



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 696

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 06 83
(21) PV 4944-83

(51) Int. Cl.³

C 08 G 63/48,
C 09 D 3/64

(40) Zveřejněno 15 03 84

(45) Vydáno 01 05 86

(75)
Autor vynálezu

HUSÁK JIŘÍ ing.CSc., ŘEČANY NAD LABEM,
HIREŠ JAROSLAV RNDr.CSc., PŘELOUČ,
HÁJEK KAREL ing., SVOBODA BOHUMIL ing.CSc.,
DITRICH ZDENĚK JUDr.ing., PARDUBICE, SURAN PAVOL ing.,
VALENT VOJTĚCH ing., TRNAVA

(54)

Způsob přípravy alkydového disperzního pojiva

Účelem vynálezu je zvýšení stability vodných disperzí alkydových pryskyřic během skladování. Jeho podstata spočívá v tom, že nejprve se alkyd, vyhřátý na teplotu 50 až 95 °C, uvede mícháním ve styk s dusíkatou bází a sušidly, pak se disperguje s vodným roztokem tenzidů tak, aby hmot. poměr dispergovaných látek a vody činil 3,5 až 17,5 : 1,0, přičemž tato směs se po přidavku dusíkaté báze nebo až po přidavku vodného roztoku tenzidů podrobí zrání po dobu 5 minut až 70 hod. Vzniklá disperze typu voda/olej se ve druhé fázi přípravy převede dispergací s přidavkem vody na disperze typu olej/voda tak, aby hmot. poměr dispergovaných látek a vody činil 1,0 až 3,2 : 1,0. Tato disperze se popřípadě zhomogenizuje s doplňkovými aditivami a pak se produkt případně ještě zředí vodou tak, aby vzniklo alkydové disperzní pojivo o sušině 35 až 55 % hmot. a pH 7,3 až 10,5.

Tímto způsobem získané alkydové disperze se používají pro výrobu vodou ředěných alkydových nátěrových hmot.

231 696

Vynález se týká způsobu přípravy alkydového disperzního pojiva dlouhodobě skladovatelného.

Alkydová disperzní pojiva jsou všeobecně známa a v současné době používána při výrobě vodou ředitelných nátěrových hmot. Většinou se vychází z vodných alkydových disperzí, jejichž příprava je nověji popsána v mnoha vynálezech, např. v pat. NSR č. 1 595 278, 2 416 658, 2 455 896, 2 503 388, 2 503 389, 2 554 330, 2 710 993, 2 711 000, 2 711 001, 2 711 002, 2 722 292, 2 743 970, 2 825 894 a v brit. pat. č. 1 484 325, 1 524 327, 1 533 598. Obvykle spočívá v přímé dispergaci alkydů ve vodě v přítomnosti dusíkatých bází a různých tenzidů. Při použití samodispergovatelných alkydů modifikovaných polyethylenglykoly není třeba tenzidy při dispergaci přidávat. Běžně se však již^k výchozím alkydům přidávají organická rozpouštědla, aby se dosáhlo viskozity vhodné pro dispergaci. Potíže často činí nedostatečně dlouhá stabilita alkydové disperze. Při skladování pak dochází ke koagulaci disperze a navíc se postupně zpomaluje schopnost zasychání nátěru.

Předložený vynález tyto nedostatky odstraňuje. Týká se způsobu přípravy alkydového disperzního pojiva, obsahujícího modifikovaný alkyd, dusíkatou bázi, sušidla, tenzidy a případně další složky, a to homogenizací a dispergací těchto lá-

tek ve vodě. Podstata vynálezu spočívá v tom, že modifikovaný alkyd o číslu kyselosti 5 až 30 mg KOH/g vyhřátý na 50 až 95 °C se v první fázi uvede mícháním ve styk s dusíkatou bází typu amoniaku a/nebo alkylaminů a sušidly. Dále se pak disperguje s vodným roztokem tenzidů tak, že hmotnostní poměr dispergovaných látek a vody činí 3,5 až 17,5 : 1,0. Tato směs se po přidavku dusíkaté báze nebo až po přidavku vodného roztoku tenzidů podrobí zrání po dobu 5 minut až 70 hodin. Vzniklá disperze typu voda/olej se ve druhé fázi převede disperzací s přidavkem vody, s výhodou vyhřáté na 40 až 80 °C, na disperzi typu olej/voda tak, aby hmotnostní poměr dispergovaných látek a vody činil 1,0 až 3,2 : 1,0. Disperze se případně homogenizuje s doplňkovými aditivy, zejména s odpěňovači, rozlivovými činidly, dodatkovými sušidly, tenzidy, regulátory viskozity a pH. Produkt se případně zředí vodou, aby vzniklo alkydové disperzní pojivo o sušině 35 až 55 % hmot. a pH 7,3 až 10,5.

Způsob přípravy alkydového disperzního pojiva má ve srovnání se známými postupy řadu předností. Tak především přítomná sušidla nebo jejich hlavní část jsou dispergována ve vodné fázi jako součást alkydů. Neztrácejí tak na své účinnosti a nesnižuje se reaktivita pojiva. Po neutralizaci alkydů dusíkatými bázemi se produkt podrobí zrání, kterým se dosáhne úplné tvorby solí. Tím se získá větší stabilita disperze při dlouhodobém skladování a výrazně se zlepší i ředitelnost vodou. Kromě toho použité alkydy neobsahují, nebo pouze ve velmi malém množství, ve vodě rozpustná ani jiná organická rozpouštědla, jež při aplikaci jinak unikají do ovzduší.

Základní filmotvornou složkou vodou ředitelného alkydového disperzního pojiva podle tohoto vynálezu jsou alkydy. Jsou to známé kondenzační produkty polyalkoholů (glycerolu, pentaerythritolu, trimethylolethanolu, trimethylolpropanolu) s polykarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy (ftalanhydridem, tetrahydroftalanhydridem, kyselinou izoftalovou a adipovou, maleinanhydridem, trimellitanhydridem), modifikova-

né přírodními oleji vysychavými (dřevným, lněným, oiticikovým, perillovým, ricinenovým, rybím, světlicovým), polovysychavými (sojovým, tallovým, slunečnicovým, bavlníkovým) i nevysychavými (kokosovým, olivovým, ricinovým, podzemnicovým) či jejich kyselinami, frakcionovanými kyselinami nebo i syntetickými kyselinami. Tyto modifikující složky tvoří acyklické monokarboxylové kyseliny obsahující 6 až 24 uhlíkových atomů. Olejová délka použitých alkydů se pohybuje v rozsahu 40 až 72 % hmot. Z hlediska stability disperzí alkydů je výhodné přidávat též aromatické monokarboxylové kyseliny, zejména kyselinu benzoovou a její deriváty (toluylovou, p-terc.butylbenzoovou, salicylovou).

Uvedené alkydy o číslu kyselosti 5 až 30 mg KOH/g se neutralizují těkavými anorganickými a/nebo organickými dusíkatými bázemi. Nejčastěji se používá amoniaku, primárních, sekundárních a terciárních monoaminů nebo polyaminů, např. ethylaminu, diethylaminu, triethylaminu, tripropylaminu, monoethanolaminu, diethanolaminu, triethanolaminu a N-dimethylethanolaminu. Výhodný je přídavek terciárních aminů, které za vyšší teploty nevytvářejí amidové vazby. Dusíkaté báze se přidávají obvykle v množství 1 až 6 % hmot. (počítáno na hmotnost alkydu), čímž vznikají ve vodě částečně dispergovatelné amonné nebo aminové soli alkydů.

Další součástí alkydového disperzního pojiva podle tohoto vynálezu jsou sušidla (sikativy), které katalyticky urychlují zasychání pojiva na vzduchu. V úvahu přicházejí nejčastěji soli dvojmocných kovů organických kyselin s vyšší molekulovou hmotností. Jsou to zejména oktoáty, oleáty, rezináty a nafenáty kobaltu, olova, manganu, zinku, zirkonu, vápníku a barya. Přidávají se v množství 0,02 až 0,6 % hmot., počítáno jako obsahu kovu a vztaženo na hmotnost alkydu. Obvykle se používají ve formě roztoků směsí jmenovaných sušidel v xylenu nebo glykoletherech.

K dispergaci solí alkydů, sušidel a popřípadě dále uvedených aditiv se podle tohoto vynálezu přidávají tenzidy (povrchově aktivní látky, emulgátory). Používají se jako vodné roztoky v takovém množství, aby přírůstek účinné látky (tenzidu) činil 0,1 až 5 % hmot., vztaženo na hmotnost alkydů. Vhodné jsou typy neionogenní, anionaktivní a kationaktivní. Mezi ně jmenovitě patří především alkylenoxidované (hlavně ethylenoxidované) alkylfenoly, acyklické vyšší monoalkoholy a monokarboxylové kyseliny, přírodní oleje, alkylaminy a další sloučeniny obsahující karboxylové, hydroxylové nebo aminové skupiny. Dále přicházejí v úvahu homopolymery a kopolymery alkylenoxidů (ethylenoxidu a propylenoxidu), mýdla vyšších acyklických kyselin, sulfatované acyklické kyseliny, alkyl-, aryl- a alkylarylsulfonáty, sulfokarboxylové kyseliny, vodorozpustné soli monoesterů a diesterů kyseliny fosforečné a acyklických monoalkoholů, soli fluorovaných alkylkarboxylových a alkylsulfonových kyselin, fluorované alkylalkanoly a alkylaminy, popřípadě amoniové, sulfoniové i fosfoniové sloučeniny a další známé tenzidy. Tenzidy se používají jednotlivě nebo ve vzájemných směsích, které často vykazují silné synergické disperzní účinky.

Mezi aditiva a další složky případně přidávané do alkydového disperzního pojiva patří odpěňovače (silikony, vyšší acyklické monoalkoholy, směsi esterů a uhlovodíků), regulátory viskozity (soli homopolymerů a kopolymerů kyseliny (meth)akrylové, ethery celulózy, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon) a různé dodatkové přísady (již uvedené tenzidy, sušidla a dusíkaté báze). Tyto látky příznivě ovlivňují a upravují konečné vlastnosti alkydového disperzního pojiva.

Voda tvoří disperzní medium, ve kterém jsou v přítomnosti tenzidů dispergovány sůl alkydu, sušidla a další přísady. K dispergaci je obvykle používána voda změkčená, demineralizovaná nebo deionizovaná. Nemá obsahovat ionty vícemocných kovů, které jinak mohou s alkydy nebo i s tenzidy a dalšími přísadami vytvářet nerozpustné soli a způsobit tak koagulaci dis-

perze. Celkový obsah vody v alkydovém disperzním pojivu se pohybuje v rozmezí 45 až 65 % hmot.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jež však jeho rozsah nikterak neomezuje. Uvedené díly a procenta jsou uváděny jako jednotky hmotnostní.

Pro přípravu disperzí bylo použito složek s těmito parametry:

Alkyd A:

lněnoolejový alkyd s olejovou délkou 65, číslem kyselosti 8 mg KOH/g a konzistencí 50 s (měřena jako 50% roztok v lakovém benzínu při 20 °C, pohárek s tryskou ϕ 4 mm)

Alkyd B:

lněno-sojový alkyd s olejovou délkou 60, číslem kyselosti 12 mg KOH/g a konzistencí 120 s (měřeno za stejných podmínek jako u alkydu A)

Alkyd C:

světlicový alkyd s olejovou délkou 55, číslem kyselosti 27 mg KOH/g, konzistencí 40 s (měřeno u 50% roztoku ve směsi lakový benzin : xylen - 90 : 10, pohárek s tryskou ϕ 4 mm)

Alkyd D:

sojový alkyd s olejovou délkou 45, číslem kyselosti 14 mg KOH/g a konzistencí 95 s (měřeno u 50% roztoku v xylenu, pohárek s tryskou ϕ 4 mm)

Naftenát kobaltnatý:

xylenový roztok s obsahem 1 % Co jako kovu

Naftenát olovnatý:

xylenový roztok s obsahem 6 % Pb jako kovu

Oktoát vápenatý:

xylenový roztok s obsahem 3 % Ca jako kovu

Tenzid A

231 696

je tvořen směsí složek v zastoupení:

- draselná sůl kyseliny N-ethyl-N- (heptadekafluor-oktyl)sulfonyl aminooctové 1,0 %
- sůl triethylaminu a technické směsi monoesterů a diesterů kyseliny fosforečné s triethoxylovaným laurylalkoholem 2,0 %
- sůl triethylaminu a kopolymeru kyseliny methakrylové, ethylakrylátu a 2-hydroxyethylakrylátu 1,3 %
- demineralizovaná voda 95,7 %

Tenzid B

je tvořen směsí složek v zastoupení:

- amonná sůl nonylfenoletersulfátu 30,0 %
- tetraethoxylovaný nonylfenol 10,0 %
- demineralizovaná voda 60,0 %

Odpěňovač A

kopolymer methylchlorsilanu a oktaethoxylovaného nonylfenolu

Odpěňovač B

je tvořen směsí složek o zastoupení:

- adukt triethanolaminu a propylenoxidu v mol. poměru 1 : 90 80 %
- adukt 2-ethylhexanolu a propylenoxidu v mol. poměru 1 : 4 10 %
- medicínální olej 10 %

Regulátor viskozity

je tvořen směsí složek o zastoupení:

- sůl triethylaminu a kopolymeru kyseliny methakrylové, ethylakrylátu, styrenu a diallylftalátu 2,3 %
- demineralizovaná voda 97,7 %

Příklad 1

231 696

Do neutralizační nádoby opatřené topným pláštěm s přívodem nízkotlaké páry, zpětným chladičem a míchadlem se předloží 100 dílů alkydové pryskyřice A a vyhřeje se na 52 °C. Z odměrky se připustí 1,7 dílu triethylaminu při zapojeném chlazení zpětného chladiče. Po napuštění se směs 30 minut homogenizuje a pak se odpustí do temperovaného zásobníku, kde se nechá při 52 °C po dobu 70 hodin zrát. Po této době se přetlačí do dispergační nádoby opatřené rychlodispergačním zařízením. Připustí se 4 díly naftenátu kobaltnatého a 5 dílů naftenátu olovnatého a zhomogenizuje se. Pak se přidá 10 dílů tenzidu B a při vysokých otáčkách (obvodová rychlost dissolverového míchadla je $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) po dobu 10 minut se disperguje. Vzniklá disperze typu voda/olej s poměrem dispegovaných látek k vodě 16,2 : 1,0 se přidavkem 46 dílů demineralizované vody 80 °C teplé převede za intenzivního míchání (obvodová rychlost míchadla je $25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) na disperzi typu olej/voda s poměrem dispergovaných látek k vodě 3,1 : 1,0. Potom se přidá 0,5 dílu hmot. odpěňovače A a 0,8 dílu regulátoru viskozity a naředí se 24,2 díly demineralizované vody na sušinu 55 %. u odebraného vzorku se změří pH, které je při dodržení uváděných podmínek 7,3 až 7,6.

Připravené alkydové disperzní pojivo má hlavní podíl částic do 1 μm a největší částice, jichž je méně jak 10 %, mají velikost do 6 μm .

Připravená alkydová disperze je vhodným pojivem vodou ředitelných nátěrových hmot.

Příklad 2

Do neutralizační nádoby se předloží 100 dílů alkydové pryskyřice B a vyhřeje se na 95 °C. Připustí se 6 dílů tri-

ethanolaminu a 20 minut se homogenizuje. Odpustí se do temperovaného zásobníku, kde se nechá při 95 °C po dobu 3 hodin zrát. Po této době se přetlačí do dispergační nádoby, připustí se 4 díly naftenátu kobaltnatého, 5 dílů naftenátu olovnatého a 2 díly oktoátu vápenatého. Po homogenizaci se připustí 30 dílů tenzidu A a směs se při vysokých otáčkách (obvodová rychlost míchadla je 35 m . s⁻¹) 15 minut disperguje. Vzniklá disperze typu voda/olej s poměrem dispergovaných látek ku vodě 4,1 : 1,0 se přidavkem 35 dílů demineralizované vody 70 °C teplé převede za intenzivního míchání (obvodová rychlost míchadla je 25 m . s⁻¹) na disperzi typu olej/voda s poměrem dispergovaných látek k vodě 1,9 : 1,0. Potom se přidá 1,0 díl odpěňovače B a naředí se 43,7 dílu demineralizované vody na sušinu 48 %. Hodnota pH takto připraveného alkydového disperzního pojiva leží v rozmezí 10,3 až 10,5, hlavní podíl částic má velikost pod 1 μm a 5 % částic má pak velikost do 3 μm.

Příklad 3

Do neutralizační nádoby se předloží 100 dílů alkydové pryskyřice C a vyhřeje se na teplotu 60 °C. Za míchání se přidá 6 dílů naftenátu kobaltnatého a 8 dílů naftenátu olovnatého. Po promíchání se připustí 6 dílů triethylaminu a po homogenizaci se směs přepustí do temperovaného zásobníku k 1 hodinovému zrání. Po této době se přetlačí do dispergační nádoby, kde se k ní připustí 15 dílů tenzidu B a 25 dílů demineralizované vody 42 °C teplé. Směs se při vysokých otáčkách (obvodová rychlost míchadla je 30 m . s⁻¹) disperguje po dobu 8 minut. Vzniklá disperze typu voda/olej s poměrem dispergovaných látek k vodě 3,5 : 1,0 se přidavkem 80 dílů demineralizované vody přivede za intenzivního míchání (obvodová rychlost míchadla je 20 m . s⁻¹) na disperzi typu olej/voda s poměrem dispergovaných látek k vodě 1,1 : 1,0. Po přidavku 1,1 dílu odpěňovače B se naředí přidavkem 30 dílů deminerali-

zované vody na sušinu 42 % a přídatkem 1 dílu 26% vodného roztoku amoniaku se upraví pH na hodnotu 8,6 až 8,9. Hlavní podíl částic takto připraveného alkydového disperzního pojiva má velikost pod 1,5 μm . Největší částice, jichž je méně jak 7 %, mají velikost do 6 μm .

Příklad 4

Do dispergační nádoby se napustí 100 dílů alkydové pryskyřice D vyhřáté na 85 °C a za míchání se připustí 3,6 dílu tripropylaminu a 1,2 dílu triethanolaminu. Důkladně se během 15 minut zhomogenizuje, načež se přidá 5 dílů naftenátu kobaltnatého a 6 dílu naftenátu olovnatého a po rozmíchání pak 10 dílů tenzidu A. Směs se po 5 minutách zraní disperguje při vysokých otáčkách (obvodová rychlost míchadla je 35 m . s⁻¹) po dobu 20 minut. Vzniklá disperze typu voda/olej s poměrem dispergovaných látek k vodě 12,1 : 1,0 se přídatkem 75 dílů demineralizované vody 92 °C teplé převede za intenzivního míchání (obvodová rychlost míchadla je 25 m . s⁻¹) na disperzi typu olej/voda s poměrem dispergovaných látek k vodě 1,4 : 1,0. Potom se přidá 0,8 dílu odpěňovače A, 16 dílů regulátoru viskozity a naředí se 87 díly demineralizované vody na sušinu 35 %. Připravené alkydové disperzní pojivo má hodnotu pH 9,4 až 9,6, hlavní podíl částic má velikost pod 1 μm a největší částice, jichž je méně jak 10 %, mají velikost do 4 μm .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 898

Způsob přípravy alkydového disperzního pojiva homogenizací a dispergací modifikovaného alkydu, dusíkaté báze, sušidel, tenzidů a dalších složek ve vodě, vyznačující se tím, že se v první fázi modifikovaný alkyd o číslu kyselosti 5 až 30 mg KOH/g vyhřátý na 50 až 95 °C uvede mícháním ve styk s dusíkatou bází typu amoniaku a/nebo alkylaminů a sušidly, dále se pak disperguje s vodným roztokem tenzidů tak, aby hmotnostní poměr dispergovaných látek a vody činil 3,5 až 17,5 : 1,0, přičemž se tato směs po přidavku dusíkaté báze nebo až po přidavku vodného roztoku tenzidů podrobí zrání po dobu 5 minut až 70 hodin, vzniklá disperze typu voda/olej se ve druhé fázi převede dispergací s přidavkem vody, s výhodou vyhřáté na 40 až 80 °C, na disperzi typu olej/voda tak, aby hmotnostní poměr dispergovaných látek a vody činil 1,0 až 3,2 : 1,0 a disperze se případně homogenizuje s doplňkovými aditivy, zejména s odpěňovači, rozlivovými činidly, dodatkovými sušidly, tenzidy, regulátory viskozity a pH, načež se produkt případně zředí vodou tak, aby vzniklo alkydové disperzní pojivo o sušině 35 až 55 % hmot. a pH 7,3 až 10,5.