



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 510

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 07 82
(21) PV 5460-82

(51) Int. Cl.³

G 08 G 63/48

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

HÁJEK KAREL ing., KITZLER JAROSLAV ing.,
KRÁTKÝ BOHUSLAV ing., KAŠPAR KAREL ing.,
SEITL JAROMÍR ing., SÁDLO LUBOŠ ing.,
PILNÝ MIROSLAV, PARDUBICE, MACKŮ VLADISLAV ing.,
PATOČKA PETR ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Modifikované alkydové pryskyřice a způsob
jejich přípravy

Vynález se týká alkydových pryskyřic modifikovaných methylestery kyseliny benzoové a/nebo toluylové. Tyto alkydy jsou výborným pojivem především pro nátěrové hmoty na stavebně-truhlářské výrobky, ale i pro úpravu kovů.

Alkydové pryskyřice jsou v současné době jedním z nejrozšířenějších druhů pojiv pro nátěrové hmoty (Martin Ch. P., J. of Oil Col. Chem. Assoc. 59, 1976, s. 322 - 330). Jejich obvyklé způsoby přípravy jsou známy již několik desetiletí a jsou popsány v základních monografiích (např.: J. Mleziva a kol.: Polyestery, jejich výroba a zpracování. SNTL, Praha 1978, s. 209 - 332). Nejobvyklejší typy - olejové alkydy obsahují 25 až 70 % hmot. oleje či alifatických monokarboxylových kyselin. Dalšími složkami bývají 2 až 3 funkční karboxylové kyseliny a vícemocné alkoholy. Podle průměrné funkčnosti ná-sady vznikají různě velké a různě větvené makromolekuly, což se projevuje ve všech vlastnostech alkydů. Vztahy mezi složením ná-sady a stupněm konverze, které byly odvozeny obecně pro polykondenzáty Carothersem, Koršakem a dalšími, byly velmi zdařile aplikovány i pro případ alkydů (Patton T. C., Alkyd Resin Technology, Formulating Techniques and Allied Calculations, Intersc. Publ., New York 1962). Přesto však při překročení určité kritické hranice průměrné funkčnosti může dojít k želatinaci ná-sady.

Nyní bylo zjištěno, že bezpečnost přípravy, a to i krátkých a středních alkydů, lze podstatně zvýšit a navíc připravit produkty se zlepšenou rozpustností, regulovatelnou viskozitou.

tou, zrychleným zasycháním a dobrými viskoelastickými vlastnostmi, využije-li se předložený vynález, jehož předmětem jsou modifikované alkydové pryskyřice na bázi rostlinných olejů a/nebo alifatických nenasycených monokarboxylových kyselin, polyalkoholů, polykarboxylových kyselin a modifikátorů a způsob jejich přípravy. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tyto alkydové pryskyřice jsou připravitelné ze 300 až 700 hmot. dílů rostlinných olejů a/nebo alifatických nenasycených monokarboxylových kyselin o počtu uhlíkových atomů 9 až 22, obojí s jodovým číslem 90 až 195 g J₂/100 g, 80 až 260 hmot. dílů 2 až 5 mocných alkoholů, 200 až 300 hmot. dílů dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů s počtem uhlíkových atomů 4 až 10 a 10 až 200 hmot. dílů modifikátoru typu methylesterů kyseliny benzoové a/nebo p-toluylové. Způsob přípravy uvedených pryskyřic má dvě alternativy. První spočívá v tom, že se 300 až 700 hmot. dílů rostlinných olejů s jodovým číslem 90 až 195 g J₂/100 g podrobí při teplotě 210 až 260 °C v atmosféře inertního plynu přeesterifikační reakci s 80 až 260 hmot. díly 2 až 5 mocných alkoholů, katalyzované sloučeninami prvků 1. až 2. skupiny periodického systému, zejména PbO, CaO, Na₂CO₃, K₂CO₃, a získaná směs hydroxyesterů se v dalším reakčním stupni při teplotě 180 až 260 °C nechá v přítomnosti inertního plynu nebo azeotropního rozpouštědla ze skupiny aromatických uhlovodíků benzenové řady se 7 a 10 uhlíkovými atomy zreagovat se 200 až 300 hmot. díly dikarboxylové kyseliny nebo jejím anhydridem s počtem uhlíkových atomů 4 až 10. Přitom v kterékoliv fázi přípravy se k reakční směsi přidá 10 až 200 hmot. dílů modifikátoru, jímž jsou methylestery kyseliny benzoové a/nebo p-toluylové, a 0,1 až 1,2 % hmot., vztaženo na hmotnost modifikátoru, katalyzátoru ze skupiny zinečnatých, kobaltnatých nebo ciničitých solí monokarboxylových kyselin a příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti produktu pod 15 mg KOH/g. Druhá alternativa způsobu přípravy spočívá v tom, že se 300 až 700 hmot. dílů rostlinných olejů s jodovým číslem 90 až 195 g J₂/100 g podrobí při teplo-

tě 210 až 260 °C v atmosféře inertního plynu přeesterifikační reakci se 200 až 300 hmot. díly dikarboxylových kyselin o počtu uhlíkových atomů 4 až 10, s výhodou s kyselinou izoftalovou, a získaná směs karboxyesterů se v dalším reakčním stupni při teplotě 180 až 260 °C nechá v přítomnosti inertního plynu nebo azeotropního rozpouštědla ze skupiny aromatických uhlovodíků benzenové řady se 7 až 10 uhlíkovými atomy zreagovat s 80 až 260 hmot. díly 2 až 5 mocných alkoholů. Přitom v kterékoliv fázi přípravy se k reakční směsi přidá 10 až 200 hmot. dílů modifikátoru, jímž jsou methylestery kyseliny benzoové a/nebo p-toluylové, a 0,1 až 1,2 % hmot., vztaženo na hmotnost modifikátoru, katalyzátoru ze skupiny zinečnatých, kobaltnatých nebo ciničitých solí monokarboxylových kyselin a příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti produktu pod 15 mg KOH/g.

Pro modifikované alkydy podle předloženého vynálezu lze jako rostlinné oleje použít zejména olej lněný, sojový, světlicový, slunečnicový, citicikový, dřevný, řepkový, ricinový, de-

hydratovaný ricinový, stejně jako tyto oleje chemicky upravené, to jest oleje cyklopentadienizované, epoxidované, styrenované a podobně. Jako alifatické monokarboxylové kyseliny lze použít kyseliny získané štěpením olejů, případně jejich následnou úpravou, na příklad určité vybrané frakce ochuzené či obohacené určitým typem kyseliny. Stejně tak lze použít i syntetické alifatické kyseliny získané oxidací parafinových frakcí či jiným způsobem. Jako polyalkoholy lze použít především ethylenglykol, propylenglykol, neopentylglykol, trimethylolethan, trimethylolpropan, glycerol, pentaerythritol, xylitol, sorbitol, manitol. Jako dvojsytné kyseliny pak na příklad kyselinu izoftalovou, tereftalovou či o-ftalovou, případně jejich funkční deriváty, jako methylestery či anhydridy, dále pak kyselinu (resp. anhydrid) tetrahydroftalovou, hexahydroftalovou, endomethyilentetrahydroftalovou, případně též alifatické kyseliny, zejména kyselinu adipovou. Jako inertní plyny jsou výhodné dusík, CO_2 , případně spalné plyny s obsahem kyslíku pod 1 % hmot. Jako azeotropní rozpouštědla pak toluen, xylen, ethyl- a diethylbenzen. Jako modifikátory se použijí methylester kyseliny benzoové, methylester kyseliny p-toluylové, případně všechny jejich směsi.

Při přípravě lze postupovat tavným nebo azeotropním postupem. Při použití monokarboxylových alifatických kyselin (mastných kyselin) je výrobní proces jednodušší, protože odpadá nutnost přeesterifikace olejů polyolem či dikarboxylovou kyselinou. Přeesterifikaci lze sledovat některou ze známých metod, tj. buď mísitelností s methanolem či ethanolem nebo měřením vodivosti či dielektrické konstanty. Modifikující methylestery lze vnést do reakční směsi ještě před přidávkou dikarboxylových kyselin nebo zároveň s nimi nebo v kterékoliv další fázi polyesterifikace před dosažením v předmětu vynálezu uvedených stupňů konverze (charakterizovaných čísly kyselosti). To je závislé na průměrné funkčnosti násady a na stupni rizika gelace. Je výhodné, zvláště u krátkých alkydů, přidat mo-

difikátor zároveň či ještě před přidavkem dikarboxylových kyselin.

Výhodné je, že methylester kys. benzoové je při teplotách kolem 20 °C nízkoviskozní kapalinou a také směsí methylesterů kys. benzoové a p-toluylové v oblasti hmot. poměrů 1 : 1 až 4 : 1 jsou za těchto podmínek kapalné. Samotný methylester kyseliny p-toluylové je však pevná krystalická látka s bodem tání 26 °C.

Připravené alkydové pryskyřice ve formě svých roztoků v lakovém benzínu, v xylenu či jejich směsích mohou sloužit jako pojiva nejrozličnějších typů nátěrových hmot.

Ve srovnání s nemodifikovanými typy se stejnou olejovou délkou mají nižší viskozity, jsou výše pigmentovatelné, rychleji zasychají, poskytují tvrdší a mechanicky odolnější nátěry. Je možno je rovněž kombinovat s jinými typy alkydů, stejně jako s dalšími obvyklými lakařskými pojivy. Modifikací se zlepšuje a rozšiřuje možnost kombinací.

Následují příklady provedení, které však neomezují rozsah předmětu vynálezu. Složení je uváděno v hmotnostních jednotkách.

Příklad 1

Do reaktoru o obsahu 1 500 l se předloží 556 kg lněného oleje s jodovým číslem 183 g J₂/100 g a za míchání se přidá 158 kg pentaerytritolu, 0,083 kg PbO a 0,030 kg CaO. Za uvádění dusíku se reakční směs vyhřeje na 240 °C a po 1 hodině od dosažení této teploty se začnou odebírat vzorky v 15 minutových intervalech. U nich se sleduje mísitelnost s methanolem. Preesterifikace se ukončí při dosažení stádia, ve kterém je maximum mísitelnosti (další vzorek již vykazuje nižší či stejnou mísitelnost než přebhozí). To trvá 1,5 až 2 hodiny. Reakční směs se ochladí na 180 °C, přidá se 240 kg ftalanhydridu a 46 kg methyl-

227 510

esteru kyseliny benzoové. Dále pak 0,230 kg octanu zinečnatého a 19 kg xylenu. Postupně se vyhřeje na 250 °C za oddestilování reakcí uvolňovaného methanolu (10,4 kg) a vody (29,2 kg). Příprava se ukončí při dosažení čísla kyselosti pod 10 mg KOH/g.

Připravený alkyd s olejovou délkou 58 se rozpustí na 60% roztok v lakovém benzínu.

Po sikativaci (0,03 % Co + 0,5 % Pb + 0,3 % Ca ve formě naftenátu) zasychá do 1,5 h do stadia 1 a do 24 h do stadia 5. Je vhodným pojivem především pro základní nátěrové hmoty, které mají dobrou přilnavost ke dřevu a kovovým povrchům. Alkyd je výborně mísitelný s jinými dlouhými a středními alkydy.

Příklad 2

Do reaktoru o obsahu 1 500 l se předloží 663 kg sojového oleje s jodovým číslem 137 g J₂/100 g a za míchání se přidá 216 kg kyseliny izoftalové. Směs se vyhřeje za uvádění CO₂ na 260 °C a po dobu 2,5 h se nechá proběhnout přeesterifikace. Pak se ochladí na 190 °C a přidá se 86 kg pentaerythritolu a 22 kg sorbitu. Za uvádění CO₂ se vyhřeje na 240 °C za odvádění reakční vody. Po 2 h od vyhřátí se začínají odbírat vzorky, u nichž se sleduje číslo kyselosti. Po dosažení čísla kyselosti 70 až 90 mg KOH/g se ochladí na 180 °C a připustí se 11 kg methylesteru kyseliny p-teluylové, který byl ve vyhřívané odvážce temperován na 50 °C. Přidá se 0,113 kg oktoátu kobaltnatého a postupně se vyhřeje na 240 °C za oddestilování reakcí uvolňovaného methanolu (2,5 kg) a vody (celkem 46,5 kg). Příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 10 mg KOH/g.

Připravený alkyd s olejovou délkou 70 se rozpustí na 65% roztok v lakovém benzínu. Při stejné sikativaci jako v příkladu 1 zasychá do stadia 1 za 3,5 h a je vhodným pojivem pro nátěrové

hmoty určené pro natírání štětcem, a to základní i emaily. Pro svoji dobrou světlostalost je vhodný zejména pro nátěrové hmoty bílé a světlých odstínů.

Příklad 3

Do reaktoru o obsahu 1 500 l se zanes 402 kg světlicového oleje s jodovým číslem 142 g $J_2/100$ g a za míchání se přidá 191 kg pentaerytritolu a 0,206 kg Na_2CO_3 . Za uvádění dusíku se vyhřeje na 260 °C a nechá se proběhnout přesterifikace, jejíž postup se sleduje způsobem uvedeným v příkladu 1. Po ukončení alkoholýzy se reakční směs ochladí na 180 °C a přidá se 264 kg tetrahydroftalanhydridu a 143 kg technické směsi methylesterů kyseliny benzoové a p-toluylové (hmot. poměr 7 : 3). Přidá se 55 kg xylenu a 0,206 kg octanu zinečnatého. Pak se postupně vyhřívá za stálého odvádění reakční vody a methanolu. Příprava se ukončí po dosažení čísla kyselosti pod 12 mg KOH/g. Připravený alkyd s olejovou délkou 43 se rozpustí při 100 až 120 °C ve směsi lakového benzínu a xylenu (3 : 1) na 55% roztok.

Je výborným pojivem pro nátěrové hmoty. Je mísitelný se středními i dlouhými olejovými alkydy a zejména v kombinaci (1 : 3 až 2 : 3) se sojovým alkydem s olejovou délkou kolem 60 tvoří ideální pojivový systém pro nátěrové hmoty pro povrchovou úpravu dřeva.

Příklad 4

Do reaktoru o obsahu 1 500 l se předloží 327 kg alifatických karboxylových (mastných) kyselin sojevého oleje s jodovým číslem 140 g $J_2/100$ g a 131 kg alifatických karboxylových (mastných) kyselin dehydratovaného ricinového oleje s jodovým číslem 125 g $J_2/100$ g; za míchání se přidá 146 kg pentaerytritolu, 11 kg ethylenglykolu a 74 kg trimethylolpropanu (232 kg

ftalanhydridu) a připustí se 78 kg technické směsi methylesterů kyseliny benzoové a p-toluylové (hmot. poměr 1 : 1). Jako katalyzátor se přidá 0,385 kg naftenátu kobaltnatého. Směs se vyhřívá za přívodu CO_2 na 240°C za stálého oddestilování reakční vody a methanolu. Příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 10 mg KOH/g.

Připravený alkyd s olejovou délkou 50 se rozpustí ve směsi lakový benzin - xylen (hmot. poměr 1 : 1). Tento alkyd je vhodným pojivem pro nátěrové hmoty základní i emaily na kovy.

Příklad 5

Do reaktoru o obsahu 1 500 l se předloží 402 kg řepkového oleje s obsahem triglyceridů kyseliny erukové pod 3 % hmot. a jodovým číslem 98 g J_2 /100 g, 128 kg mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje s jodovým číslem 125 g J_2 /100 g (podíl konjugovaných mastných kyselin 40 % hmot.), 15 kg glycerolu, 154 kg pentaerythritolu a 0,08 kg K_2CO_3 a směs se za míchání a uvádění dusíku vyhřeje na 250°C . Po 3 hodinách se ochladí na 180°C , přidá se 60 kg technické směsi methylesterů kyseliny benzoové a p-toluylové (hmot. poměr 1 : 1), 0,200 kg octanu zinečnatého a vyhřeje se za uvádění dusíku na 220°C . Po odeznění reakce, kdy ustane vývoj methanolu, se ochladí na 190°C , přidá se 241 kg ftalanhydridu, 55 kg xylenu a postupně se vyhřeje za stálého odvodu reakční vody na 240°C . Příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 10 mg KOH/g.

Alkyd se rozpustí na 60% roztok v lakovém benzínu. Je mísitelný s jinými středními i dlouhými alkydy a především v těchto kombinacích je vhodným pojivem nátěrové hmoty.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

227 510

1. Modifikované alkydové pryskyřice na bázi rostlinných olejů a/nebo alifatických nenasycených monokarboxylových kyselin, polyalkoholů, polykarboxylových kyselin a modifikátorů připravitelné ze 300 až 700 hmot. dílů rostlinných olejů a/nebo alifatických nenasycených monokarboxylových kyselin o počtu uhlíkových atomů 9 až 22, obojí s jodovým číslem 90 až 195 g $J_2/100$ g, 80 až 260 hmot. dílů 2 až 5 mocných alkoholů, 200 až 300 hmot. dílů dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů s počtem uhlíkových atomů 4 až 10 a 10 až 200 hmot. dílů modifikátoru typu methylesterů kyseliny benzoové a/nebo p-toluylové.
2. Způsob přípravy modifikovaných alkydových pryskyřic podle bodu 1 vyznačující se tím, že se 300 až 700 hmot. dílů rostlinných olejů s jodovým číslem 90 až 195 g $J_2/100$ g podrobí při teplotě 210 až 260 °C v atmosféře inertního plynu přeesterifikační reakci s 80 až 260 hmot. díly 2 až 5 mocných alkoholů katalyzované sloučeninami prvků 1. až 2. skupiny periodického systému, zejména PbO, CaO, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , a získaná směs hydroxyesterů se v dalším reakčním stupni při teplotě 180 až 260 °C nechá v přítomnosti inertního plynu nebo azeotropního rozpouštědla ze skupiny aromatických uhlovodíků benzenové řady se 7 až 10 uhlíkovými atomy zreagovat se 200 až 300 hmot. díly dikarboxylové kyseliny nebo jejím anhydridem s počtem uhlíkových atomů 4 až 10, přičemž v kterékoliv fázi přípravy se k reakční směsi přidá 10 až 200 hmot. dílů modifikátoru, jímž jsou methylestery kyseliny benzoové a/nebo p-toluylové, a 0,1 až 1,2 % hmot., vztaženo na hmotnost modifikátoru, katalyzátoru ze skupiny zinečnatých, kobaltnatých nebo ciničitých solí monokarboxylových kyselin a příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti produktu pod 15 mg KOH/g.

3. Způsob přípravy modifikovaných alkydových pryskyřic podle bodu 1 vyznačující se tím, že se 300 až 700 hmot. dílů rostlinných olejů s jodovým číslem 90 až 195 g J_2 /100 g podrobí při teplotě 210 až 260 °C v atmosféře inertního plynu přeesterifikační reakci s 200 až 300 hmot. díly dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 4 až 10, s výhodou kyseliny izoftalové, a získaná směs karboxyesterů se v dalším reakčním stupni při teplotě 180 až 260 °C nechá v přítomnosti inertního plynu nebo azeotropního rozpouštědla ze skupiny aromatických uhlovodíků benzenové řady se 7 až 10 uhlíkovými atomy zreagovat s 80 až 260 hmot. díly 2 až 5 mocných alkoholů, přičemž v kterékoliv fázi přípravy se k reakční směsi přidá 10 až 200 hmot. dílů modifikátoru, jímž jsou methylestery kyseliny benzoové, a/nebo p-toluylové, a 0,1 až 1,2 % hmot., vztaženo na hmotnost modifikátoru, katalyzátoru ze skupiny zinečnatých, kobaltnatých nebo ciničitých solí monokarboxylových kyselin a příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti produktu pod 15 mg KOH/g.