

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

267 182

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 63/52

(21) PV 4573-87.Y
(22) Prihlášené 22 06 87

(40) Zverejnené 13 06 89
(45) Vydané 14 12 90

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc. člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA, SURAN PAVOL ing.,
TRNAVA, HASPRA JOZEF ing., GUBA GUSTÁV ing. CSC.,
MALČOVSKÝ EUGEN ing. CSC., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby alkydov

(57) Jednoduché alkydy, ako aj modifikované karboxylovými kyselinami alebo prírodnými olejmi, na báze diolov až polyolov, dikarboxylových kyselín, ich anhydridov, prípadne polykarboxylových kyselín, ako aj monokarboxylových kyselín sa vyrábajú katalyzovanou alebo nekatalyzovanou pre-esterifikáciou, esterifikáciou až poly-esterifikáciou pri teplote 100 až 290 °C, pričom dikarboxylové kyseliny alebo ich anhydridy sa z 10 až 100 % (30 až 70 %) nahradia koncentrátom zmesi organických látok o číslach kyslosti 400 až 800 mg KOH/g, s obsahom najmenej dvoch dikarboxylových kyselín (kyseliny:adipová 35 až 80 %, glutárová, jantárová, monokarboxylové kyseliny C₃ až 6 a hydrokarboxylové C₅ a C₆), vznikajúcich ako vedľajší medziprodukt v procese oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol. Spôsob má uplatnenie hlavne pri výrobe náterových látok.

Vynález sa týka spôsobu výroby jednoduchých, t. j. nemodifikovaných ako aj modifikovaných alkydov substituíciami aspoň časti dikarboxylových kyselín alebo ich anhydridov zmesou organických kyslíkatých látok, vznikajúcich ako vedľajší medziprodukt z veľkotonážneho oxidačného procesu.

Dávno je známe (Vaníček O.: Technologie nátěrových hmot a nátěrů, SNTL Praha (1958); Schlenker F.: Farbe und Lack 62, 9 (1956); 64, 174 (1958); NDR pat. 1 018 624 (1954) a 931 188 (1953); Mleziva J. a kol.: Polyester, jejich výroba a zpracování, str. 169 až 285. SNTL Praha (1964)), že jednoduché, t. j. nemodifikované alkydy sú polyester polykarboxylových kyselín a polyolov, v ktorých aspoň jedna zložka je trojfunkčná alebo viacfunkčná, z čoho vyplýva, že alkydy majú viac-menej rozvetvenú štruktúru. Z polykarboxylových kyselín sa prakticky používajú len dikarboxylové kyseliny a ich anhydridy (kyseliny: adipová, azelainová, sebaková, fumarová, jantárová, o-ftalová, izoftalová a tereftalová a dimérne kyseliny; anhydridy: ftalanhydrid, maleinanhydrid, tetrachlórftalanhydrid). Z monokarboxylových kyselín sú to hlavne kyseliny: kaprónová, kaprylová, kaprínová, laurová, myristová, palmitová, stearová, arašidová, behénová a lignocerová. Ďalej vo všeobecnosti mastné kyseliny (číslo zmydelnenia = 200), kyseliny talového oleja, kyselina benzoová, kyselina p-terc-butylbenzoová, kalafúna. Z polyolov je to predovšetkým glycerol, pentaerytritol, trimetylolpropán, dipentaerytritol, etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, propylénglykol, dipropylénglykol, trimetyloletán, sorbitol, hexántriol a metyl-alfa-D-glukozid. Potom súčasne donórom ako mastných kyselín, tak aj glycerolu sú oleje, hlavne rastlinného pôvodu, zriedkavo živočíšne oleje. Významný je lanový olej, ďalej drevný (tungový olej), sojový, ricínový, talový, repkový, slnečnicový olej ap. (Goldberg M. (red.): Syre i poloprodukty dla lakokrasočných materiálov, spravočnoe posobie - Izdatelstvo "Chimija", Moskva (1978)). Avšak napriek širokému sortimentu sa však nevyčerпали všetky zdroje východiskových surovín.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby alkydov jednoduchých, ako aj modifikovaných karboxylovými kyselinami a/alebo prírodnými olejmi, na báze diolov až polyolov, dikarboxylových kyselín a/alebo ich anhydridov, prípadne polykarboxylových kyselín a/alebo monokarboxylových kyselín, katalyzovanou a/alebo nekatalyzovanou preesterifikáciou a/alebo esterifikáciou až polyesterifikáciou pri teplote 100 až 290 °C a za spolupôsobenia pomocných látok uskutočňuje tak, že nasýtené dikarboxylové kyseliny a/alebo anhydridy dikarboxylových kyselín sa z 10 až 100 %, s výhodou z 30 až 70 %, počítané na ich sušiny, nahrádzajú koncentrátom zmesi organických látok o čísle kyslosti 400 až 800 mg KOH/g, s obsahom najmenej dvoch dikarboxylových kyselín, z ktorých kyselina adipová tvorí 35 až 80 %, izolovaným z vodného roztoku vedľajšieho kyslíkatého organického medziproduktu z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu sú lepšie mechanické vlastnosti vyrobených alkydových živíc náhradou časti ftalanhydridu koncentrátom zmesi kyselín a ďalších kyslíkatých organických látok, najmä oveľa väčšia odolnosť proti úderu, resp. nárazu a oderu.

Potom efektívne technické využitie všetkých komponentov koncentráту okrem vody, väčšia flexibilita vlastností vyrábaných alkydov s menším počtom vstupných surovín, v závislosti od aplikačných požiadaviek na alkydové živice.

Ako pomocné látky prichádzajú do úvahy rozpúšťadlá, zriedovadlá, najmä však prísady látok vytvárajúce azeotropickú zmes s vodou, ako tzv. vynášača vody. Takú funkciu najčastejšie plnia alkyldaromatické uhľovodíky, najmä toluén, xylénová zmes ap. Ďalej k pomocným látkam patria sikatívy, odpeňovače, farbivá, pigmenty, optické zjasňovače, plnidlá a biocídy.

Koncentrát zmesi organických látok sa získava izoláciou z vodného roztoku vedľajšieho kyslíkatého organického medziproduktu z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol (odtiahnuté vo výrobní z kolony DK-109), najčastejšie predovšetkým vody, oddestilovaním alebo rektifikáciou, najmä za zníženého tlaku, kryštalizáciou a oddelením kryštalického podielu, ako filtráciou, sedimentáciou a najmä odstreďovaním, čím sa získa predmetný kon-

centrát. Pozostáva zo zmesi hlavne dikarboxylových, monokarboxylových a hydroxykarboxylových kyselín, resp. ich esterov a poloesterov. V závislosti od zloženia východiskového vodného roztoku zmesi organických látok, od účinnosti oddelenia vody, zahustenia a kryštalizácie, ako aj účinnosti izolácie kryštalického podielu máva najčastejšie koncentrát takéto zloženie: voda = 2 až 15 % hmot.; číslo kyslosti = 400 až 800 mg KOH.g⁻¹; obsah OH = 3 až 8 % hmot.; obsah kyseliny adipovej = 35 až 80 % hmot.; kyseliny glutárovej = 0,5 až 3,0 % hmot.; kyseliny jantárovej = 4 až 10 % hmot.; kyseliny propionovej = 0,01 až 0,3 % hmot.; kyseliny maslovej = 0,01 až 0,3 % hmot.; kyseliny valerovej = 0,01 až 1 % hmot. Zvyšok tvoria kyseliny 5-hydroxyvalerová, 6-hydroxykaprónová, produkty kondenzácie, ako estery, oligoméry a ďalšie bližšie neidentifikované kyslíkaté organické zlúčeniny.

Pri prepočte množstiev koncentráta na substitúciou dikarboxylových kyselín alebo ich anhydridov sa počíta na hmotnosť ich sušiny tiež sušina koncentráta, čím sa rozumie koncentrát po odpočítaní vody. Avšak prakticky sa aplikuje i s prímiesami vody. Toto množstvo navyše prida-nej s koncentrátom, okrem vznikajúcej reakčnej vody treba však zohľadniť v množstve prida-ného "vynášača".

Spôsob výroby sa najčastejšie uskutočňuje pretržite, ale môže sa uskutočňovať aj polo-pretržite a kontinálne.

Ďalšie údaje o uskutočnení spôsobu výroby podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

P r í k l a d 1

Do sulfonačnej banky sa naváži 498,8 g ľanového oleja s jodovým číslom 183 g I₂/100 g a za miešania sa pridá 111,2 g pentaerytritolu a 0,5 g oxidu olovnatého. Do reakčnej banky sa začne zavádzať dusík a zmes sa vyhreje na teplotu 250 °C. Po 1 h od dosiahnutia tejto teploty sa v 15 min intervaloch odoberajú vzorky a sleduje sa ich miešateľnosť s metanolom. Dosiahnutím miešateľnosti s metanolom 1:3 sa preesterifikácia ukončí a reakčná zmes sa ochladí na 180 °C a pridá sa 118 g ftalanhydridu a 95 g koncentráta zmesi hlavne dikarboxylových kyselín, monokarboxylových a hydroxykarboxylových kyselín, resp. ich esterov (zahustených z vodného roztoku ako vedľajšieho medziproduktu z výroby cyklohexanolu - cyklohexanónu, vodný roztok z DK-109) o čísle kyslosti = 611,5 mg KOH/g; čísle zmydelnenia = 648 mg KOH/g; OH = 6,1 % hmot.; obsahu vody = 6,5 % hmot.; obsahu kyseliny adipovej = 50,2 % hmot.; kyseliny glutárovej = 1,7 %; kyseliny jantárovej = 7,8 % hmot.; kyseliny propionovej = 0,1 % hmot.; kyseliny maslovej = 0,1 % hmot.; kyseliny valerovej = 0,1 % hmot.; kyseliny kaprónovej = 0,2 % hmot.), pričom zvyšok tvoria kyseliny 5-hydroxyvalerová, 6-hydroxykaprónová, ich estery, oligoméry a ďalšie bližšie neidentifikované kyslíkaté organické zlúčeniny.

Ďalej sa pridá 30 g xylénu. Reakčná zmes sa postupne vyhreje na teplotu 240 °C za azeotropického oddestilovania reakčnej vody ako aj vnesenej s koncentrátom prevážne dikarboxylových kyselín. Príprava alkydovej živice sa ukončí po dosiahnutí čísla kyslosti zmesi pod 10 mg KOH/g. Pripravený alkyd s olejovou dĺžkou 62 sa rozpustí v lakovom benzíne na roztok o koncentrácii 55 % hmot.

Po sikativácii (0,03 % hmot. Co + 0,5 % hmot. Pb a 0,3 % hmot. Ca vo forme naftenátov) alkyd zasycha do stupňa 1 za 3 h a stupňa 5 za 24 h. Takto pripravený alkyd je vhodným spojivom pre vrchné náterové látky. Alkyd je tiež miešateľný s inými strednými alkydmi a dlhými alkydmi.

P r í k l a d 2

Koncentrát zmesi hlavne dikarboxylových, monokarboxylových a hydrokarboxylových kyselín, resp. ich esterov sa získava z vodného roztoku zmesi organických látok vznikajúcej vypiera-ním reakčného produktu (oxidátu) z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklo-

hexanol (vodný roztok z DK-109), ktorý sa využíva v hydrolyzácii (v hydrolyzačnej kolone DK-102) na hydrolýzu zmesi esterov vedľajších produktov oxidácie cyklohexánu. Vodný roztok zmesi organických látok o obsahu vody 64,6 % hmot. (môže sa pohybovať v hraniciach 30 až 90 % hmot.) má číslo kyslosti 143,2 mg KOH/g (môže byť v hraniciach 70 až 200 mg KOH/g); obsah kyseliny adipovej = 5,2 % hmot. (môže byť v hraniciach 2 až 8 % hmot.); kyseliny glutárovej = 1,1 % hmot. (0,3 až 2 % hmot.); kyseliny jantárovej = 0,7 % hmot. (0,1 až 1,1 % hmot.) a kyseliny 6-hydroxykaprónovej = 10,1 % hmot. (5 až 15 % hmot.). Ďalej obsahuje zmes karboxylových kyselín C_1 až C_6 , kyselinu 5-hydroxyvalerovú, 6-hydroxykaprónovú, poloestery, estery a ďalšie bližšie neidentifikované organické komponenty.

Z toho vodného roztoku zmesi organických látok (z DK-109) sa získa koncentrát oddestilovaním časti vody za zníženého tlaku, ako napr. pri tlaku 5,3 kPa a ochladením takto zahusteného roztoku na teplotu 20 °C, čím vykryštalizuje z vodného roztoku podstatná časť kryštalického podielu, ktorý sa od roztoku oddelí, ako filtráciou, odstredovaním alebo jednoducho sedimentáciou, spojenou s odtiahnutím kvapalného podielu. Takto získaný koncentrát zmesi hlavne dikarboxylových, monokarboxylových a hydroxykarboxylových kyselín, resp. ich esterov a poloesterov. V závislosti od zloženia východiskového vodného roztoku zmesi organických látok, od účinnosti, oddelenia vody, zahustenia a kryštalizácie, ako aj účinnosti izolácie kryštalického podielu máva najčastejšie koncentrát takéto zloženie: obsah vody = 2 až 15 % hmot.; číslo kyslosti = 400 až 800 mg KOH/g; obsah OH = 3 až 8 % hmot.; obsah kyseliny adipovej = 35 až 80 % hmot.; kyseliny glutárovej = 0,5 až 3,0 % hmot.; kyseliny jantárovej = 4 až 10 % hmot.; kyseliny propionovej = 0,01 až 0,3 % hmot.; kyseliny maslovej = 0,01 až 0,3 % hmot.; kyseliny valerovej = 0,01 až 1 % hmot., pričom zvyšok tvoria kyseliny 5-hydroxyvalerová, 6-hydroxykaprónová, produkty kondenzácie, ako estery, oligoméry a ďalšie bližšie neidentifikované kyslíkaté organické zlúčeniny.

Pr í k l a d 3

Do sulfonačnej banky sa predloží 428 g lanového a sojového oleja, pri mólovom pomere lanového a sojového oleja = 3:1,5. K zmesi olejov sa za intenzívneho miešania pridá 150 g pentaerytritolu a 0,3 g PbO a 0,2 g CaO. Do reakčnej zmesi sa za miešania pridáva oxid uhličitý alebo dusík a reakčná zmes sa postupne vyhreje na teplotu 260 °C. Po 1 h od dosiahnutia teploty 260 °C sa preesterifikácia ukončí a reakčná zmes sa ochladí na 180 °C. Potom sa k zmesi pridá 35 g kyseliny benzoovej, 180,6 g ftalanhydridu a 57 g koncentráту zmesi organických látok, izolovaných z vodného roztoku vedľajšieho kyslíkatého organického medziproduktu z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol, špecifikovaného v príklade 1 a postup jeho prípravy v príklade 2. Ďalej 35 g xylénu ako "vynášača" vody. Azeotropická esterifikácia sa uskutočňuje pri teplote 250 °C až do poklesu čísla kyslosti pod 10 mg KOH/g. Nato sa produkt ochladí na teplotu 170 °C a nariedi sa lakovým benzínom na roztok o koncentrácii 60 % hmot. Po sikativácii (0,3 % hmot. Co, 0,5 % hmot. Pb a 0,13 % hmot. Ca vo forme naftenanov) zasycha takto pripravený alkyd do stupňa 1 za 1,5 h a stupňa 5 až 16 h. Alkyd je vhodným na prípravu vrchných a podkladových náterových látok.

Pr í k l a d 4

Do sulfonačnej banky sa naváži 367,5 g dietylenglykolu, 210 g ftalanhydridu, 260 g koncentráту zmesi organických látok, izolovaných z vodného roztoku vedľajšieho kyslíkatého organického medziproduktu, špecifikovaného v príklade 1. Ďalej sa pridá 25 g toluénu a zmes sa postupne vyhreje na teplotu 205 °C. Pri tejto teplote sa uskutočňuje azeotropická esterifikácia a polyesterifikácia až do poklesu čísla kyslosti pod 60 mg KOH/g. Potom sa reakčná zmes ochladí na teplotu 150 °C a toluén, resp. azeotrop. zmes toluénu s vodou sa oddestiluje za zníženého tlaku. Takto vyrobená polyesterová živica je vhodná na mäkčenie polyvinylacetátových disperzií ako aj na prípravu nitrocelulóзовých náterových látok.

P r í k l a d 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 4, len miesto 210 g ftalanhydridu sa použije 160 g a miesto 269 g koncentrátu sa použije 321 g koncentrátu zmesi organických látok izolovaných z vodného roztoku vedľajšieho kyslíkatého organického medziproduktu o obsahu vody = 4,0 % hmot.; číslo kyslosti = 590 mg KOH/g; obsahu kyseliny adipovej = 66,0 % hmot.; kyseliny glutárovej = 1,5 % hmot. a kyseliny jantárovej = 7,0 % hmot. Ďalej sa pridá 35 g toluénu a zmes sa postupne vyhreje na teplotu 205 °C.

Vyrobená polyesterová živica je vhodná na mäkkčenie polyvinylacetátových disperzií ako aj na prípravu nitrocelulóзовých náterových látok.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby alkydov jednoduchých ako aj modifikovaných karboxylovými kyselinami a/alebo prírodnými olejmi, na báze diolov až polyolov, dikarboxylových kyselín a/alebo ich anhydridov, prípadne polykarboxylových kyselín a/alebo monokarboxylových kyselín, katalyzovanou alebo nekatalyzovanou preesterifikáciou a/alebo esterifikáciou až polyesterifikáciou pri teplote 100 až 290 °C a za spolupôsobenia pomocných látok, vyznačujúci sa tým, že nasýtené dikarboxylové kyseliny a/alebo anhydridy dikarboxylových kyselín sa z 10 až 100 %, s výhodou z 30 až 70 %, počítané na ich sušiny, nahradzujú koncentrátom zmesi organických látok o čísle kyslosti 400 až 800 mg KOH/g, s obsahom najmenej dvoch dikarboxylových kyselín, z ktorých kyselina adipová tvorí 35 až 80 %, izolovaným z vodného roztoku vedľajšieho kyslíkatého organického medziproduktu z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol.