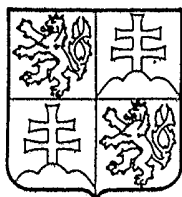


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 745 ✓

(21) PV 6326-88.Y
(22) Přihlášeno 23 09 88

(40) Zveřejněno 13 12 89
(45) Vydáno 21 06 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 63/48
C 09 D 3/64

(75) Autor vynálezu

KRÁTKÝ BOHUMIL ing.,
HÁJEK KAREL ing.,
HOCHMANNOVÁ LIBUŠE ing.,
RŮŽICKOVÁ JIŘINA ing., PAROUBICE
ÚŘEDNÍKOVÁ JAROSLAVA ing.,
KOČOVSKÝ FRANTIŠEK ing.,
PRACHAŘ JAROSLAV ing., PRAHA

(54)

Alkydové pryskyřice pro vypalovací
nátěrové hmoty a způsob jejich přípravy

(57) Pryskyřice mají číslo kyselosti 15 až 30 mg KOH.g⁻¹ a hydroxylové číslo 30 až 220 mg KOH.g⁻¹ a obsahují 21 až 41 % hmot. esterově vázaných segmentů specifikovaných tří- a čtyřfunkčních alkoholů, 28 až 38 % hmot. esterově vázaných segmentů aromatických di-karboxylových a případně i monokarboxylových kyselin C₇ až C₁₁ a 25 až 45 % hmot. segmentů kyselin ricinového a dehydratovaného ricinového oleje. Připravují se reakcí uvedených alkoholů a aromatických kyselin nebo jejich anhydridů s ricinovým a dehydratovaným ricinovým olejem při teplotě 200 až 240 °C nebo s reakčním produktem vzniklým zahříváním směsi těchto olejů 5 až 10 h při teplotě 250 až 280 °C v přítomnosti azeotropního rozpouštědla.

Vynález se týká alkydových pryskyřic pro vypalovací nátěrové hmoty se zlepšenými vlastnostmi, zejména vysokou tvrdostí, dobrou houževnatostí a vysokou odolností proti kyselému atmosférickému spadu.

Alkydové pryskyřice tvoří již tradiční komponentu vypalovacích nátěrových hmot. Reakcí s vhodnými typy aminofomaldehydových pryskyřic dochází při teplotách nad 100 °C k tvorbě kompaktních nátěrů. Tohoto typu nátěrových hmot se již po několik desetiletí používá pro kvalitní povrchovou ochranu kovových předmětů v celé řadě oborů strojírenské výroby. Tvoří i tradiční povrchovou ochranu osobních automobilů. Právě z tohoto odvětví jsou však na nátěry kladeny velmi náročné a specifické požadavky. Jedním z nich je požadavek na vysokou reaktivitu, umožňující vypalovat nátěry při teplotě kolem 100 °C. Dalším požadavkem je potom vysoká tvrdost nátěrů (nad 35 % tvrdosti kyvadlem), která má zaručit nepoškození při montáži. Nátěry mají přitom zůstat dostatečně pružné. Novým a velmi náročným je požadavek, aby nátěry neměnily svůj vzhled (lesk a barevný odstín) vlivem kyselého atmosférického spadu. Je zřejmé, že tyto požadavky jsou extrémní a protichůdné. Proto jim také současné nátěrové hmoty na bázi známých pojivových systémů nevyhovují.

Nyní bylo nalezeno, že tyto požadavky splňují alkydové pryskyřice podle předloženého vynálezu, jehož předmětem je kromě složení těchto pryskyřic i způsob jejich výroby. Podstata vynálezu spočívá v tom, že pryskyřice obsahují 21 až 41 % hmot. esterově vázaných segmentů tří- a čtyřfunkčních acyklických alkoholů ze skupiny zahrnující glycerol, trimethylolpropan a pentaerythritol v mol. poměru 0,5 až 30 : 1, 28 až 38 % hmot. esterově vázaných segmentů aromatických dikarboxylových a popřípadě i monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 7 až 11, přičemž na monokarboxylové kyseliny připadá nejvýše 30 mol. % z těchto segmentů, 25 až 45 % hmot. esterově vázaných segmentů acyklických monokarboxylových kyselin ricinového a dehydratovaného ricinového oleje a že jejich číslo kyselosti je 15 až 30 mg KOH.g⁻¹ a číslo hydroxylové 30 až 220 mg KOH.g⁻¹. Způsob přípravy uvedených alkydových pryskyřic spočívá v reakci při teplotě 200 až 240 °C 10 až 35 hmot. dílů směsi tří- a čtyřfunkčních acyklických alkoholů, 28 až 36 hmot. dílů aromatických dikarboxylových kyselin a/nebo jejich anhydridů a popřípadě až 6 hmot. dílů aromatických monokarboxylových kyselin se směsí 6 až 20 hmot. dílů ricinového oleje a 15 až 36 hmot. dílů dehydratovaného ricinového oleje a/nebo jeho acyklických monokarboxylových kyselin až do poklesu čísla kyselosti reakčního produktu pod 30 mg KOH.g⁻¹. Místo směsi ricinového oleje s dehydratovaným ricinovým olejem a/nebo jeho acyklickými monokarboxylovými kyselinami je možno použít reakční produkt vzniklý zahříváním 25 až 45 hmot. dílů ricinového oleje po dobu 5 až 10 h na teplotu 250 až 280 °C v přítomnosti 1 až 3 hmot. dílů azeotropního rozpouštědla, zejména xylenu.

Alkydové pryskyřice pro vypalovací nátěrové hmoty podle uvedeného vynálezu se při srovnání s obdobnými známými typy vyznačují tím, že je lze snadno připravit jednostupňovým i vícešupňovým postupem. Při jednostupňovém postupu výroby vykazují alkydové pryskyřice velmi nízké zbarvení, při vyjádření barvy jodovou stupnicí se dosahuje zbarvení 3 až 5 mg J₂.100 g⁻¹. Nátěrové hmoty připravené z těchto alkydů poskytují nátěrové filmy s vysokou tvrdostí, vysokou odolností proti úderu a výbornou odolností proti působení kyselého atmosférického spadu.

Při přípravě alkydů podle vynálezu se s výhodou postupuje způsobem, uvedeným v předmětu vynálezu. Alkydy popsaného složení lze připravovat i dvoustupňovým postupem, při kterém se v prvním stupni podrobí při teplotě 240 °C katalyzované alkoholýze ricinový olej, popřípadě ve směsi s dehydratovaným ricinovým olejem a příslušný polyalkohol. Vzniklá směs hydroxyesterů kyselin obsažených v použitých olejích, glycerolu z těchto olejů a přidaných polyalkoholů se v druhém stupni esterifikuje zbylými aromatickými nebo acyklickými karboxylovými kyselinami při teplotě 200 až 240 °C do poklesu čísla kyselosti pod 30 mg KOH.g⁻¹. V případě parciální dehydratace ricinového oleje "in situ" během přípravy alkydu se nejprve provede při teplotě 250 až 280 °C dehydratace ricinového oleje do požadovaného stupně, vzniklá směs ricinového a dehydratovaného ricinového

oleje se alkoholyzuje při 240 °C a při teplotě 200 až 240 °C se po přidavku zbylých reakčních složek reakce po dosažení požadovaného čísla kyselosti produktu ukončí. V některých případech je možno přípravu alkydu vést jednostupňovým postupem, kdy reagují všechny složky najednou a při teplotě 190 až 240 °C se reakce vede až do dosažení požadovaných parametrů.

Pro přípravu alkydů podle předloženého vynálezu se používají následující složky: ricinový olej, jeho směs s dehydratovaným ricinovým olejem, parciálně "in situ" dehydratovaný ricinový olej, kyseliny dehydratovaného ricinového oleje, obsahující 25 až 50 % hmot. kyselin s konjugovanými dvojnými vazbami, polyalkoholy typu glycerolu a trimethylolpropanu v kombinaci s pentaerythritolem, aromatické dikarboxylové kyseliny nebo jejich anhydridy, popřípadě ve směsi s aromatickými monokarboxylovými kyselinami.

Alkydové pryskyřice podle předloženého vynálezu jsou dobře rozpustné v aromatických uhlovodících, ve směsích aromatických a acyklických uhlovodíků, popřípadě ve směsích uvedených uhlovodíků a kyslíkatých rozpouštědel ze skupiny n-butanolu, isobutanolu, butylglykolu a butylglykolacetátu. Roztoky alkydových pryskyřic jsou mísitelné s roztoky aminoformaldehydových pryskyřic. Po odpaření rozpouštědel vznikají homogenní nátěrové filmy, které se vytvrzují při teplotách 100 až 150 °C po dobu 10 až 30 minut. Vytvrzené nátěry jsou výsoce tvrdé, houževnaté a odolné vlivu kyselého spadu.

Příklad 1

Do reaktoru se postupně naváží 6,83 dílů hmot. ricinového oleje, 21,15 hmot. dílů dehydratovaného ricinového oleje, 31,92 hmot. dílů anhydridu kyseliny ftalové, 3,88 hmot. dílů kyseliny isoftalové, 0,28 hmot. dílů kyseliny benzoové, 34,97 hmot. dílů trimethylolpropanu, 0,96 hmot. dílů pentaerythritolu a 2 hmot. díly xylenu. Reakční směs se vyhřeje na 200 až 230 °C a esterifikační voda se odvádí z reaktoru v podobě azeotropické směsi s xylemem. Ten po oddělení vody se vrací zpět do reaktoru. Esterifikace se ukončí při dosažení čísla kyselosti produktu 15 až 20 mg KOH.g⁻¹. Výsledná pryskyřice se naředí xylemem na roztok obsahující 60 % hmot. netěkavých látek.

Takto připravená alkydová pryskyřice obsahuje 26,5 % hmot. esterově vázaných segmentů kyselin ricinového a dehydratovaného ricinového oleje, 33,5 % hmot. esterově vázaných segmentů aromatických mono- a dikarboxylových kyselin, 39 % hmot. esterově vázaných segmentů trimethylolpropanu a glycerolu z oleje a 1,0 % hmot. esterově vázaných segmentů pentaerythritolu. Molární poměr směsi obsažených tritolů a tetrolu je roven 28, molární poměr aromatických dikarboxylových a monokarboxylových kyselin je 208 a molární poměr ricinového a dehydratovaného ricinového oleje je roven 0,31.

Příklad 2

Do reaktoru se naváží 18,86 hmot. dílů ricinového oleje, 17,03 hmot. dílů kyselin dehydratovaného ricinového oleje, 34,46 hmot. dílů ftalanhydridu, 2,84 hmot. dílů kyseliny benzoové, 16,34 hmot. dílů trimethylolpropanu, 5,63 hmot. dílů glycerolu, 4,83 hmot. dílů pentaerythritolu a 3 hmot. díly xylenu. Způsobem popsaným v příkladu 1 se připraví alkydová pryskyřice o číslu kyselosti 15 až 20 mg KOH.g⁻¹, která se rozpustí v xylenu nebo směsi xylenu a n-butanolu (9 : 1 hm. d.) na 60% roztok.

Tato alkydová pryskyřice obsahuje 35,1 % hmot. esterově vázaných segmentů kyselin ricinového a dehydratovaného ricinového oleje, 35,2 % hmot. esterově vázaných segmentů aromatických mono- a dikarboxylových kyselin, 24,7 % hmot. esterově vázaných segmentů trimethylolpropanu a glycerolu, včetně glycerolu z oleje a 5 % hmot. esterově vázaných segmentů pentaerythritolu. Molární poměr aromatických dikarboxylových a monokarboxylových kyselin je roven 10, molární poměr směsi triolů a pentaerythritolu je roven 5,9; molární poměr ricinového oleje a kyselin dehydratovaného ricinového oleje je 1,0.

Příklad 3

Do polykondenzačního reaktoru se předloží 42,53 hmot. dílu ricinového oleje, 1,18 hmot. dílu ftalanhydridu a 0,4 hmot. dílu xylenu. V inertní atmosféře se reakční směs vyhřeje na 270 až 280 °C. Po dokončení dehydratace ricinového oleje se obsah reaktoru ochladí na 200 °C a do reaktoru se naváží 13,71 hmot. dílu trimethylolpropanu, 9,01 hmot. dílu pentaerythritolu a 0,009 hmot. dílu PbO. Za přívodu inertního plynu se reakční směs vyhřeje na 240 °C. Po dokončení alkoholýzy se teplota reakční směsi sníží na 200 °C a k reakční směsi se přidá 29,84 hmot. dílu ftalanhydridu a 3,73 hmot. dílu kyseliny p-terc-butylbenzoové. Po přidání 0,8 hmot. dílu xylenu se reakční směs esterifikuje při teplotě 200 až 235 °C až číslo kyselosti produktu poklesne na 18 až 25 mg KOH.g⁻¹. Hotová pryskyřice se naředí xylenem nebo směsí 4 dílu xylenu a 1 dílu n-butanolu na 60% roztok.

Alkydová pryskyřice obsahuje 39,3 % hmot. esterově vázaných segmentů kyselin ricinového a dehydratovaného ricinového oleje, 32,9 % hmot. esterově vázaných segmentů aromatických mono- a dikarboxylových kyselin, 18,6 hmot. esterově vázaných segmentů trimethylolpropanu a glycerolu z oleje a 9,3 % hmot. esterově vázaných segmentů pentaerythritolu. Molární poměr aromatických dikarboxylových a monokarboxylových kyselin je roven 10 a molární poměr směsi triolů a pentaerythritolu je roven 2,3.

Příklady 4 až 6

Alkydové pryskyřice se připraví způsobem uvedeným v příkladu 1. Navážky surovin (hmot. díly) a podíly segmentů reakčních složek (% hmot.) uvádějí následující tabulky:

Násada reakčních složek (hmot. díly)	Příklad 4	Příklad 5	Příklad 6
Ricinový olej	6,59	9,62	10,35
Kyseliny dehydrat. ricin. oleje	23,46	30,84	34,83
Anhydrid kyseliny ftalové	31,37	29,02	27,77
Kyselina benzoová	8,67	0,55	5,97
Glycerol	-	-	7,73
Trimethylolpropan	25,11	10,60	8,54
Pentaerythritol	4,80	19,37	4,81

Zastoupení segmentů (% hmot.)	Příklad 4	Příklad 5	Příklad 6
Kyseliny ricin. a dehydrat. ricin. oleje	30	40	45
Aromat. mono- a dikarboxylové kyseliny	38	28	32
Glycerol a trimethylolpropan	27,2	12,6	18,2
Pentaerythritol	4,8	19,4	4,8

Molární poměry reagujících složek	Příklad 4	Příklad 5	Příklad 6
Molární poměr aromat. dikarboxylových a monokarboxylových kyselin	3,0	43,90	3,8
Molární poměr směsi triolů a pentaerythritolu	5,72	0,65	4,7
Molární poměr ricinového oleje a kyselin dehydrat. ricinového oleje	0,25	0,28	0,27

Fyzikálně-chemické parametry alkydových pryskyřic z příkladů 1 až 6

Parametr	Příklad číslo					
	1	2	3	4	5	6
číslo kyselosti (100% prysk.) (mg KOH.g ⁻¹)	18	18,6	14,8	17,2	20	19,3
číslo hydroxylové (100% prysk.) (mg KOH.g ⁻¹)	210	120	150	105	195	50
viskozita 60% roztoku v xylenu (mPa.s/20 °C)	2 800	1 700	20 000	500	270	210

Přehled vlastností filmů nátěrových hmot z alkydů uvedených v příkladech 1 až 6 v porovnání s vlastnostmi filmu komerční nátěrové hmoty

Parametr		1	2	3	4	5	6	Komerční nátěrová hmota
Tvrdost kyvadlem (%)	100 °C/25 min	48	45	50	55	50	30	27
	130 °C/20 min	55	56	55	63	55	35	35
Tvrdost tužkami (stupen)	100 °C/25 min	8	9	9	9	9	6-7	5
	130 °C/20 min	9	9	9	9	9	8	6
Odolnost při hloubení (mm)	100 °C/25 min	9,5	9,2	8,2	8,0	8,5	9,5	9,9
	130 °C/20 min	8,4	8,8	7,3	7,0	8,0	8,8	8,3
Odolnost při úderu (cm)	100 °C/25 min	40	100	90	45	40	100	70
	130 °C/20 min	35	65	45	30	30	80	50
Odolnost kys. spadu	100 °C/25 min	+	+	+	+	+	-	-
	130 °C/20 min	+	+	+	+	+	+	-

+ vyhovuje zkoušce;

- nevyhovuje zkoušce

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

- Alkydové pryskyřice pro vypalovací nátěrové hmoty na bázi vícemocných alkoholů, karboxylových kyselin nebo jejich anhydridů a ricinového a dehydratovaného ricinového oleje a/nebo jejich acyklických monokarboxylových kyselin, vyznačující se tím, že obsahují
 - 21 až 41 % hmot. esterově vázaných segmentů tří- a čtyřfunkčních acyklických alkoholů ze skupiny zahrnující glycerol, trimethylolpropan a pentaerythritol v molárním poměru 0,5 až 30 : 1,
 - 28 až 38 % hmot. esterově vázaných segmentů aromatických dikarboxylových a popřípadě i monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 7 až 11, přičemž na monokarboxylové kyseliny připadá nejvýše 30 % mol. z těchto segmentů,
 - 25 až 45 % hmot. esterově vázaných segmentů acyklických monokarboxylových kyselin ricinového oleje
 a že mají číslo kyselosti 15 až 30 mg KOH.g⁻¹ a hydroxylové číslo 30 až 220 mg KOH.g⁻¹.

2. Způsob přípravy alkydových pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že se podrobí reakci při teplotě 200 až 240 °C 10 až 35 hmot. dílů směsi tří- a čtyřfunkčních acyklických alkoholů, 28 až 36 hmot. dílů aromatických dikarboxylových kyselin a/nebo jejich anhydridů a popřípadě až 6 hmot. dílů aromatických monokarboxylových kyselin se směsí 6 až 20 hmot. dílů ricinového oleje a 15 až 36 hmot. dílů dehydratovaného ricinového oleje a/nebo jeho acyklických monokarboxylových kyselin až do poklesu čísla kyselosti reakčního produktu pod 30 mg KOH.g⁻¹.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že místo směsi ricinového oleje s dehydratovaným ricinovým olejem a/nebo jeho acyklickými monokarboxylovými kyselinami se použije reakční produkt, vzniklý zahříváním 25 až 45 hmot. dílů ricinového oleje po dobu 5 až 10 h na teplotu 250 až 280 °C v přítomnosti 1 až 3 hmot. dílů azeotropního rozpouštědla, zejména xylenu.