloučeninami ze skupiny zahrnující orto-, izo- a tereftalové kyseliny, alifatické kyseliny nebo jejich deriváty, monoalkoholy a monokarboxylové kyseliny. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se polykondenzace provádí za přítomnosti 0,001 až 0,1 % hmot. solí dvojmocného a/nebo trojmocného železa, v atmosféře inertního plynu a/nebo v prostředí 3 až 15 % hmot. toluenu nebo xylenu, dále v přítomnosti 0,001 až 0,1 % hmot. hydrochinonu a/nebo jeho methyléru a/nebo benzochinonu, při teplotách 140 až 200 °C, přičemž se páry uvolňované při reakci spolu s těkavými podíly reagujících složek, zejména beta, gama-etylenicky nenasyčených eteralkoholů a vícefunkčních alkoholů a azeotropického činidla a/nebo inertního plynu uvádějí do styku s protiproudě stékajícími kapalinami ze skupiny vody, xylenu, toluenu a zkondenzované těkavé reakční složky se vracejí a reakční voda se po zkondenzování shromažďuje odděleně, až do čísla kyselosti reakční směsi 30 až 40 mg KOH/g,

načež se při tlaku 1 až 30 kPa a teplotě 120 až 180 °C během 30 až 90 minut oddestiluje zbytek reakční vody spolu s toluenem nebo xylenem a produkt se při teplotě 90 až 120 °C naředí na 50 až 75% roztok vinylickým, monomerním, zejména styrenem, za případného přidávku doplňujícího množství inhibitoru a dalších aditiv.

Postup podle vynálezu umožňuje hladkou a bezpečnou přípravu nenasycených polyesterových pryskyřic obsahujících vedle běžných surovin i beta, gama-etylenicky nenasycené eteralkoholy a odstraňuje nevýhody dosud používaných postupů likvidace peroxidických látek přítomných v beta, gama-etylenicky nenasycených eteralkoholech, jako je nutnost dávkování jodidů v množství převyšujícím 3 až 5krát potřebné množství vypočítané z ekvivalence, nutnost dlouhodobého zahřívání příslušných nenasycených eteralkoholů, majícího za následek úbytek reaktivních dvojných allylových vazeb, prodloužení celkové doby přípravy a tím i zvýšení energetické náročnosti. Kromě toho, viskozita roztoků polyesterových pryskyřic o stejné koncentraci styrenu nezávisí na typu použité soli železa.

K přípravě nenasycených polyesterových pryskyřic podle vynálezu se používají jako výchozí složky především polyhydroxylové sloučeniny typu glykolů, a to zejména etylenglykol, propylenglykol-1,2, propylenglykol-1,3, diethylenglykol, triethylenglykol, butylenglykol-1,2, butylenglykol-1,3, dipropylenglykol, neopentylglykol, hexandiol-1,6 a xylenglykoly.

Z nenasycených kyselin či jejich derivátů jsou to zvláště anhydrid kyseliny maleinové, dále kyselina fumarová, citrkonová, itakonová a mezakonová. Z modifikujících kyselin lze použít anhydrid kyseliny ftalové, kyselinu izoftalovou, adipovou, sebakovou, dále tetrahydroftalanhydrid, endometylen-tetrahydroftalanhydrid, z monokarboxylových kyselin např. kyselinu benzoovou a salicylovou.

Z beta, gama-etylenicky nenasycených eteralkoholů možno použít monoallyl- a monometallyletery etylenglykolu, propylenglykolu-1,2, butandiolu-1,2, butandiolu-1,3, glycerinu, trimetylolpropanu a trimetyloletanu, pentaerytritu, jakož i odpovídající diallyl- a dimetallyletery glycerinu, trimetylolpropanu a pentaerytritu.

Ze solí dvojmocného železa se používají např. síran železnatý, dusičnan železnatý, žiřavelan železnatý, síran železnato-amonný, ze solí trojmocného železa, např. síran železitý, chlorid železitý, síran železito-amonný, chloristan železitý, dusičnan železitý, žiřavelan železitý. Jako reaktivní vinylické monomery se používají styren, vinyltoluen, metylmetakrylát, etylenglykoldiakrylát, případně i další akrylové a metakrylové estery vícefunkčních alkoholů.

Některá konkrétní provedení podle vynálezu jsou uvedena v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Do 2 l sulfonační baňky opatřené míchadlem, teploměrem, přívodem inertního plynu a náplňovou kolonou umístěnou mezi baňku a sestupný chladič se odváží 220 g etylenglykolu, 270 g propylenglykolu, 250 g trimetylolpropandiallyleteri, 0,54 g hydrochinonu, spustí se míchadlo a přidá se 200 g anhydridu kyseliny ftalové, 550 g anhydridu kyseliny maleinové a 0,68 g 10% vodného roztoku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tj. 0,005 % hmot. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Obsah baňky se vyhřeje na 140 °C a po 30 min. prodávě se vyhřeje dále na 185 °C rychlostí 30 °C/h. Po dosažení čísla kyselosti 80 až 90 mg KOH/g se dosavadní tavný proces převede na azeotropický záměnou sestupného chladiče za azeotropický nástavec a postupným přidávem 3 až 7 % hmot. xylenu vtaženo na navážku. V esterifikaci se pokračuje do dosažení čísla kyselosti pod 40 mg KOH/g. Potom se xylene spolu se zbytky esterifikační vody oddestiluje za sníženého tlaku 13,3 kPa a teploty 160 °C během 30 min. Po skončené evakuaci se polyester ochladí na 95 °C a naředí styrenem na 64% roztok.

Příklad 2

Do 2 l sulfonační baňky opatřené míchadlem, teploměrem, azeotropickým nástavcem a náplňovou kolonou, zařazenou mezi baňku a azeotropický nástavec, se odváží 270 g propylen-glykolu, 220 g etylenglykolu, 550 g anhydridu kyseliny maleinové, 200 g anhydridu kyseliny ftalové, 0,27 g benzochinonu a 36 g toluenu. Obsah baňky se za míchání vyhřeje na 140 °C a exotermní reakcí se nechá teplota reakční směsi zvýšit až na 170 °C. Od dosažení této teploty se obsah baňky vyhřeje během 60 min. na teplotu 200 °C. Průběh reakce se sleduje poklesem čísla kyselosti a při dosažení hodnoty 110 až 120 mg KOH/g se reakční směs ochladí na 140 °C až 150 °C, přidá se 200 g diallylesteru glycerinu a 14,4 g 10% vodného roztoku štavelanu železitého, tj. 0,1 % hmot. štavelanu železitého (na navážku). Reakční směs se vyhřeje na 185 °C a pokračuje se v esterifikaci do dosažení čísla kyselosti pod 35 mg KOH/g. Poté se ukončí barometrická polykondenzace a toluen spolu se zbytky reakční vody se oddestiluje za tlaku 1 kPa a teploty 120 °C během 60 min. Po skončení evakuace se polyester destabilizuje přidávkou 0,13 g hydrochinonu, ochladí se na 95 °C a naředí styrenem a metylmetakrylátem v poměru 10 : 1 na 60% roztok.

Příklad 3

Do 2 l sulfonační baňky se odváží 372 g neopentylglykolu, 270 g propylen-glykolu, 200 g monoallylesteru trimetylolpropanu, 550 g anhydridu kyseliny maleinové, 200 g anhydridu kyseliny ftalové, 0,54 g hydrochinonu a 0,047 g FeCl_3 , tj. 0,003 % hmot. (na navážku). Obsah baňky se v proudu inertního plynu vyhřeje na 140 °C a exotermní reakcí se nechá teplota zvýšit na 170 °C. Od dosažení této teploty se během 30 min. vyhřeje ná sada až na 185 °C. Esterifikuje se při této teplotě až do dosažení čísla kyselosti pod 40 mg KOH/g. Potom se zbytky reakční vody oddestilují za tlaku 13,3 kPa a teploty 160 °C během 90 minut. Po skončení evakuace se polyester ochladí na 95 °C a naředí styrenem na 65% roztok.

Příklad 4

Do sulfonační baňky o obsahu 2 l se odváží 296 g anhydridu kyseliny maleinové, 222 g anhydridu kyseliny ftalové, 378 g butandiolu-1,3 a 99 g monoallylesteru glycerinu, 0,66 g metylesteru hydrochinonu a 0,5 g síranu železnato-amonného, tj. 0,05 % hmot. (na navážku). Obsah baňky se vyhřeje na 185 °C a esterifikuje se při této teplotě do dosažení čísla kyselosti pod 40 mg KOH/g. Zbytek reakční vody spolu s těkavými podíly výchozích složek se oddestilují za sníženého tlaku 26,6 kPa a teploty 180 °C během 60 min. Po skončení evakuace se polyester ochladí na 120 °C a naředí styrenem na 70% roztok.

Postupem podle příkladu 1 byla připravena řada nenasycených polyesterových pryskyřic, u kterých byly stanoveny viskozity 64% roztoků ve styrenu. Pro srovnání jsou uvedeny viskozity obdobných pryskyřic bez použití síranu železnatého.

	viskozita mPa.s/25 °C 64% roztok ve styrenu				
bez síranu	900	gel	2 770	1 080	1 450
0,005 % hmot.					
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	920	860	980	940	900

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nenasycených polyesterových pryskyřic zasychajících na vzduchu polykondenzací alfa, beta-nenasycených dikarboxylových kyselin nebo jejich derivátů s více-mocnými alkoholy a beta, gama-etylenicky nenasycenými eteralkoholy, případně ve směsi se sloučeninami ze skupiny zahrnující orto-, izo-, a tereftalové kyseliny, alifatické kyseliny nebo jejich deriváty, monoalkoholy a monokarboxylové kyseliny vyznačující se tím, že se polykondenzace provádí za přítomnosti 0,001 až 0,1 % hmot. solí dvojmocného a/nebo trojmocného železa, v atmosféře inertního plynu a/nebo v prostředí 3 až 15 % hmot. toluenu nebo xylenů, dále v přítomnosti 0,001 až 0,1 % hmot. hydrochinonu a/nebo jeho metyleteru a/nebo benzochinonu, při teplotách 140 až 200 °C, přičemž páry vody uvolňované při reakci spolu s těkavými podíly reagujících složek, zejména beta, gama-etylenicky nenasycených eteralkoholů a vícefunkčních alkoholů a azeotropického činidla a/nebo inertního plynu, uvádějí do styku s protiproudě stékajícími kapalinami ze skupiny vody, xylenů, toluenu a zkondenzované těkavé reakční složky se vracejí a reakční voda se po zkondenzování shromažďuje odděleně, až do čísla kyselosti reakční směsi 30 až 40 mg KOH/g, načež se při tlaku 1 až 30 kPa a teplotě 120 až 180 °C během 30 až 90 minut oddestiluje zbytek reakční vody spolu s toluenem či xylenem a produkt se při teplotě 90 až 120 °C naředí styrenem na 50 až 75% roztok vinylickým monomerm, zejména styrenem, za případného přídavku doplňujícího množství inhibitoru a dalších aditiv.