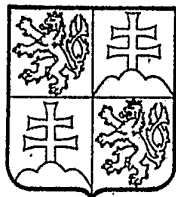


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 547

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁵

C 08 L 67/02

(21) PV 410-89. Q

(22) Přihlášeno 23 01 89

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 10 02 92

(75) Autor vynálezu HYRŠL JAN ing.,
KITZLER JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Vodné polyesterové disperze

(57) Polyesterové disperze na bázi produktů polykondenzace polyolů o počtu uhlíkových atomů 2 až 21 s dikarboxylovými kyselinami obsahují 30 až 60 hmot. dílů polyesterů s obsahem 0,8 až 2,4 % hmot. karboxylových skupin a 0,3 až 1,5 % hmot. hydroxylových skupin, kde alespoň 20 až 100 % hmot. polyesterů je přítomno ve formě solí s organickými dusíkatými bázemi typu alkylaminů s počtem uhlíků 1 až 12 a/nebo amoniaku, přičemž až 30 % hmot. polyesterové složky může být modifikováno polyalkylenoxidy o molekulové hmotnosti 106 až 6 000. Disperze dále obsahuje 40 až 70 hmot. dílů vody a popřípadě až 50 hmot. dílů aditiv ze skupiny zahrnující koalescenty, regulátory pH, regulátory viskozity, odpěnovače, biocidy, tenzidy a ochranné koloidy.

Vynález se týká vodných polyesterových disperzí na bázi produktů polykondenzace polyolů o počtu uhlíkových atomů 2 až 21 s dikarboxylovými kyselinami.

V současné době jsou známy materiály, které jsou vyráběny a používány například pro výrobu lubrikačních činidel pro skleněná vlákna, penetračních nátěrů atd. Přípravují se tzv. postdispergační technikou, kdy se tavenina nebo roztok polyesterů disperguje účinným dispergačním zařízením ve vodě za přítomnosti tenzidů a dalších pomocných látek a aditiv. Vodné polyesterové disperze, připravené tímto způsobem, však mají pouze omezenou skladovatelnost, nedostatečně odolávají sníženým a především zvýšeným teplotám nad 40 °C. Vyžadují značný přísadek biocidních látek, schopných zamezit prudkému rozvoji bakterií a plísní. Tato malá odolnost mikroorganismů je způsobena poměrně značným 3 až 10% hmot. obsahem povrchově aktivních látek a dále ochrannými koloidy. Tyto nevýhody, včetně vysokých nároků na dispergační zařízení a celý složitý postdispergační proces, lze do značné míry, jak je známo, odstranit neutralizací polyesterů dusíkatými bázemi. Takto upravené polyesterové disperze jsou samoemulgovatelné a vodnou disperzi lze připravit na klasickém míchacím zařízení. Tímto způsobem získané disperze však při obvyklém postupu, složení a dávkování neutralizačních činidel vykazují špatnou snášenlivost s elektrolyty a při přípravě disperzních kompozic pro většinu aplikací snadno koagulují.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou vodné polyesterové disperze na bázi produktů polykondenzace polyolů o počtu uhlíkových atomů 2 až 21 s dikarboxylovými kyselinami při zachování jejich užitných vlastností i při styku s elektrolyty. Podstata vynálezu spočívá v tom, že vodné polyesterové disperze sestávají ze 30 až 60 hmot. dílů polyesterů s obsahem karboxylových skupin 0,8 až 2,4 % hmot. a hydroxylových skupin 0,3 až 1,5 % hmot., kde alespoň 20 až 100 % hmot. polyesterů je přítomno ve formě solí s organickými dusíkatými bázemi typu alkylaminů s počtem uhlíků 1 až 12 a/nebo amoniaku, přičemž až 30 % hmot. polyesterové složky může být modifikováno polyalkylenoxidy o molekulové hmotnosti 106 až 6 000, 40 až 70 hmot. dílů vody a popřípadě až 50 hmot. dílů aditiv ze skupiny obsahující koalescenty, regulátory pH, regulátory viskozity, odpěňovače, biocidy, tenzidy a ochranné koloidy.

Polyesterové disperze, připravené podle předkládaného vynálezu mají ve srovnání se známými produkty lepší vlastnosti. Oproti jiným neutralizovaným polyesterovým disperzím mají optimalizované složení i strukturu tak, že je lze mísit s aditivem elektrolytické povahy nebo elektrolyty o relativně vysokých koncentracích, aniž dojde ke koagulaci. Tento fakt umožňuje přípravu stabilních kompozic, určených především pro lubrikace skleněných a jiných vláken i pro penetrační nátěry stavebnin. Složení polyesterové disperze současně zajišťuje zvýšenou odolnost proti působení bakteriální a plísňové degradace, a to i bez přísady biocidů. Disperze jsou nejméně po dobu 1 roku stabilní, odolné proti přehřívání. Odolávají také opakovaně zvýšeným teplotám do 60 °C i sníženým teplotám do -10 °C bez ztráty užitných vlastností. Výborně odolávají mechanickému namáhání a velmi málo pění.

Základní složku popisovaných vodou ředitelných disperzí tvoří specifické typy hydrolyze odolných nasycených a/nebo nenasyčených polyesterů, připravovaných polykondenzací polyolů s počtem uhlíků 2 až 21, například ethylenglykolu, propylenglykolu, diethylenglykolu, dipropylenglykolu, neopentylglykolu, oxethylovaných nebo oxypropylenovaných hydrogenovaných nebo nehydrogenovaných bisfenolů, cyklických diolů jako 1,4-dimethanocyklohexanu, dále trimethylolpropanu nebo glycerinu a polykarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů jako kyseliny fumarové, ortoftalové, isoftalové, tereftalové, hexahydroftalové, tetrahydroftalové, adipové, sebakové, jantarové, maleinanhydridu nebo dimerní mastné kyseliny. Jako modifikační složky je potom použito polyalkylenoxidů o molekulové hmotnosti 106 až 6 000 jako například polyethylenoxidu nebo polypropylenoxidu. Pro neutralizaci lze s výhodou použít alkylaminy jako například triethylamin, tributylamin, dibutylamin, dipropylamin, s výhodou potom triethanolamin, diethanolamin, ethanolamin.

Rozsahy modifikací polyalkylenoxidy a neutralizace organickými bázemi je nutná zachovat a přesně dodržovat na úrovních uvedených v předmětu vynálezu, kdy se postupně snižují hmotnostní procenta polyesteru, přítomná ve formě solí s dusíkatými bázemi, a to od 100 do

90 % hmot. při obsahu 0,8 % hmot. karboxylových skupin, do 20 až 60 % hmot. při obsahu 2,4 % hmot. karboxylových skupin v závislosti na obsahu a typu zabudovaných polyalkylenoxidů, neutralizačních činidel a struktury polyesterů. Při nedodržení podmínek ztratí disperze uvedené přednosti.

Pro dispergaci lze použít vodu destilovanou nebo demineralizovanou, popřípadě parní kondenzát. K připraveným disperzím se mohou přidat i další aditiva, zejména regulátory viskozity, například ethery celulózy, soli kopolymerů a homopolymerů kyseliny akrylové a methakrylové, polyvinylalkohol atd., regulátory pH (například výše uvedené dusíkaté báze), odpěňovače (silikony, vyšší acyklické monoalkoholy, kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu atd.), rozlivová činidla (glykoly, glykolethery, glykoletherestery a podobná organická rozpouštědla), pro extrémní nasazení i biocidy (například anorganické i organické sloučeniny rtuti, cínu, mědi, zinku, olova, dále karbamáty, 1,2-benzoisothiazolin-3on, atd.). Uvedené disperze se používají pro přípravu kompozic, určených především pro lubrikace skleněných a jiných vláken i pro penetrační nátěry stavebnin.

Příklady provedení

Pro přípravu disperzí byly v příkladech 1 až 6 použity následující typy polyesterů:

Polyester A

Polyester připravený z kyseliny adipové, maleinanhydridu, neopentylglykolu a propylenglykolu v molárních poměrech 1 : 1 : 1 : 0,9 a modifikovaný 3 % hmot. polyethylenglykolu $\bar{M}_r = 3\ 000$, s konečným obsahem 0,8 % hmot. karboxylových a 0,3 % hmot. hydroxylových skupin. Veškeré množství (teorie) karboxylových skupin bylo neutralizováno triethanolaminem.

Polyester B

Polyester připravený z kyseliny adipové, maleinanhydridu, neopentylglykolu a propylenglykolu v molárních poměrech 1 : 1 : 1 : 0,8 a modifikovaný 25 % hmot. polyethylenglykolu $\bar{M}_r = 3\ 000$, s obsahem 0,8 % hmot. karboxylových a 0,3 % hmot. hydroxylových skupin. Veškeré množství (teorie) karboxylových skupin bylo neutralizováno triethanolaminem.

Polyester C

Polyester připravený z 2,2-bis((2-hydroxy)propoxyfenyl)propanu, kyseliny adipové a kyseliny isoftalové v molárním poměru 2 : 1 : 0,9 s obsahem 0,8 % hmot. karboxylových a 0,4 % hmot. hydroxylových skupin.

Polyester D

Polyester připravený z propylenglykolu, diethylenglykolu, kyseliny isoftalové a jantarové v molárním poměru 0,8 : 1 : 1 : 1 a modifikovaný 10 % hmot. polyethylenglykolu $\bar{M}_r = 6\ 000$ s obsahem 1,3 % hmot. karboxylových a 0,6 % hmot. hydroxylových skupin. 80 % přítomných karboxylových skupin bylo neutralizováno diethanolaminem.

Polyester E

Polyester připravený z propylenglykolu, diethylenglykolu, kyseliny isoftalové a sebakové v molárním poměru 0,8 : 1 : 1 : 1 a modifikovaný 10 % hmot. polyethylenglykolu $\bar{M}_r = 6\ 000$ s obsahem 1,3 % hmot. karboxylových a 0,6 % hmot. hydroxylových skupin. Veškeré karboxylové skupiny byly neutralizovány diethanolaminem.

Polyester F

Polyester připravený z maleinanhydridu, kyseliny isoftalové, kyseliny adipové a 1,4-dimethanolcyklohexanu v molárním poměru 1 : 1 : 1 : 2,9 s obsahem karboxylových skupin 1,6 % hmot. a 0,5 % hmot. hydroxylových skupin.

Polyester G

Polyester připravený z dipropylenglykolu, maleinanhydridu, kyseliny sebakové a ftalanhydridu v molárním poměru 2,5 : 1 : 1 : 1 a modifikovaný ze 40 % hmot. polyethylenglykolem o $\bar{M}_r = 600$ s obsahem karboxylových skupin 2,35 % hmot. a obsahem hydroxylových skupin 1,5 % hmot.

Polyester H

Polyester připravený z maleinanhydridu, kyseliny isoftalové, kyseliny adipové, propylen-glykolu a dipropylenglykolu v molárním poměru 1 : 1 : 2 : 3 : 1 s obsahem karboxylových skupin 2,35 % hmot. a hydroxylových skupin 1,5 % hmot., přičemž všechny karboxylové skupiny byly neutralizovány diethanolaminem.

Příklad 1

Vodou ředitelná polyesterová disperze, sestávající z 300 hmot. dílů polyesteru A a 700 hmot. dílů parního kondenzátu.

Příklad 2

Vodou ředitelná polyesterová disperze, sestávající ze 400 hmot. dílů polyesteru A, 10 hmot. dílů oktaethoxylovaného nonylfenolu, 1 hmot. dílu 1,2-benzoisothiazolin-3onu a 10 hmot. dílů karboxymethylcelulózy a 579 hmot. dílů destilované vody.

Příklad 3

Vodou ředitelná polyesterová disperze, sestávající z 320 hmot. dílů polyesteru B, 80 hmot. dílů polyesteru C a 600 hmot. dílů destilované vody.

Příklad 4

Vodou ředitelná polyesterová disperze, připravená z 350 hmot. dílů polyesteru D, 10 hmot. dílů amonné soli sulfatovaného dekaethoxylovaného nonylfenolu, 1 hmot. dílu amonné soli bis(tributylcín)oxidu a 639 hmot. dílů destilované vody.

Příklad 5

Vodou ředitelná polyesterová disperze, připravená z 300 hmot. dílů polyesteru E, 100 hmot. dílů polyesteru F, 10 hmot. dílů kopolymeru ethylenoxidu a propylenoxidu, 5 hmot. dílů heptaethoxylovaného nonylfenolu a 585 hmot. dílů destilované vody.

Příklad 6

Vodou ředitelná polyesterová disperze, obsahující 300 hmot. dílů polyesteru C a 290 hmot. dílů polyesteru H, 10 hmot. dílů pentachlorfenolu a 400 hmot. dílů parního kondenzátu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Vodné polyesterové disperze na bázi produktů polykondenzace polyolů o počtu uhlíkových atomů 2 až 21 s dikarboxylovými kyselinami a popřípadě aditiv, vyznačující se tím, že sestávají ze 30 až 60 hmot. dílů polyesterů s obsahem karboxylových skupin 0,8 až 2,4 % hmot. a hydroxylových skupin 0,3 až 1,5 % hmot., kde alespoň 20 až 100 % hmot. polyesterů je přítomno ve formě solí s organickými dusíkatými bázemi typu alkylaminů s počtem uhlíků 1 až 12 a/nebo amoniaku, přičemž až 30 % hmot. polyesterové složky může být modifikováno polyalkylenoxidy o molekulové hmotnosti 106 až 6 000, 40 až 70 hmot. dílů vody a popřípadě až 50 hmot. dílů aditiv ze skupiny obsahující koalescenty, regulátory pH, regulátory viskozity, odpěňovače, biocidy, tenzidy a ochranné koloidy.