



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203390

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 28 05 79
/21/ /PV 3652-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/12

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)
Autor vynálezu

LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., HÁJEK KAREL ing., KITZLER JAROSLAV ing.,
DRÁBEK JAN ing., KAŠKA JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE, MACKŮ VLADIMÍR ing.,
ÚSTÍ nad Labem, RADA ANTONÍN ing., BRNÁ, ŠEDIVÝ JAROSLAV ing.,
LITOMĚŘICE, KLANČÍK LUDEK, POVRLY a KOCIÁN ANTONÍN ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy polyesterových pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu přípravy polyesterových pryskyřic, a to především nenasyčených polyesterových pryskyřic, při kterém je dosahováno zkrácení reakčních dob, zejména trvání esterifikace, střídáním podmínek optimálních pro jednotlivé výrobní fáze. Zároveň se jím dosahuje snížení ztrát těkavých reakčních složek.

Polyesterové pryskyřice se průmyslově připravují polyesterifikační reakcí vícesytných karboxylových kyselin nebo jejich funkčních derivátů, nejčastěji anhydridů a alkylesterů, s vícemocnými alkoholy. Polyesterifikace se provádí při teplotě 100 až 260 °C, nejčastěji při 170 až 210 °C, a to takovou rychlostí, aby nebyly příliš vysoké ztráty na těkavých glykolech. K zamezení oxidačních reakcí se pracuje pod ochrannou vrstvou inertních plynů podle čs. patentu č. 125 577, patent NSR č. 1 265 414, patent SSSR č. 228 272/ nebo azeotropickým způsobem /J. Mležíva: Polyester, SNTL, Praha 1979/, příp. dalšími postupy popsány především v patentové literatuře, jako např. postup barbotážní /patenty USA č. 3 109 831, 3 109 832, 3 109 833, 3 109 834, 2 892 813/ nebo postup barbotážně-azeotropický /podle čs. autorského osvědčení č. 170 442/.

Výrobní postup při přípravě polyesterových pryskyřic lze významně urychlit využitím postupu podle předloženého vynálezu, jehož předmětem je způsob přípravy polyesterových pryskyřic vzájemnou reakcí polykarboxylových kyselin obsahujících 4 až 20 atomů uhlíku nebo jejich funkčních derivátů, vícemocných alkoholů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku a případně modifikujících sloučenin ze skupiny zahrnující monokarboxylové kyseliny a jednomocné alkoholy za atmosférického nebo sníženého tlaku při teplotě 100 až 260 °C, popřípadě v přítomnosti inertních organických rozpouštědel a za intenzivního odstraňování vedlejších reakčních produktů, zejména vody. Jeho podstata spočívá v tom, že v průběhu polykondenzace se navzájem střídají nejméně dva z technologických režimů zahrnujících extraktivní destilaci, azeotropickou destilaci, barbotáž, skrápění vedlejších reakčních produktů odcházejících z reaktoru vodou a/nebo inertním organickým rozpouštědlem, jejich skrápění reakční směsí a/nebo reakčním produktem, případně ve formě roztoku v inertním organickém rozpouštědle. Příprava polyesteru

se dokončí za případné evakuace. K přípravě polyesterových pryskyřic podle uvedeného vynálezu lze použít zejména následujících surovin a jejich směsí. Z vícemocných alkoholů přichází v úvahu etylenglykol, 1,2-propylenglykol, 1,3-propylenglykol, neopentylglykol, 1,2-butylen-glykol, 1,3-butylen-glykol, 1,4-butylen-glykol, 1,6-hexandiol, 1,10-dekandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, dipropylenglykol, cyklohexandiol, xylylen-glykoly, nížemolekulární polyalky-lenglykoly a substituční deriváty jmenovaných diolů. Z výšemocných alkoholů lze pak použít glycerin, trimetylolpropan, pentaerytritol, z nasycených kyselin a jejich funkčních derivátů pak ftalanhydrid, kyselinu izoftalovou, tereftalovou, adipovou, sebakovou, tetrahydroftalan-hydrid, chlortetrahydroftalanhydrid, endometylen-tetrahydroftalanhydrid, hexahydroftalanhydrid, anhydrid kyseliny trimellitové, dianhydrid kyseliny pyromellitové atd. Z α,β -nenasycených polykarboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů je pak výhodné použít kyseliny akrylové, maleinové, fumarové, maleinanhydridu, jejich halogen- a metylderivátů, kyseliny chlórmaleinové, itakonové, citrakonové nebo jejich anhydridů. Jako modifikujících složek může být použito především olefinicky nenasycených sloučenin schopných kopolymerace s nenasycenými polyesterami, především styrenu a jeho halogenderivátů, metylmetakrylátu, butylmetakrylátu, akrylonitrilu, akrylamidu, diallylftalátu, diallylfumarátu atd. Z dalších složek pak přicházejí v úvahu zejmé-na nížemolekulární epoxidové, fenolické a izokyanátové sloučeniny.

Jako inertního plynu lze použít především dusíku, kyslíčnicku uhličitého, argonu, spalných plynů a generátorových plynů. Důležité je, aby obsah kyslíku nebyl vyšší než 5 % obj., v ně-kterých případech je však nutno jeho obsah udržovat i na nižší hranici. Jako inertních kapalin lze ve smyslu vynálezu použít organických rozpouštědel, která nereagují s některou ze složek přítomných v reaktoru. Vhodné jsou zejména výše téžavé alifatické a aromatické uhlovodíky, ketony, estery a jejich směsi.

Při přípravě polyesterů, zejména nenasycených polyesterů, se podle vynálezu postupuje tak, že do reaktoru se zanesou reakční složky, směs se po homogenizaci vyhřeje na teplotu 140 až 175 °C, při níž začíná docházet k uvolňování par vedlejších reakčních zplodin, přede-vším vody, event. i metanolu. Podle typu polyesteru, resp. podle typu vstupních reakčních slo-žek nebo podle jejich poměru se volí další postup. Tento další postup vychází z toho, že určitá fáze polyesterifikace lze vést maximální rychlostí při minimálních ztrátách glykolů jen za opatření, které je pro tuto fázi optimální.

Polyesterifikaci možno hruba rozdělit do čtyř fází. V první fázi dochází k výraznému vývoji vodních par, a to především tehdy, jestliže dochází k reakci dvojsytných nasycených a nenasycených kyselin s glykoly či s polyoly. V této fázi není zvlášť účelné zavádět do reakční směsi např. inertní plyn, poněvadž objem par odcházejících z reaktoru do kolony je značný. Účelnější je zde buď vracet do kolony jako reflux takové množství destilátu, aby se udržela na žádoucí hodnotě teplota par odcházejících z kolony nebo zavádět do kolony reflux, sestávající buď jen z ochlazené reakční směsi nebo z jejího roztoku v inertním organickém rozpouštědle. Třetí, resp. čtvrtou možností je přivádět do hlavy kolony např. směs vodního destilátu a inertního rozpouštědla.

Ve druhé fázi, kdy odešla třetina až polovina vody jakožto odpadního produktu a teplota polyesterifikace je v rozmezí 190 až 230 °C, je odchod vodních par méně výrazný. Pak je účelné použít některou z předem zvolených variant, tj. zavádět do reakční směsi inertní plyn unáše-jící vodní páry nebo přidávat inertní rozpouštědlo a provádět polyesterifikaci tzv. azeotro-pickým způsobem nebo skrápět páry odcházející z kolony roztokem reakčního média v inertním organickém rozpouštědle nebo kombinovat uvádění inertního plynu spolu s azeotropickou přípra-vou. Účelné je v tomto případě i krátkodobé střídavé uvádění inertního plynu do reakční směsi apod.

Ve třetí fázi dochází již k nevýraznému vývoji vodních par. V řadě případů je zde obtížné udržet teplotu v hlavě kolony na nízké hodnotě, poněvadž snadno může dojít k "zatopení kolo-ny" chladným destilátem, jenž může pronikat až do reaktoru. V této fázi lze pracovat bez výrazného refluxu, nebo bez refluxu do kolony vůbec, a to jen např. s uváděním inertního ply-nu do reakční směsi nebo se zaváděním do kolony roztoku reakčního média v azeotropickém či-nidle.

Poslední fáze bývá zpravidla evakuace reaktoru, kdy z reakční směsi jsou oddestilovány poslední podíly vody, nezreagovaných glykolů, azeotropické činidlo a kdy odchází z reaktoru i sublimující ftalanhydrid. Pro tuto fázi přichází v úvahu hlavně extraktivní deflegmace, kdy

do vráceného refluxního roztoku sestávajícího z reakční směsi a azeotropického činidla se mohou zachycovat unikající glykoly a sublimující ftalanhydrid.

Z uvedeného rozboru vyplývají i přednosti předloženého vynálezu. V první fázi se doporučeným postupem podaří zachytit hlavní podíl odcházejícího glykolu, aniž se zpomalí rychlost esterifikace. Bez vhodné refluxace zde dochází obvykle ke ztrátě těkavých glykolů, která se později v průběhu polyesterifikace obtížně kompenzuje. Ztráta glykolů má zpravidla za následek zpomalený průběh esterifikace v pozdějších fázích. Uvádění inertního plynu v této fázi je většinou zbytečné, poněvadž objem par je značný a jejich zředění inertním plynem zhoršuje účinnost chladičů nad reaktorem.

Ve druhé fázi je možno střídavým krátkodobým uváděním inertního plynu docílit dostatečné rychlosti odchodu vedlejších zplodin z reakční směsi a vhodným způsobem refluxace např. extraktivní deflegmací, docílit účinného dělení glykolů od vody. Prakticky stejně účinnou variantou je uvádění azeotropického činidla do reakční směsi. Není tu např. optimální současné uvádění inertního plynu do reakční směsi a přidávání azeotropického činidla, poněvadž může docházet k výraznému úniku par azeotropického činidla spolu s odcházejícím inertním plynem.

Ve třetí fázi je účinné právě uvádění inertního plynu do reakční směsi. Tímto způsobem dochází k desorbci vody z reakční směsi, případně i k desorbci organického rozpouštědla a ke zvyšování polymeračního stupně produktu. Vzhledem k nízkému objemu vodních par v této fázi je již i ztráta glykolu relativně nevýrazná a pro refluxaci postačuje jen střední dávka azeotropického činidla či roztoku reakční směsi v polyesteru.

Při uvádění inertního plynu do reakční směsi není třeba, aby proud inertního plynu byl souvislý a výrazný, poněvadž jak známo, v první fázi uvádění dojde k prudkému odpaření vody nahromaděné v reakční směsi, načež následuje již méně intenzivní fáze dehydratace. Tímto nárazovým uváděním inertního plynu se mj. sníží /a tím i zefektivní/ jeho spotřeba.

Vzhledem k velké rozmanitosti typů nenasyčených polyesterů, resp. jejich reakčních směsí, není přirozené možné dát exaktní návod k optimálnímu postupu pro každý případ, ale ze shora uvedeného rozboru podmínek polyesterifikace a z příkladů provedení vynálezu, jimiž však není rozsah vynálezu nijak omezen, vyplývá celá řada variant výhodných pro průmyslovou výrobu.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru o obsahu 100 l vybaveného kotlovým míchadlem, teploměry, přívodem inertního plynu pod hladinu, vytápěného elektrickým odporovým způsobem, dále opatřeného kolonou o J_g 80 mm, délce 400 mm s náplní Raschigových kroužků rozměru 10 mm a sestupným chladičem s dělicí nádobou destilátu, dávkovacím čerpadlem a děličkou pro dávkování xylenu, se naváží 33,6 kg etylenglykolu, 29,5 kg maleinanhydridu a 29,4 kg ftalanhydridu, nad hladinu se přivede proud N_2 a spustí se míchání. Reakční směs se postupně zahřívá na teplotu $90^\circ C \pm 2^\circ C$, kdy naběhne exotermní reakce, již dojde k samovolnému urychlení esterifikace, přičemž reakční směs dosáhne teploty $140 \pm 3^\circ C$. Po jedné hodině prodlevy při této teplotě se začíná reakční směs vyhřívat na teplotu $200^\circ C$.

Z reakční směsi odcházejí páry, které procházejí kolonou, kde se ochladí, zkondenzují a z části se ihned vrací do kolony takovou rychlostí, že teplota v hlavě kolony nepřestoupí hodnotu 98 až $100^\circ C$. Odcházející destilát obsahuje v tomto případě do 1 % hm. etylenglykolu.

Po dosažení teploty $230^\circ C$, tj. když odejde z reakční směsi většina vody, se do hlavy kolony začne přivádět jako reflux xylen takovou rychlostí, že teplota par odcházejících z kolony se pohybuje v rozmezí 87 až $90^\circ C$. Po dosažení čísla kyselosti 65 mg KOH/g se zastaví dávkování xylenu a do reakční směsi se zavede proud dusíku rychlostí 400 l/h. Po 20 min uvádění dusíku dojde k desorbci xylenu z reakčního prostředí a k oddestilování posledních podílů vody. Při zavádění dusíku se již nedávkuje do hlavy kolony ani xylen, ani voda. Po poklesu čísla kyselosti reakční směsi na 54 mg KOH/g se do reakční směsi během 5 min. nadávkuje 2,4 kg cyklohexanolu, čímž se provede terminace části hydroxylových skupin polyesteru. Po terminaci vykazuje reakční směs číslo kyselosti 49,0 mg KOH/g a po následující evakuaci při tlaku 8 kPa se dosáhne čísla kyselosti reakční směsi 38 mg KOH/g. Polyesterifikace je tím ukončena. Celková doba přípravy polyesteru od ukončení prodlevy při $140^\circ C$ do konce evakuace je celkem 6 h, což ve srovnání s obvyklým tavným postupem představuje zkrácení doby polyesterifi-

kace o 3 h, tj. 33 %, přičemž množství etylenglykolu v celkové odpadní vodě během atmosférické fáze polyesterifikace je 0,9 % hmot., což je množství méně než poloviční ve srovnání s tavným postupem.

P ř í k l a d 2

Do reaktoru s příslušenstvím popsaným v příkladě 1 se za míchání zanese 30,0 kg propylen-glykolu, 32,2 kg maleinanhydridu a 20,8 kg ftalanhydridu. Reakční směs se postupně vyhřívá a do reaktoru se začne nad hladinu reakční směsi uvádět inertní plyn /dusík/ v množství 2 l/min, jenž slouží jako ochranná atmosféra. Po 1 h prodlevy při 140 až 143 °C začíná při vyhřívání polyesterifikace, páry reakčních zplodin odcházejí do spodu kolony a procházejí kolonou, přičemž je proti nim uváděna refluxní kapalina, sestávající z 40 hmot. % téže reakční směsi, odebírané z reaktoru a z 60 hmot. % toluenu; tato refluxní kapalina se předeřívá před vstupem do reaktoru na teplotu 95 až 100 °C. Do kolony se dává cca 2 l směsi/h až do dosažení teploty 200 °C. V této fázi, kdy odchází z reakční směsi většina vody, je obsah propylen-glykolu v odpadní vodě snížen na 1,5 až 2 hmot. %. Při dosažení teploty 200 °C se začíná dávkovat do kolony jen xylen, a to v množství cca 0,5 až 0,8 l/h. Zbytek xyleny, který se oddělí od vodné fáze v děliči, se vrací přímo na hladinu reakční směsi v reaktoru, provádí se tudíž prakticky azeotropická esterifikace. Při dosažení čísla kyselosti reakční směsi 80 až 85 mg KOH/g se zastaví dávkování xyleny do hlavy kolony i vracení xyleny přímo do reaktoru a do reakční směsi se začne na dno reaktoru připouštět inertní plyn /CO₂/ rychlostí 60 l/min. Tento inertní plyn začne unášet jednak xylen rozpuštěný v reakční směsi, jednak vodu obsaženou v reakční směsi a polyesterifikace se vede takto při 200 °C ± 2 °C až do dosažení čísla kyselosti reakční směsi 55 až 58 mg KOH/g. Po dosažení této hodnoty se zastaví uvádění inertního plynu do reakční směsi, omezí se i dávkování inertního plynu nad hladinu reakční směsi a nasadí vakuum, jehož hodnota je 10 kPa. Po 1 h evakuace je dosaženo čísla kyselosti reakční směsi pod 40 mg KOH/g a tím je polyesterifikace ukončena.

Doba přípravy polyesteru se zkrátí popsaným způsobem oproti způsobu tavnému, kde polyesterifikace trvá 10 až 11 h, na 5 až 6 h, přičemž obsah propylen-glykolu v odpadní vodě ve fázi extraktivní deflegmace je 1,5 až 2 hmot. %, ve fázi azeotropické esterifikace 4 až 5 % a ve fázi barbotáže 5 až 6 %, zatímco při tavném způsobu je po celou dobu esterifikace 7 až 10 hmot. %.

P ř í k l a d 3

Do reaktoru s příslušenstvím popsaným v příkladu 1 se za míchání vnese 9,24 kg etylenglykolu, 9,24 kg 1,2-propylen-glykolu, 22,05 kg maleinanhydridu a 48,51 kg ftalanhydridu. Suspenze těchto složek se ohřevem roztaví, resp. zkapalní a vyhřeje se na 90 °C. Při této teplotě nastane exotermní reakce a teplota média vystoupí na 140 ± 2 °C. Na teplotě 140 ± 2 °C se směs udržuje cca 40 min, pak se přidá 19,42 kg etylenglykolu a ihned se začne vyhřívát na vyšší teplotu. Při 160 °C začnou z reakční směsi odcházet vodní páry, jež se vedou do spodní části kolony. Současně s počínajícím odchodem vodních par se do reaktoru připustí během 10 min 35 l xyleny a v polyesterifikaci se pokračuje azeotropickým způsobem, tj. destilát se rozdělí v děliči na dvě fáze; vrchní fáze xylenová se vrací do reaktoru a spodní fáze vodná se z části uvádí jako reflux do hlavy kolony tak, že teplota v hlavě kolony se udržuje na 96 až 98 °C. Azeotropická destilace se provádí do doby, kdy reakční směs dosáhne 200 °C a ještě jednu hodinu při 200 °C. V tomto okamžiku je dosaženo čísla kyselosti reakční směsi cca 90 mg KOH/g a do reakční směsi se začne do spodu reaktoru přivádět inertní plyn /N₂/ v množství 500 l/h. Reflux do hlavy kolony se zastaví, ponechá se jen vracení xyleny přepadem z děličky do reaktoru a při dosažení čísla kyselosti 58 až 60 mg KOH/g se zastaví uvádění inertního plynu do reakční směsi.

Nyní se reaktor napojí na vakuum a do hlavy kolony se začne připouštět 50% dříve připravený roztok polyesteru v xyleny: tento roztok se však nevrací do reaktoru, ale odvádí se zvlášť do pomocného zásobníku přímo pod kolonou. Do tohoto se zachytí veškeré těžké podíly z reakční směsi, především sublimující ftalanhydrid.

Po 1 1/2 h evakuace při abs. tlaku 8 kPa v reaktoru je dosaženo čísla kyselosti reakční

směsi 38 až 40 mg KOH/g. Tím je polyesterifikace ukončena a reakční směs se ochladí, přidá se k ní při 150 °C 0,02 hmot. %, vztaženo na násadu, hydrochinonu a při 100 °C se naředí styrenem na 65% sušinu.

Doba polyesterifikace při teplotě 140 až 200 °C se tímto postupem zkrátí z 8 h při tavném postupu na 6 h při postupu podle vynálezu, přičemž průměrný hmot. obsah glykolů v odpadních vodách, který je při tavném postupu 5 až 6 %, se sníží na cca 2,5 až 3 %, přičemž se současně připraví polyester s lepšími aplikačními vlastnostmi než při postupu tavném.

P ř í k l a d 4

Do reaktoru s příslušenstvím popsaným v příkladu 1 se naváže 33,4 kg neopentylglykolu a 31,25 kg dimethyltereftalátu. Směs se roztaví pomocí elektrického topení a pak se spustí míchání. Při 150 °C v reaktoru začne oddestilovávat metanol, část destilátu se z děličky odebírá a vrací se do hlavy kolony takovou rychlostí, aby páry odcházející z kolony měly teplotu 64 až 66 °C. Polyesterifikace se vede 2 h při 220 °C, přitom odejde cca 10,5 kg destilátu, v němž obsah neopentylglykolu se pod 0,1 hmot. %. Poté se reakční směs ochladí na 190 °C a zapojí se vakuum. Po 1 h evakuace při 9 kPa se reaktor odvzdušní, přidá se za míchání 23,4 kg kyseliny izoftalové a 1,9 kg neopentylglykolu, dále 1,75 kg xylenu pro azeotropní destilaci a 20 kg trimethylfosfitu. Reakční směs se nyní vyhřeje na 230 °C, vedlejší zplodiny ve formě par se vedou do kolony a odtud do chladiče, odcházející destilát se jímá v dělička a dělí se tak, že veškerý xylen se vrací zpět do reaktoru a do hlavy kolony se vrací tolik vody, aby se teplota v hlavě kolony udržela na 98 až 100 °C. Po oddestilování cca 10 kg vody se zastaví reflux do kolony i vrácení xylenu zpět do reaktoru a do spodu reaktoru se uvádí inertní plyn po dobu 1 hodiny v množství 500 l/h. Uváděním inertního plynu se docílí odstranění většiny xylenu z reakční směsi a rychlým odstraněním vody se polyesterifikace dovede do pokročilé fáze. Poté se napojí aparatura na vakuum 7 kPa, evakuuje se 1 h při teplotě 225 °C a dosáhne se čísla kyselosti reakční směsi 15 až 16 mg KOH/g, čímž je polyesterifikace ukončena.

Obsah neopentylglykolu v destilátu během druhé fáze polyesterifikace je pod 1,5 hmot. % neopentylglykolu a esterifikace se zkrátí oproti tavnému způsobu bez refluxace metanolu a vody z 24 h na 16 h.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy polyesterových pryskyřic vzájemnou reakcí polykarboxylových kyselin obsahujících 4 až 20 atomů uhlíku či jejich funkčních derivátů, vícemocných alkoholů obsahujících 2 až 20 atomů uhlíku a případně modifikujících sloučenin ze skupiny zahrnující monokarboxylové kyseliny a jednomocné alkoholy, za atmosférického tlaku nebo sníženého tlaku, při teplotě 100 až 260 °C, popřípadě v přítomnosti inertních organických rozpouštědel a za intenzivního odstraňování vedlejších reakčních produktů, zejména vody, vyznačený tím, že v průběhu polykondenzace se navzájem střídají nejméně dva z technologických režimů zahrnujících extraktivní destilaci, azeotropickou destilaci, barbotáž, skrápění vedlejších produktů odcházejících z reaktoru vodou a/nebo inertním organickým rozpouštědlem, jejich skrápění reakční směsí nebo reakčním produktem, případně ve formě roztoku v inertním organickém rozpouštědle, načež se příprava dokončí za případné evakuace.