



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210367

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 09 07 80
(21) (PV 4870-80)

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 15 07 83

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/30

(75)

Autor vynálezu

PAVLAČKA EDUARD ing. CSc. a HASPRA JOZEF ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby nenasýtených polyesterových živíc

Vynález rieši výrobu nenasýtených polyesterových živíc v reaktívnom rozpúšťadle polyesterifikáciou viacsýtnych kartónových kyselín s viacsýtnymi alkoholmi za prítomnosti zmesného esterifikačno-izomerizačného katalyzátora. Použitím tohoto katalyzátora dochádza ku skráteniu doby ich prípravy a tým k zvýšeniu efektívnosti výroby.

Vynález sa týka spôsobu výroby nenasýtených polyesterových živíc. Ako suroviny sa obvykle používajú nasýtené a nenasýtené kyseliny alebo ich anhydridy a glykoly, hlavne etylénglykol, dietylénglykol, propylénglykol-1,2, dipropylénglykol, prípadne butylénglykol-1,3 s vhodnými pomocnými látkami, ako sú napr. esterifikačné katalyzátory, antioxidanty a stabilizátory.

Polyesterifikačná reakcia sa obvykle prevádza za prítomnosti inertného plynu pri teplotách 160 až 250 °C a po dosiahnutí stanovených kvalitatívnych parametrov sa pripravená nenasýtená polyesterová živica riedi styrénom, alebo iným vhodným reaktívnym monomérom.

Reakčná doba týchto diskontinuálne pripravovaných polyesterových živíc je v závislosti od veľkosti reaktora, intenzity miešania reakčnej zmesi a tepelného režimu polyesterifikácie obvykle 16 až 26 hodín a môže sa v podstatnejšej miere urýchliť predovšetkým pridaním vhodných esterifikačných katalyzátorov alebo katalytických systémov.

Z doterajšieho stavu techniky je známe, že najvýhodnejšími katalyzátormi esterifikačných reakcií s najmenším počtom vedľajších reakcií sú kovy s prechodným mocenstvom /USA pat. č. 3 055 867; USA pat. č. 3 056 818, USA pat. č. 3 057 824/, ale hlavne rôzne organokovové zlúčeniny cínu, olova, titánu, zirkónu, vanádu a antimónu, pričom ich účinnosť v podstatnej miere závisí od typu polykondenzačnej reakcie, zloženia reakčnej zmesi, hlavne od použitého glykolu.

Tak napr. ako polyesterifikačný katalyzátor sa používa organokovová zlúčenina vzorca $MHTi/OR/6$, kde M je lítium, sodík alebo draslík a R je zlúčenina s 1 až 6 atómami uhlíka /USA pat. č. 2 720 502/, alebo sa používa tetraetylolovo /USA pat. č. 2 720 505/.

Pre katalyzovanú esterifikáciu kyseliny izoftalovej alebo jej derivátov a anhydridu kyseliny ftalovej s polyfunkčnými alkoholmi je známy tiež účinok mono-a/alebo dikarboxybenzén-sulfonamidov alebo ich N-substituovaných derivátov /USA pat. č. 3 008 928/.

Nedostatkom uvedených organokovových zlúčenín pri ich použití ako esterifikačné katalyzátory pri príprave nenasýtených polyesterových živíc je však skutočnosť, že viac alebo menej vždy ovplyvňujú stupeň izomerizácie kyseliny maleínovej a vytvrdzovacie charakteristiky pripravených živíc predovšetkým maximálny exoterm pri vytvrdnutí.

Bolo zistené, že uvedený nedostatok sa odstráni pri použití katalytických systémov obsahujúcich súčasne zložku urychlujúcu polyesterifikačnú reakciu so zložkou katalyzujúcou súčasne aj izomerizáciu kyseliny maleínovej na izomérnu kyselinu fumárovú, ktorá ako je známe, je reaktívnejšia.

Podľa tohto vynálezu sa vyrábajú nenasýtené polyesterové živice v raktívnom rozpúšťadle, s výhodou v styréne, polyesterifikáciou viacsýtnych aromatických a alifatických karbónových kyselín s viacsýtnymi alkoholmi pri teplote 160 až 240 °C, pričom polyesterifikovaná zmes obsahuje maleínanhydrid a/alebo kyselinu maleínovú a polyesterifikácia sa uskutočňuje za prítomnosti 0,01 až 10 % hmot. zmesného esterifikačno-izomerizačného katalyzátora, pričom ako izomerizačný katalyzátor sa použije kyselina fosforečná, kyselina chlorovodíková, hydroxyamín-hydrochlorid alebo halogenidy alkalických kovov a atómovou hmotnosťou halogénu 35,457 až 79,916, s výhodou bromid draselný.

Ako esterifikačný katalyzátor je možno použiť napríklad organokovové zlúčeniny cínu a titánu s výhodou tetrabutyltitanát alebo polybutyltitanát /Tilcom PBT/, ako izomerizačný katalyzátor napr. $NH_2OH.HCl$, H_3PO_4 , HCl , $LiBr$ alebo $NaBr$, s výhodou KBr .

Výhodou tohto vynálezu je zvýšenie ekonomie výroby nenasýtených polyesterových živíc skrátením doby ich prípravy.

Porovnanie nekatalyzovanej polyesterifikácie 511,6 g dietylénglykolu, 385,1 g ftalanhydri-

du a 137,3 g maleinanhydridu v dusíkovej atmosfére pri teplotách 210 až 215 °C a polyesterifikácie s použitím kombinovaného polymerizačného a izomerizačného katalyzátora je zrejmé z nasledujúcej tabuľky:

Esterifikačný katalyzátor Butyltitanát / % hmot. /	Izomerizačný katalyzátor bromid draselný / % hmot. /	doba skrátene / % /	Vytvrdzov. charakteristiky p. ČSN 64 03 45		
			Žel. doba / sek. /	Max. exoterm / °C /	Vytvrdz. doba / sek. /
0	0	-	355	130	540
0,1	0	46	417	122,5	608
0,2	0	46	458	110	681
0,05	0,03	30	436	130,6	468
0,1	0,05	47	456	131	622

P r í k l a d 1

Do esterifikačnej aparatury sa naváži 511,6 g dietylenglykolu, 381,1 g ftalanhydridu, 137,38 g maleinanhydridu, 1,03 g butyltitanátu a 0,52 g bromidu draselného. Reakčná zmes sa esterifikuje v dusíkovej atmosfére za miešania pri teplote 210 až 215 °C do čísla kyslosti 34 mg KOH/g. Po ochladení na 175 °C sa pridá 0,06 g hydrochinónu, 0,188 g parafínu a pri 95 °C 320,0 g predstabilizovaného styrénu. Doba polyesterifikácie po dosiahnutí č. kyslosti 34 mg KOH/g je 6,5 až 7 hodín, max. exoterm podľa ČSN 64 03 45 je 130,5 °C.

P r í k l a d 2

Do esterifikačnej aparatury sa naváži 243 g dipropylenglykolu, 105 g ftalanhydridu, 92,0 g maleinanhydridu, 0,2 g dibutylcindilaurátu a 0,13 g KBr. Zmes sa polyesterifikuje postupom podľa príkladu č. 1 a po dosiahnutí čísla kyslosti 30 ± 2 mg KOH/g sa ochladí, pridá sa 0,08 g hydrochinónu, 0,36 g parafínu s t. t. 53 až 54 °C a pri teplote 95 °C 220 g predstabilizovaného styrénu. Pri teplote miestnosti je roztok živice v styrenej vhodný na prípravu spojovacích medzivrstiev pre liate polyesterové podlahoviny. Doba polyesterifikácie je 6 hodín, vytvrdzovacie charakteristiky podľa ČSN 64 03 45 sú doba želatinácie 26,5 s. max. exoterm 176 °C, vytvrdzovacia doba 418 s.

P r í k l a d 3

Nenasýtená polyesterová živica sa pripraví zo 106,8 g etylenglykolu, 131,2 g propylenglykolu-1,2, 232,1 g ftalanhydridu, 153,5 g maleinanhydridu, 0,6 g Lastanoxu T-20 [s obsahom cca 20 % bis/tributylcín/oxidu] a 0,15 g KBr za podmienok podľa príkladu č. 1. Po pridání 0,088 g hydrochinónu a 0,36 g parafínu sa reakčná zmes ochladí na 95 °C a zriedi s 304 g predstabilizovaného styrénu. Pri reakčnej dobe 7 hodín sa získa 875 g živice s vytvrdzovacími charakteristikami /ČSN 64 03 45/, doba želat. 293 s. max. exoterm 186 °C, vytvrdzovacia doba 414 s.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby nenасыtenej polyesterovej živice v reaktívnom rozpúšťadle, s výhodou v styrenej, polyesterifikáciou viacsýtnych aromatických a alifatických karbónových kyselín s viacsýtnymi alkoholmi pri teplote 160 až 240 °C, vyznačujúci sa tým, že polyesterifikovaná zmes obsahuje maleinanhydrid a/alebo kyselinu maleinovú a polyesterifikácia sa uskutočňuje

za prítomnosti 0,01 až 10 % hmot. zmesného esterifikačno-izomerizačného katalyzátora, pričom ako izomerizačný katalyzátor sa použije kyselina fosforečná, kyselina chlorovodíková, hydroxyamínhydrochlorid alebo halogenidy alkalických kovov s atómovou hmotnosťou halogénu 35,457 až 79,916, s výhodou bromid draselný.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako esterifikačný katalyzátor sa použije tetraalkyltitanát, polybutyltitanát alebo organokovová zlúčenina cínu ako dibutylcindilaurát a/alebo bis/tributylcín/oxid.