



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 619

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 06 79
(21) PV 4307-79

(51) Int. Cl.³ C 09 D 3/64

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 01 06 83

(75) Autor vynálezu KROUPA JIŘÍ dipl. tech. MACKŮ VLADISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM
VOGEL TOMÁŠ ing. ŠEDIVÝ JAROSLAV ing., LITOMĚŘICE
WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy pryskyřice

1

Předmětem vynálezu je způsob přípravy alkydové pryskyřice reakcí vysýchavého oleje nebo směsi olejů, kalafuny, polyalkoholu, ftalanhydridu a rezolové pryskyřice.

Alkydové pryskyřice, modifikované vysýchavými oleji nebo odpovídajícími mastnými kyselinami, jsou již dlouho známé a nalézají široké použití ve výrobě nátěrových hmot a barev. Jedním z velmi důležitých pojiv pro průmyslové nátěrové hmoty a základové nátěry, odolávající ztíženým povětrnostním podmínkám, je již dlouho známý typ glycerinftalové alkydové pryskyřice modifikované dřevním olejem, lněným olejem, kalafunou a alkylfenolickým rezolem, popsany v BIOS 629.

Tento typ alkydové pryskyřice je ve světě vyráběn řadou producentů pod obchodními názvy Beckosol 1, Vialkyd THP 52, Soadol 91, Synresat D 3475, Soalkyd 5015, Paralac N-18, Fenalkyd KLD a další. Stoupající ceny surovin, zejména dřevného oleje a p-tero.butylfenu, jakož i stále obtížnější získávání těchto látek na světovém trhu nutí výrobce alkydů hledat vhodné náhrady, které však vyžadují i nové technologické postupy přípravy alkydové pryskyřice.

Nyní byl nalezen způsob přípravy nové alkydové pryskyřice, spočívající v tom, že 10 hmot. dílů rovnovážné směsi parciálních esterů mastných kyselin lněného oleje s glycerinem a pentaerythritem, získané alkoholýzou lněného oleje pentaerythritem v molárním

202 619

poměru triglyceridů mastných kyselin k pentaerythritu 0,77 až 0,80 : 1, se při teplotě 130 až 160 °C smísí s 3,7 až 3,9 hmot. díly kalafuny, směs se esterifikuje do dosažení homogenity, na to se smísí s 1,30 až 2,65 hmot. díly resolové pryskyřice, připravené reakcí fenolu s formaldehydem v molárním poměru 0,588 až 0,833 : 1, teplota směsi se zvýší na 170 až 190 °C, přidá se 2,2 až 2,2 hmot. dílů ftalanhydridu a nechá se při teplotě do 260 °C proběhnout polyesterifikace do dosažení čísla kyselosti reakčního produktu pod 15 mg KOH/g.

Používaný lněný olej má jodové číslo 177 až 202 mg J₂/g, hustotu d_{15}^{15} 0,9318 až 0,9356 g/cm³ a index lomu n_D^{25} 1,4785 až 1,4811, je obvyklými způsoby rafinován na kvalitu lakového oleje. Používaná kalafuna má číslo kyselosti 150 až 170 mg KOH/g, číslo zmydelnění 164 až 210 mg KOH/g a teplotu měknutí vyšší než 50 °C. Nezmydelnitelný podíl je 3 až 12 %. Nejvhodnější jsou kalafuny označené jako WW a WG. Používaný pentaerythrit má čistotu odpovídající požadavkům přípravy alkydových pryskyřic, přičemž obsah di- a tripentaerythritu je nejvýše 1,5 hmot. %, obsah popela max. 0,01 %. Fenolický rezol se připravuje kondenzací fenolu s formaldehydem známými způsoby, obvykle za katalýzy alkaliemi nebo kysličníkem zinečnatým, ZnO, při molárním poměru fenol : CH₂O 0,588 až 0,833. Takto připravený fenolický rezol obsahuje 10 až 20 hmot. % skupin -CH₂OH.

Esterifikace se provádí obdobně jako při výrobě známých alkydových pryskyřic, a to buďto v tavenině, nebo azeotropicky v přítomnosti 1 až 5 hmot. % xylenu, ethylbenzenu nebo lakového benzínu s vyšším obsahem aromatických uhlovodíků. Vypracovaný nový postup je v podstatě rozdělen na dvě etapy, a to na etapu modifikační a etapu vlastní polykondenzace. Při modifikaci se nejprve upravuje rovnováha alkoholyzátu lněného oleje přidávkou kalafuny, přičemž probíhá parciální esterifikace, a zlepšuje se rozpustnost posléze přidávané druhé modifikační složky, kterou je fenolický rezol. Modifikační etapa se ukončuje reakcí methylových a hydroxylových skupin rezolu s nenasycenými skupinami kalafuny, jejich esterů a vysýchavých parciálních esterů mastných kyselin, čím se upravuje vnitřní struktura budoucí alkydové pryskyřice. V etapě polykondenzace se vytváří vlastní makromolekula po přidání ftalanhydridu a dokončují se jmenované modifikační reakce. Měřítkem průběhu této závěrečné etapy je sledování jednak čísla kyselosti, jednak konzistence reakční směsi. Polyesterifikace (polykondenzace) se považuje za ukončenou, jestliže číslo kyselosti klesne pod 15 mg KOH/g.

Příklad

Do aparatury, sestávající ze skleněného kotlíku s kotvovým míchadlem, kontaktním teploměrem, chladicím nástavcem a elektrickým odporovým topením, se předloží 828 g lněného oleje o jodovém čísle 194,5 mg J₂/g, n_D^{25} 1,4804 a hustotě 0,9351 g/cm³. V atmosféře kysličníku uhličitého CO₂ se olej vyhřeje na 240 °C a do aparatury se vnese 172 g pentaerythritu, obsahujícího 1,15 % di- a tripentaerythritu a 0,50 g kysličníku olovnatého PbO. Směs se udržuje na 235 až 240 °C a průběh alkoholýzy se sleduje zjišťováním rozpustnosti

vzorku v ethanolu. Po dosažení rozpustnosti vzorku ve 4 dílech hmot. ethanolu se alkoholýza ukončí, směs se ochladí na 140 °C a přidá se k ní 380 g roztavené kalafuny. Po dosažení homogenity se k směsi přidá 212 g fenolického rezolu, obsahujícího 16,8 % skupin $-\text{CH}_2\text{OH}$ a směs se vyhřeje na 175 až 185 °C rychlostí 1 až 1,5 °C/min. Při teplotě 180 až 185 °C se přidá 226 g ftalanhydridu a pokračuje se ve vyhřívání na 250 °C rychlostí 2,2 až 2,4 °C/min. Při 245 až 250 °C se reakční směs udržuje k dokončení polykondenzace. Jakmile číslo kyselosti reakční směsi klesne pod 15 mg KOH/g, ochladí se směs na teplotu 140 až 150 °C a naředí se xylenem na 60 % hmot. roztok. Produkt má číslo kyselosti 11,1 mg KOH/g (vztaženo na sušinu), konzistenci 92,5 s/20 °C/Ford, 4 mm a sušinu 59,8 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy pryskyřice reakcí vysýchavého rostlinného oleje nebo směsí olejů, kalafuny, polyalkoholu, rezolové pryskyřice a ftalanhydridu v tavenině nebo azeotropickým postupem, vyznačený tím, že 10 hmot. dílů rovnovážné směsi parciálních esterů mastných kyselin lněného oleje s glycerinem a pentaerythritem, získané alkoholýzou lněného oleje pentaerythritem v molárním poměru triglyceridů mastných kyselin k pentaerythritu 0,77 až 0,80 : 1, se při teplotě 130 až 160 °C smísí s 3,7 až 3,9 hmot. díly kalafuny, směs se esterifikuje do dosažení homogenity, na to se smísí s 1,30 až 2,65 hmot. díly rezolové pryskyřice, připravené reakcí fenolu s formaldehydem v molárním poměru 0,588 až 0,833 : 1, teplota směsi se zvýší na 170 až 190 °C, přidá se 2,2 až 2,3 hmot. dílů ftalanhydridu a nechá se při teplotě do 260 °C proběhnout polyesterifikace do dosažení čísla kyselosti reakčního produktu pod 15 mg KOH/g.