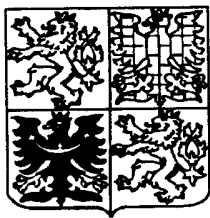


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 12.10.94
(32) 20.10.93, 31.08.94
(31) 93/4335672, 94/4430875
(33) DE, DE
(40) 17.07.96

(21) 1134-96

(13) A3

6(51)

C 08 G 63/48
C 08 G 69/26
C 08 G 18/36
C 09 J 191/00

(71) HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;

(72) Klauck Wolfgang, Meerbusch, DE;
Rust Ernst Ulrich, Berg.-Gladbach, DE;
Willeke Ludger, Oberhausen, DE;
Daute Peter, Essen, DE;
Klein Johan, Düsseldorf, DE;
Struve Alfred, Hilden, DE;

(54) **Pojiva na bázi mastných chemických reakčních
produktů**

(57) Reakční produkty mají molekulovou hmotnost větší než 1500 a připraví se reakcí A) nejméně jedné mastné látky s 1 až 10, výhodně 1,5 až 6, nejméně jednou z následujících funkčních skupin: -OH, -SH, -NH₂, -C=C-, -COOH, skupina anhydridu kyseliny nebo epoxidová skupina v mastném zbytku, kde mastná látka obsahuje nejméně 1 mol. % nejméně trojfunkčních mastných látek, s B) nejméně jednou nebo vícefunkční sloučeninou, která je schopna reakce s funkčními skupinami mastné látky. Výhodně se reakční produkty v kapalném stavu dispergují ve vodě. Pojiva podle vynálezu jsou vhodná k povrstvování, těsnění a pojení, zejména k lepení, buď samotná nebo spolu se známými klišy a polymerními disperzemi. Z pojiv mohou být vyráběny zejména disperze lepidel, přilnavá lepidla, univerzální lepidla a lepidlové roubíky.

č.j.	035054
DOŠLO	14. V. 96
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

Pojiva na bázi mastných chemických reakčních produktů

Oblast techniky

Vynález se týká pojiva na bázi mastných chemických reakčních produktů a jejich použití k povrstvování, těsnění, lití a pojení.

Dosavadní stav techniky

"Pojivem" jsou míněny takové produkty, které pojí substráty stejného nebo odlišného druhu nebo samy na ně mohou pevně přilnout. Jsou obvykle na bázi látek nebo směsí látek, které se vážou chemicky a/nebo fyzikálně. Vedle anorganických látek hrají významnou úlohu především organické látky a zde opět syntetické vysokomolekulární sloučeniny, přičemž vysoká molekulová hmotnost může být také dosažena postupně. Tyto látky se obvykle přísadami regulují tak, že jsou lépe vhodné k lepení, povrstvování, těsnění a lití. Takovými přísadami jsou např. pryskyřice, změkčovadla, rozpouštědla, plniva, pigmenty, urychlovače, stabilizátory a dispergační činidla. Na takto modifikovaných pojivech jsou také založena lepidla, těsnící hmoty, povrstvovací činidla nebo licí pryskyřice.

Nejvýznamnějším základem pro pojiva jsou také syntetické polymery, např. polyakryláty, polyacetáty, polyamidy, polyisobuten, polyvinylether, polyurethany, kopolymery styren/butadien, kopolymery ethylen/vinylacetát, polyvinylchlorid, fenolové pryskyřice atd.

Výše uvedené polymery mají všechny tu nevýhodu, že jsou petrochemického původu, na bázi ropy nebo zemního plynu. Vícestupňové reakční kroky, které jsou nutné k

výrobě těchto základních složek, jsou nákladné a rovněž zatěžují životní prostředí. Takové disperze přispívají také k horšímu odbourávání ropných a plyných prekurzorů a zatěžují pro svoji špatnou biologickou odbouratelnost spodní vody a skládky.

Z tohoto důvodu je zde snaha, připravit polymery na bázi tuků a olejů. Ve WO 91/00305 byly popsány umělé hmoty, získané reakcí nenasycených a/nebo hydroxylové skupiny obsahujících mastných kyselin nebo jejich esterů s bifunkčními ester- a/nebo amid tvořícími sloučeninami a následující reakcí získaných difunkčních monomerních základních složek se druhou bifunkční sloučeninou. Protože mohou být vyrobeny a použity jen bifunkční sloučeniny, získají se lineární polymery, které jsou tavitelné a tvarovatelné. Byla vyrobena při 200 °C folie, která byla použita ke slepení dvou skleněných desek při 190 °C.

Byla také popsána vodná disperze polymerů na bázi tuků a olejů. Jedná se přitom o DE 4305309. Potom se vyrobí iontový polymer z iontů vícemocných kovů a karboxylových kyselin, které jsou na bázi tuků nebo olejů. Karboxylové kyseliny jsou jedno- nebo dvojsytné a mají molekulovou hmotnost M_n například větší než 400. Takové karboxylové kyseliny se ionty kovů jako Ca, Mg, Zn, Zr, Se, Al a Ti vzájemně spojí iontovou vazbou do hlavního řetězce. Tyto iontové polymery mohou také být dále zpracovány na vodné disperze. Jejich nevýhody jsou: Všechny vlastnosti, které mohou být způsobeny jistou disociační rovnováhou iontových skupin ve hlavním řetězci, jako např. sklon k tečení suchého filmu při zatížení nebo zvýšené teplotě, vlastnost, která je odborníkům známá jako "studený tok".

Úlohou vynálezu proto je připravit pojiva na bázi tuků a olejů, které jsou nejen lépe přijatelné pro životní prostředí, ale jsou také vyrobitelné ve vynikající produktivitě při přijatelné cenové hladině, zejména díky zvláště vysoké počáteční lepivosti (popř. povrchové lepivosti), jednoduché výrobě a dobré biologické odbouratelnosti, kterou je možno dosáhnout takovými pojivy.

Podstata vynálezu

Řešení podle vynálezu je uvedeno v patentových nárocích. V první řadě spočívá v tom, že se jako základ pro pojivo použijí reakční produkty, které byly získány reakcí A) nejméně jedné mastné látky s průměrně 1 až 10, výhodně 1,5 až 6, nejméně jednou z následujících funkčních skupin - OH, -SH, -NH₂, -C=C-, -COOH, skupina anhydridu kyseliny nebo epoxidová skupina v tukovém řetězci, přičemž mastná látka obsahuje nejméně 1 mol.% alespoň trojfunkčních mastných látek, s B) nejméně jednou jedno nebo vícefunkční sloučeninou, která je schopna reakce s funkčními skupinami mastné látky.

Reakční produkty mají průměrnou molekulovou hmotnost M_n (osmoticky stanovená číselná hodnota) alespoň 1500, zejména nejméně 5000 a výhodně pro určitá použití nejméně 8000. Molekulová hmotnost může být po reakci a před použitím pojiva ještě zvýšena, např. po dispergování pojiva. Zvýšení molekulové hmotnosti může také vést ke slabému zesítnění, přičemž je pojivo ale ještě při aplikaci schopné lití nebo zůstává alespoň tvarovatelné. Aplikace se provádí mezi 0 a 250 °C, zejména mezi 20 a 150 °C. Přitom je pojivo ještě botnatelné. Molekulová hmotnost se zvýší zejména po přidavku reaktivního systému, např. po přidavku radikálových iniciátorů jako je benzoylperoxid nebo po

přídavku tvrdidel jako jsou epoxidové pryskyřice, polyisokyanáty a polyaminy.

"Mastnými látkami" jsou míněny mastné kyseliny, mastné alkoholy a jejich deriváty, jestliže v mastném zbytku obsahují alespoň jednu z následujících funkčních skupin -OH, -SH, -NH₂, -C=C-, -COOH; skupina anhydridu kyseliny nebo epoxidová skupina v mastném řetězci. U mastné látky se nejedná o jednotnou látku, ale spíše o směs. To platí zejména pro funkcionalitu. Nejméně 1 % molekul mastné látky má nejméně 3 funkční skupiny stejného nebo odlišného typu, výhodně nejméně 3 %. Odborníkovi je známo, jak daleko je možno vést reakci, aby se vytvořilo jen tak slabé rozvětvení molekul popř. tak slabé zesíťení, že reakční produkty jsou ještě formovatelné. Výhodně se použijí mastné látky s molekulovou hmotností (číselnou) > 300 popřípadě oligomerizované mastné látky s molekulovou hmotností > 800. Obecně je molekulová hmotnost > 200.

Mastné látky jsou lipofilní.

"Mastnými kyselinami" jsou míněny kyseliny, které obsahují jednu nebo více karboxylových skupin (-COOH). Karboxylové skupiny mohou být spojeny s nasycenými, nenasycenými, nerozvětvenými nebo rozvětvenými alkylovými zbytky s více než 8, zejména více než 12 C-atomy. Mohou vedle výše popsaných -OH, -SH, -NH₂, -C=C-, -COOH, skupin anhydridu kyseliny nebo epoxidových skupin obsahovat další skupiny jako etherové, esterové, halogenové, amidové, aminové, urethanové, a močovinnové skupiny. Výhodné však jsou karboxylové kyseliny jako nativní mastné kyseliny nebo směsi mastných kyselin, dimerní mastné kyseliny a trimerní mastné kyseliny. Konkrétní příklady mastných kyselin podle vynálezu jsou vedle nasycených zejména jednou nebo vícekrát

nenasycené kyseliny - kyselina palmitoolejová, olejová, elaidinová, petroselinová, eruková, ricinová, hydroxymethoxystearová, 12-hydroxystearová, linolová, linolenová a gadoleinová.

Vedle mastných kyselin vyskytujících se v přírodě mohou být také použity polyhydroxymastné kyseliny. Tyto mohou být např. vyrobeny epoxidací nenasycených tuků a olejů nebo esterů mastných kyselin s alkoholy, otevřením kruhu H-aktivními sloučeninami jako např. alkoholy, aminy a karboxylovými kyselinami a potom zmýdelněním. Jako výchozí materiál používané tuky nebo oleje mohou být jak rostlinného tak živočišného původu nebo popřípadě být získány syntetickým způsobem v petrochemii.

Mastné kyseliny mohou být také získány ze surovin na bázi olejů a tuků jako např. En-reakcí, Diels-Alderovými reakcemi, reesterifikací, kondenzačními reakcemi, roubováním (např. anhydridem kyseliny maleinové nebo kyselinou akrylovou atd.) a epoxidací. Jako příklady je možno uvést: a) epoxidové nenasycené mastné kyseliny jako je kyselina palmitoolejová, olejová, elaidinová, petroselinová, eruková, linolová, linolenová, gadoleinová, b) reakční produkty nenasycených mastných kyselin s kyselinou maleinovou, anhydridem kyseliny maleinové, kyselinou methakrylovou nebo kyselinou akrylovou, c) kondenzační produkty hydroxykarboxylových kyselin jako je kyselina ricinová nebo 12-hydroxystearová a polyhydroxykarboxylové kyseliny.

Ne všechny výše popsané mastné kyseliny jsou při teplotě místnosti stabilní. Pokud je to nutné, mohou být proto podle vynálezu použity deriváty výše uvedených mastných kyselin jako jsou estery nebo amidy.

V jedné z výhodných forem provedení vynálezu se použijí estery nebo parciální estery výše uvedených mastných kyselin s jedno nebo vícesytnými alkoholy. "Alkoholy" jsou míněny hydroxylové deriváty alifatických a alicyklických nasycených, nenasyčených, nerozvětvených nebo rozvětvených uhlovíků. K nim patří vedle jednosytných alkoholů také z polyurethanové chemie o sobě známé nízkomolekulární prodlužovače řetězce popř. zesítovací činidla s hydroxylovými skupinami. Konkrétní příklady z nízkomolekulární oblasti jsou methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, dekanol, oktadekanol, 2-ethylhexanol, 2-oktanol, ethylenglykol, propylenglykol, trimethylenglykol, tetramethylenglykol, butylenglykol-2,3, hexamethylendiol, oktamethylendiol, neopentylglykol, 1,4-bishydroxymethylcyklohexan, guerbetalkohol, 2-methyl-1,3-propandiol, hexantriol-(1,2,6), glycerin, trimethylolpropan, trimethylolathan, pentaerythrit, sorbit, formit, methylglykosid, butylenglykol dimerní a trimerní mastné kyseliny redukované na alkoholy. Pro esterifikaci mohou být popřípadě použity monofenylglykol nebo alkoholy odvozené z kalafunových pryskyřic jako je abietylalkohol.

Místo alkoholů mohou být také použity OH-obsahující terciární aminy, polyglycerin nebo částečně hydrolyzovaný polyvinylester.

Esterifikace alkoholy může být také provedena po přídavku nasycených a rozvětvených mastných kyselin jako je kyselina kapronová, kaprylová, kaprinová, laurová, myristinová, palmitová, stearová, isostearová, isopalmitová, arachiová, behenová, cerotinová a melisová. Mimoto mohou být k oligomerizaci být použity polykarboxylové kyseliny nebo hydroxykarboxylové kyseliny. Příklady jsou kyselina šťavelová, kyselina malonová,

kyselina jantarová, kyselina maleinová, kyselina fumarová, kyselina glutarová, kyselina adipová, kyselina korková, kyselina sebaková, 1,11-undekandikyselina, 1,12-dodekandikyselina, kyselina ftalová, kyselina isoftalová, kyselina tereftalová, kyselina hexahydroftalová, kyselina tetrahydroftalová nebo dimerní matné kyseliny, trimerní mastné kyseliny, kyselina citronová, kyselina mléčná, kyselina vinná, kyselina ricinoolejová, kyselina 12-hydroxystearová. Výhodně se používá kyselina adipová.

Příklady pro ester podle vynálezu jsou vedle částečně zmýdelněných tuků, jako je glycerinmonostearát, výhodně přírodní tuky a oleje z řepky (nově), slunečnic, soji, lnu, ricinu, kokosových ořechů, palmový olej, olej palmových jader a olejových stromů a jejich methylester. Výhodně jsou tuky a oleje např. hovězí lůj s řetězcem tvořeným 67 % kyseliny olejové, 2 % kyseliny stearové, 1 % kyseliny heptadekanové, 10 %0 nasycených kyselin s délkou řetězce C12 až C16, 12 % kyseliny linolové a 2 % nasycených kyselin s > C18 atomy uhlíku nebo např. olej nových slunečnic (NSb) se složením asi 80 % kyseliny olejové, 5 % kyseliny stearové, 8 % kyseliny linolové a asi 7 % kyseliny palmitové. Samozřejmě mohou být například také použity odpovídající epoxidy a reakční produkty s anhydridem kyseliny maleinové. Další příklady jsou parciálně a plně dehydratovaný ricinový olej, parciálně acetylovaný ricinový olej, produkty otevření kruhu sojového oleje epoxidovaného s dimerní mastnou kyselinou.

Výhodně se používají estery mastných kyselin a jejich epoxidací dostupné deriváty. Jako příklad pro takové mastné kyseliny je možno uvést: methylester sojových mastných kyselin, methylester mastných kyselin lněného oleje, methylester kyselin ricinového oleje, methylester

epoxystearové kyseliny 2-ethylhexylester epoxystearové kyseliny. Z glyceridů jsou zvláště výhodné triglyceridy, např. řepkový olej, lněný olej, sojový olej, ricinový olej, částečně nebo plně dehydratovaný ricinový olej, parciálně acetylovaný ricinový olej, epoxid sojového oleje, epoxid lněného oleje, epoxid řepkového oleje, epoxidovaný slunečnicový olej.

V jedné z dalších výhodných forem provedení vynálezu mohou být použity nukleofily v kruhu otevřené epoxidované triglyceridy nenasycených mastných kyselin. Nukleofily jsou míněny alkoholy jako např. methanol, ethanol, ethylenglykol, glycerin nebo trimethylolpropan, aminy jako např. ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin, ethylendiamin nebo hexamethylendiamin nebo karboxylové kyseliny jako např. kyselina octová, dimerní mastné kyseliny, kyselina maleinová, kyselina ftalová nebo směs mastných kyselin se 6 až 36 C-atomy.

Výhodně se však používají tuky a oleje (triglyceridy) jak v nativní formě tak také po tepelném a/nebo oxidačním zpracování popř. přes epoxidaci nebo přes adici anhydridu kyseliny maleinové popř. akrylové dostupné deriváty. Konkrétními příklady jsou: palmový olej, podzemnicový olej, řepkový olej, olej bavlíkových semen, sojový olej, ricinový olej, částečně a plně dehydratovaný ricinový olej, částečně acetylovaný ricinový olej, slunečnicový olej, lněný olej, stand-olej, foukané oleje, epoxidovaný sojový olej, epoxidovaný lněný olej, řepkový olej, kokosový olej, olej palmových jader a lůž. Po modifikaci by mělo být přítomno ještě nejméně 50, zejména nejméně 80 % hmotn. tukových látek s triglyceridovou strukturou.

Jako deriváty mohou být také použity amidy výše uvedených mastných kyselin. Tyto mohou být získány reakcí s primárními a sekundárními aminy nebo polyaminy, např. s monoethanolaminem, diethanolamin, ethylendiamin, hexamethylendiamin, amoniak atd.

"Mastnými alkoholy" jsou míněny sloučeniny, které obsahují jednu nebo více hydroxylových skupin. Hydroxylové skupiny mohou být spojeny s nasycenými, nenasycenými, nerozvětvenými nebo rozvětvenými alkylovými zbytky s více než 8, zejména více než 12 C-atomy. Mohou obsahovat vedle skupin nutných pro pozdější oligomerizaci nutných skupin -SH, -C=C-, -COOH, amino, skupiny anhydridu kyselin nebo epoxidové skupiny, další skupiny, např. etherové, esterové, halogenové, amidové, aminové, močovinové a urethanové skupiny. Konkrétní příklady mastných alkoholů podle vynálezu jsou: ricinoolejový alkohol, 12-hydroxystearylalkohol, oleylalkohol, erukový alkohol, linoleylalkohol, linolenylalkohol, arachidylalkohol, gadoleylalkohol, erucylalkohol, brassidylalkohol, dimerdiol (= hydrogenační produkt methylesterů dimermastné kyseliny).

Jako deriváty mastných alkoholů mohou být použity symetrické a nesymetrické ethery a estery mono- a polykarboxylových kyselin. Monokarboxylovými kyselinami jsou míněny kyselina mravenčí, octová, propionová, máselná, valerová, kapronová, enanthová, kaprylová, pelargonová, kaprinová, undekanová, laurová, tridekanová, myristinová, pentadekanová, palmitová, margarínová, stearová, nonadekanová, arachidová, behenová, lignocerová, cerotinová a melissová. Polykarboxylovými kyselinami jsou např. kyselina šťavelová, adipová, maleinová, vinná a citronová. Současně mohou být použity jako karboxylové kyseliny také

výše popsané mastné kyseliny jako např. oleylester kyseliny olejové.

Mastné alkoholy mohou být také etherifikovány, zejména stejnými nebo odlišnými mastnými alkoholy, ale také jinými vícesytnými alkoholy, např. alkylnpolyglykosidy, dioleyletherem, dimerdioletherem, diepoxystearyletherem, oleyl-butyletherem.

Přirozeně mohou být také použity směsi výše uvedených mastných látek.

V případě nenasycených mastných látek je podle okolností výhodné přidat sikativa v množstvích 1 až 5 % hmotn., vztaženo na mastnou látku. Konkrétní příklady jsou naftenáty, oktoáty, linoleáty nebo resináty Co, Mn, Pb nebo jejich směsi.

"Jedno nebo vícefunkční sloučeniny, které jsou schopné reakce s funkčními skupinami mastných látek" (složka B), je především míněna alespoň jedna z následujících sloučenin: vinylester, ester kyseliny (meth)akrylové s až 13 C-atomy v alkoholové složce, ethylen, styren, butadien, akrylonitril, vinylchlorid, vícesytné alkoholy, polyaminy, aminoalkoholy, polymerkaptany, alkoholmerkaptany, aminokyseliny, hydroxykyseliny, merkaptanové kyseliny, polykarboxylové kyseliny - také výšemolekulární jako např. dimer-mastné kyseliny - anhydridy kyselin, polyepoxidy a chloridy polykyselin, všechny alifatické a aromatické, zejména difunkční isokyanáty a z nich vyrobené NCO-zakončené krátkořetězcové prepolymery ($M_w < 8000$). Obecně činí molekulová hmotnost složky b) méně než 2000 (číselný průměr).

Podíl složky B činí nejvýše 80, výhodně nejvýše 50 % hmotn., vztaženo na hmotnost složek A a B dohromady. Rozhodující je však ekvivalentní poměr funkčních skupin složky A) a složky B). Složky A) a B) budou ale po intenzivním mísení jen potud reagovat, když se nejprve získají ještě formovatelné reakční produkty, které dalším zesíťnutím mohou být přeměněny také na duroplastické produkty.

Při reakci vzniklé více nebo méně rozvětvené makromolekuly popř. polymery, kterými jsou také méně oligomery. Jedná se přitom o známou reakci pro výstavbu polymerů, také polyadici, polykondenzací a polymerizací. Zvláště se jedná o esterifikaci, kondenzační reakce, enreakce, roubování (např. s anhydridem maleinové kyseliny a pak prodloužení řetězce s polyoly nebo polyaminy) a otevření kruhu epoxidových skupin. Přitom zůstává molekulová struktura triglyceridu oleje a tuků dále zachována. Může ale také být částečně esterifikací nebo amidací zrušena popř. být docílena takovými reakcemi její změna.

Je podstatné, že polyreakce vede k reakčním produktům s průměrnou molekulovou hmotností MG alespoň 1500, zejména 5000 (stanoveno podle GPC). Naproti tomu ale ještě nesmí reakční produkt v tavenině gelovat. Pro pozdější použití, zejména k dispergaci ve vodě při zvýšené teplotě je nutný zejména určitý tokový stav. Tento může být například zlepšen přidávkou vnějších emulgátorů nebo jiných aditiv jako např. změkčovadel do taveniny polymeru.

Reakce může být tak silně urychlena přidávkou stabilizátorů, že probíhá také při teplotě místnosti v ještě přijatelných časech. Je tak např. možné silně

urychlit reakci anhydridových skupin karboxylových kyselin s alkoholovými skupinami heteroaromatickými aminy, které obsahují další heteroatomy v kruhu. Takovými katalyzátory jsou: deriváty pyrrolu, indolizinu, indolu, isoindolu, benzotriazolu, karbazolu, pyrazolu, imidazolu, oxazolu, isooxazolu, isothiazolu, triazolu, tetrazolu, thiazolu, pyridinu, chinolinu, isochinolinu, akridin, fenatridin, pyridazin, pyrimidin, pyrazin, triazin a sloučeniny, které obsahují odpovídající strukturní prvky. Zvláště vhodné jsou 1-methylimidazol, 2-methyl-1-vinylimidazol, 1-allylimidazol, 1-fenylimidazol, 1,2,4,5-tetramethylimidazol, 1-(3-aminopropyl)imidazol, pyrimidazol, 4-dimethylaminopyridin, 4-pyrrolidinopyridin, 4-morfolinopyridin, 4-methylpyridin.

Konec polyreakce se také stanoví z výpočtu na základě průměrné funkcionality tuků a olejů na jedné straně a funkcionality s nimi reagující sloučeniny B jakož i z poměru mísení obou těchto reaktantů. Praktičtější než tento odhad výpočtem je obecně řadový pokus se stoupající koncentrací sloučeniny B popř. stoupající reakční dobou. Rychle a bezpečně se tak získá přehled o poloze bodů gelovatění, od kterého není dále možné žádné termoplastické zpracování s odpovídajícím intervalem změkčení.

Výhodně jsou reakční produkty takto vystaveny, přičemž místo popsaných difunkčních sloučenin mohou být použity obecně polyfunkční sloučeniny s 1 až 10, výhodně 1,5 až 6 funkčními skupinami.

1) Reakční produkty na bázi tukových- popř. olejových epoxidů.

Výroba typických mastných chemických epoxidů a pro ně vhodných olejů a tuků je popsána v DE 4305309 popř. je možno ji tak provést. Tukové popř. olejové epoxidy mohou být použity jako částečně nebo plně epoxidované. Výhodná funkcionalita reakčních produktů otevření kruhu je 1,5 až 5,0, zejména dva, přičemž jsou zvláště vhodné pro otevření kruhu dioly, diaminy a dikarboxylové kyseliny. Pro řízení molekulové hmotnosti popř. otevření epoxidového kruhu vlastním působením, mohou také v omezeném rozsahu přidány monofunkční aminy, alkoholy a karboxylové kyseliny. Kruhy tukových popř. olejových epoxidů se otevírají vícesytnými alkoholy, aminy, aminoalkoholy, merkaptany, aminomerkaptany, alkoholmerkaptany, karboxylovými kyselinami, aminokyselinami, hydroxykyselinami, merkaptanovými kyselinami atd. Mohou být také použity diaminy a dioly, které jsou vhodné pro výrobu polyurethanů. Dikarboxylové kyseliny, také výše molekulární jako např. dimermastné kyseliny jsou rovněž vhodné pro reakci s mastnými chemickými epoxidy. Otevřením kruhu vzniklé OH-skupiny popř. jiné OH- nebo NH_2 mohou také ještě reagovat s polyisokyanáty, zejména diisokyanáty. Reakce isokyanátů s aminovými a alkoholovými skupinami, které se nacházejí na derivatizovaných popř. polymerovaných tukových a olejových molekulách, může také proběhnout po dispergaci ve vodě. Tvrdnutí radikálovými iniciátory jako je dibenzoylperoxid je rovněž možné. Pro takové následující zesíťování jsou vhodné jak ve vodě nerozpustné tak také ve vodě rozpustné isokyanáty.

2) Reakční produkty na bázi bázi OH- a NH_2 -skupin tuků a olejů

Tukové a olejové deriváty s funkčními OH- a NH_2 -skupinami - jako např. ricinový olej, reakční produkty

mastných chemických epoxidů a monoalkoholy nebo monoaminy, mohou reagovat s reaktivními multifunkčními - zejména difunkčními molekulami jako např. anhydridy kyselin, diisokyanáty, diepoxidy a chloridy dikyselin - na polymery, přičemž počet funkčních skupin musí činit 1,5 až 5.

Vhodné jsou proto všechny alifatické a aromatické, zejména difunkční isokyanáty a z nich vzniklé NCO-koncové krátkořetězcové prepolymery (M_n : < 20000, zejména < 8000). Také zde může probíhat pod 1) popsaná následná reakce disperze s polyisokyanáty.

Zvláště zajímavými zástupci diepoxidů jsou ty, které se používají pro 2-složková reakční lepidla popř. povrstvení.

Vhodné anhydridy kyselin jsou např. nasycené a nenasyčené typy, které se užívají při syntéze polyesterů a polyamidů.

3) Reakční produkty na bázi nenasyčených tuků a olejů se skupinami anhydridů kyselin

Nenasycené tuky a oleje je možno roubovat s anhydridy kyselin, zejména s anhydridem kyseliny maleinové při zvýšené teplotě. Takové reakce jsou popsány v DE 4305397 např. pro řepkový olej nebo sojový olej. Molekuly tuků nebo olejů se skupinami anhydridů kyselin mohou reagovat s již uvedenými, zejména difunkčními sloučeninami jako např. diaminy, dialkoholy (dioly), aminoalkoholy a jejich merkaptovariantami na polymerní molekuly. Také zde určuje stechiometrie, v závislosti na funkčnosti tukových popř. olejových molekul, a také na tom, kolik skupin anhydridů

kyselin je navázáno v průměru na triglyceridovou molekulu, výskyt a překročení bodu gelovatění.

Je ale také možné nechat pevné látky s C=C-dvojnými vazbami nejprve reagovat s dienofily jako např. anhydridem kyseliny maleinové, kyselinou methakrylovou a kyselinou akrylovou a pak nechat dále reagovat s polyaminy, polyoly nebo aminoalkoholy, přičemž počet funkčních skupin by průměrně výhodně měl činit 1,5 až 5.

Před roubováním nebo adicí je podle okolností výhodné nechat reagovat pevné látky s C=C-dvojnými vazbami za přítomnosti kyseliny, iniciátorů reakce nebo při zvýšené teplotě. Toto může probíhat jak za nepřítomnosti tak také především za přítomnosti radikálově polymerovatelných sloučenin s olefinickými C=C-dvojnými vazbami, zejména za přítomnosti alespoň jednoho z následujících monomerů: styrenu, vinylesteru, vinylchloridu, butadienu, ethylenu, kyseliny akrylové, esteru kyseliny (meth)akrylové, kyseliny krotonové, akrylonitrilu nebo směsí těchto monomerů.

Reakce mohou být provedeny v roztoku, v disperzi nebo v tavenině. Která forma je výhodná závisí především na tom, pro co má být pojivo použito. Obecně je však výhodné provádět reakci v tavenině a reakční produkt pak převést do vodné disperze.

Obecně se disperze vyrobí následovně: Polymery se zahřejí na 50 °C až 150 °C, výhodně na 80 °C až 130 °C a pak se dispergují ve vodě za vyšší stříhové energie, přičemž může také naopak být zavedena voda do taveniny. Před disperzací mohou být přidány další přídatné látky jako např. polymery, změkčovadla, pryskyřice, činidla, chránící proti stárnutí atd až do max. 50 %, výhodně max. 30 %. Podle

viskozity taveniny může být výhodné rovněž zahřát vodu :
přibližně na teplotu taveniny. Při teplotách mísení nad 95
až 100 °C je potřebná tlaková emulgace.

K dispergování jsou nutné emulgátory, které jsou buď
přidávány (vnější emulgátory jako např. niotensidy a
ethersulfonové kyseliny jakož i etherkarboxylové kyseliny)
nebo již současně vznikly v polymerech (vnitřní
emulgátory). Vnitřní emulgátory mohou být například NaOH
nebo aminy neutralizované COOH-skupiny (anionická
disperze), které jsou při výrobní metodě 3) polymerů
vedlejšími produkty. Také kyselinami protonované nebo
alkylované aminové skupiny v polymerních řetězcích
(kationická disperze) mohou ovlivnit funkci vnitřní
emulgace. Vnější emulgátory mohou být jak nízkomolekulární
sloučeniny tak také polymery. Odborníkovi jsou takové
emulgátory popř. tenzidy známé a dostupné v mnoha
přehledných publikacích (např. Tensid-Taschenbuch,
Dr. Helmut Stache, 2. vydání, 1981, Carl Hanser-Verlag,
Mnichov-Vídeň, zejména strany 771 až 978). Mimoto mohou být
také použity iontově a neiontově stabilizované polymerové
disperze (např. akryláty nebo polyurethany) jako
emulgátory, přičemž jak známo emulgační účinnost se
zvyšuje se stoupající hydrofilií. Mohou být popřípadě
přidány ochranné koloidy, které se používají při výrobě
polymerových disperzí (např. polyvinylacetát) (např.
škroby, škrobové deriváty, deriváty celulozy,
polyvinylalkoholy atd.).

Také se získají disperze, ve kterých je reakční
produkt jemně rozdělen ve vodě. Může být rozdělen tak
jemně, že disperze se jeví jako čirá (molekulární nebo
koloidní disperze). Obvykle je ale disperze kalná.

Po dispergování se výhodně molekulová hmotnost reakčního produktu zvýší, k čemuž se použije známé tvrdidlo a/nebo starter. Přitom je také možné lehké zesíťení. Nemělo by však ještě docházet k botnání.

U podle vynálezu získané mastné chemické makromolekuly jsou základní složky vzájemně spojeny kovalentně. Tím vznikají zcela jiné technicky využitelné vlastnosti než u známých ionomerů na bázi tuků a olejů. Toto zejména platí pokud jde o odolnost vůči teplu popř. na teplotě závislé pevnosti a tekutosti nebo pokud jde o chování k vodě. Pojiva podle vynálezu vedou přes vysoký podíl mastných látek ke slepením, která mají alespoň pevnost přílnavých lepidel. Nemusí však být permanentně lepivá.

Pojiva podle vynálezu jsou proto vhodná k povrstvování, těsnění, lití a pojení, zejména pro lepení nebo pojení anorganických přípravků jako je cement a sádra.

Podle konkrétního účelu použití se k pojivům přidávají pro výrobu lepidel, licích pryskyřic, těsnících hmot nebo povrstvovacích prostředků výhodně přísady, např. vosky, plniva, pigmenty, dispergátory, stabilizátory, regulátory viskozity, konzervační čidla, rozpouštědla a pryskyřice. Tyto jsou známé stejně tak jako jejich směsi.

Jako pojiva podle vynálezu mohou ale být také použity obchodně dostupné disperze nebo klišy a sice s podílem 2 až 90, zejména 50 % hmotn. vztaženo na vázaný polymer v polymerní disperzi nebo v klišu. Polymerní disperze a klišy jsou založeny na běžných polymerech jako je kasein, glutin, ethery celulozy, škroby, dextrin, polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol, polymethakryláty, polyvinylchlorid, polybutadien, kopolymery styren/akrylát, kopolymery

styren/butadien, polyvinylester a polyurethany. Tyto polymerní disperze a klišy mají obsah pevných látek 20 až 80 % hmotn.

Odborníkovi jsou známa pravidla, platná pro kompatibilitu takových příměsí. Většinou tak např. nejsou kationicky a anionicky stabilizované disperze kompatibilní a silný posun hodnoty pH může rovněž vést ke koagulaci disperze nebo disperzní směsi. Neiontově stabilizované disperze nejsou obvykle citlivé k posunu pH-hodnoty a přísadku iontů.

Podle vlastností pojiv podle vynálezu jsou tato vhodná pro výrobu lepidel, lepících těsnících hmot, lepících licích pryskyřic a povrstvovacích hmot, zejména tehdy, když se přihlíží ke špičkové hodnotě pevnosti než k nákladům na prostředek. Zvláště jsou vhodné pro substráty s různými elastickými vlastnostmi nebo rozdílnými koeficienty tepelné roztažnosti, což je obvyklé v případě rozdílných substrátů. Jako substráty přicházejí v úvahu: dřevo, lepenky, obklady stěn jako tapety, korek, kůže, guma, filc, textilie, umělá hmota - zejména podlahové krytiny z PVC, linoleum a polyolefiny, které jsou ve formě folií nebo textilních plochých útvarů -, minerální substráty jako je sklo, křemen, škvára, kamení a keramika jakož i kovy.

Pojiva podle vynálezu jsou vhodná zejména pro výrobu disperzních lepidel, přílnavých lepidel, kontaktních lepidel, lepidel v rozpouštědlech, roubíkových lepidel, plastisolů a tavných lepidel. Zvláště vhodné jsou také jako těsnící spárovací hmoty, jako licí pryskyřice i jako povrstvovací činidlo pro tvrdé substráty i pro textilie a papír.

Vynález je vysvětlen následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

50 g reakčního produktu 1 mol sojového oleje se 3 ml anhydridu kyseliny maleinové (při 240 °C pod dusíkem mícháno 6 hodin a potom destilováno) se smísí při 80 °C se 29 g Jeffaminu D 2000 (aminově zakončený polypropylenglykol s Mn 2000), přičemž se jeffaminový podíl přikape během 10 minut. Teplota vysoce viskozní směsi se zvýší na 100 °C a rychle se za silného míchání přidá 47,7 g vody, obsahující 3,3 g hydroxidu sodného a temperuje se na 50 °C. Po ochlazení během 20 minut na teplotu místnosti vznikne silně lepivá, transparentní až opakní disperze s viskozitou 10000 mPas a obsahem pevných látek 65 %. Disperze má hodnotu pH 7,5 a je nejméně 3 měsíce skladovatelná.

Příklad II

Výroba se provádí analogicky příkladu I (6 h při 200 °C a potom 4 h při 220 °C pod dusíkem, bez destilace), přičemž se nahradí 29 g Jeffaminu 2000 odpovídajícím množstvím isoforondiaminu a množství hydroxidu k neutralizaci zůstává při dispergaci konstantní. Vznikne disperze s 50 % pevných látek, s hodnotou pH 7,6. Získá se slabě lepivý film, který po vyschnutí je transparentní.

Příklad III

50 g reakčního produktu 1 mol sojového oleje se 2 mol anhydridu kyseliny maleinové se uvede do reakce s 8,6 g Polydiolu 200 (polyethylenglykol s molekulovou hmotností Mn

200) na 1 hodinu za míchání při asi 150 °C. Potom se teplota směsi sníží na 90 °C a rychle se za silného promíchávání přidá 65 g vody, která obsahuje 4,6 g hydroxidu sodného a byla předem upravena na teplotu 50 °C. Po vychladnutí na teplotu místnosti vznikne lepidlá transparentní disperze s obsahem pevných látek 50 %. Disperze je nejméně 6 měsíců stabilní.

Příklad IV

Výroba se provádí analogicky příkladu III, přičemž se nechá reagovat 50 g reakčního produktu 1 mol sojového oleje se 2 mol anhydridu kyseliny maleinové se 12,7 g polytetrahydrofuranu 2000 ($M_n = 2000$). K dispergaci se použije 65 g vody a 5,1 g hydroxidu sodného. Vznikne transparentní disperze s obsahem pevných látek 50 %. Získá se přilnavý film, který po vysušení je transparentní. Skladovací stabilita činí nejméně 6 měsíců.

Příklad V

Výroba se provádí analogicky příkladu III, přičemž se 50 g reakčního produktu 1 mol sojového oleje se 2 mol anhydridu kyseliny maleinové nechá reagovat s 8,6 g Polydiolu 600 (polyethylenglykol s $M_n = 600$). K dispergaci se použije 68 g vody a 8,0 g hydroxidu sodného. Vznikne transparentní disperze s 50 % obsahu pevných látek. Získá se lepidlá film, který vysušením se stane transparentním. Skladovací stabilita je nejméně 6 měsíců.

Příklad VI

Epoxid sojového oleje se otevře v kruhu dimerní mastnou kyselinou v mol poměru 1:1 (při 160 °C 1 h

míchání). 40 g tohoto tukového chemického reakčního produktu se disperguje při 90 °C se 124 g vody, která obsahuje 3,3 g hydroxidu sodného a byla předem předehtáta na 90 °C, za silného promíchávání.

Po ochlazení na 20 °C vznikne řídká kapalná, mléčná disperze s obsahem pevných látek 25 %. Získá se transparentní, lehce lepidlý film. Stabilita při skladování činí nejméně 6 měsíců.

Příklad VII

Ricinový olej se nechá reagovat s anhydridem kyseliny ftalové v molárním poměru 1:2 (při 140 °C pod dusíkem 2 hodiny). 40 g tohoto reakčního produktu se za silného míchání disperguje při 90 °C se 100 g vody, která obsahuje 5,2 g a byla předem předehtáta na 90 °C. Po ochlazení na teplotu místnosti vznikne středně viskozní, mléčná disperze s obsahem pevných látek 31 %. Poskytne transparentní, lehce lepidlý film. Stabilita při skladování činí nejméně 6 měsíců.

Příklad VIII

278,3 g aduktu sojového oleje s anhydridem kyseliny maleinové (MSA) v molárním poměru 1:2 se zahřívá se 188,1 částečně dehydratovaného ricinového oleje s OHZ= 120 za míchání 1,5 h na 150 až 160 °C. Po ochlazení na 90 až 95 °C se za silného míchání přidá roztok 3,26 g 50% NaOH ve 20 g horké vody (90 °C). Potom se pomalu přidá dalších 480,1 g horké vody. Po míchání a vychladnutí na teplotu místnosti se získá 1000 g disperze, která schne na silně lepidlý film.

Příklad IX

268,1 g částečně dehydratovaného ricinového oleje (OHZ= 120), 40,2 g Desmoduru 44 V 10 (technický methyldifenyl-diisokyanát) a 61,7 g Eumulginu KP 92 (směs mastných kyselin s 9,2 EO) se 2 h zahřívá na 50 °C. Potom se za míchání pomalu přidá 630 g teplé vody (60 °C). Nechá se vychladnout na teplotu místnosti a získá se asi 1000 g béžově zabarvené disperze.

Příklad X

Reakce Polyvestu C 150 (anhydrid polykarboxylové kyseliny z butadienu, anhydridu kyseliny maleinové a anhydridu kyseliny jantarové fy Hüls) s polyesterem/polyolem (reakční produkt epoxidu sojového oleje a methanolu v poměru 1:5, vyrobený přikapávacím způsobem s 1 h po reakci od fy Henkel).

Katalyzátor: N-methylimidazol

Složka A: Polyvest C 150

Složka B: polyester/polyether-polyol

Reakční teplota: 20 °C

Hmota A /g/	hmota B /g/	kat. hmotn. %	doba reakce /dny/		
			1	2	5
30	23	-	směs zůstává hustá kapalná		
30	23	1	měkká lepivá	gumo- vitá lepivá	vytvr- zená gumovitá

40	15	1	měkká lepivá	gumo- vitá lepivá	vytvr- zená gumovitá
30	15	1	měkká lepivá	gumo- vitá lepivá	vytvr- zená gumovitá

Příklad XI

Reakce reakčního produktu sojového oleje a anhydridu kyseliny maleinové (100 g oleje : 30 MSA, složka A) s glycerinem + 5 EC (složka B) při 20 °C

Katalyzátor: N-methylimidazol

Hmota A /g/	hmota B /g/	kat. hmotn.%	dobu reakce /h/ 1 2 5		
20	4	-	směs zůstává hustá kapalná		
20	4	1,4	gumo- vitá lepivá	gumo- vitá lepivá	vytvr- zená gumovitá

Příklad XII

Reakce reakčního produktu lněného oleje a anhydridu kyseliny maleinové (100 g oleje : 20 g MSA, složka A) s glycerinem + 30 EC (složka B)

Katalyzátor: 1,6 % hmotn. N-methylimidazolu

Složka A: 10 g

Složka B: 8 g

lehce lepidlý po 60 min

vytvrzený po 10 h

Příklad XIII

Reakce reakčního produktu lněného oleje a anhydridu kyseliny maleinové (100 g oleje : 30 g MSA, složka A) s glycerinem + 30 EO (složka B)

Katalyzátor: 1,4 % hmotn. N-methylimidazolu

Složka A: 10 g

Složka B: 10,8 g

povrchově suchý po 60 min

vytvrzený po 3 h

Mastné chemické reakční produkty podle příkladu X až XIII jsou vhodné pro použití jako lepidlé lící pryskyřice, které se dokonce vytvrzují při teplotě místnosti.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pojivo na bázi reakčních produktů

A) nejméně jedné mastné látky s průměrně 1 až 10, výhodně 1,5 až 6, nejméně jedné z následujících funkčních skupin - OH, -SH, -NH₂, -C=C-, -COOH, skupina anhydridu kyseliny nebo epoxidová skupina v mastném zbytku, kde mastná látka obsahuje nejméně 1 mol.% nejméně trojfunkčních mastných látek, s

B) nejméně jednou jedno nebo vícefunkční sloučeninou, která je schopna reakce s funkčními skupinami mastné látky.

s molekulovou hmotností nejméně 1500.

2. Pojivo podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že obsahuje alespoň jednu substanci z následující skupiny mastných látek, zahrnující nasycené, nenasyčené, nerozvětvené nebo rozvětvené mastné kyseliny, mastné alkoholy s nejméně 8 C-atomy a jejich estery, zejména triglyceridy vysokých mastných kyselin, výhodně přírodní tuky a oleje, jak v nativní formě tak také po tepelném a/nebo oxidačním zpracování popř. oxidaci nebo po adici nukleofilů, přičemž mastné látky mají molekulovou hmotnost > 200, zejména > 300 a výhodně > 800.

3. Pojivo podle nároku 1 nebo 2, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že mastné látky jsou lipofilní.

4. Pojivo podle nároku 1, 2 nebo 3, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že molekulová hmotnost funkční sloučeniny B)

je menší než 20000, zejména menší než 8000, výhodně menší než 2000.

5. Pojivo podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e mastnými látkami s epoxidovými skupinami jakož i následujícími vícefunkčními sloučeninami B): polyoly, polyaminy, aminoalkoholy a polykarboxylové kyseliny, zejména dimermastné kyseliny a dimeralkoholy, přičemž počet funkčních skupin průměrně musí činit 1,5 až 5.

6. Pojivo podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e mastnými látkami s OH- a/nebo NH_2 -skupinami jakož i následujícími vícefunkčními sloučeninami B) anhydridy polykarboxylových kyselin, polyisokyanáty, polyepoxydy a/nebo chloridy polykarboxylových kyselin, přičemž počet funkčních skupin musí činit v průměru 1,5 až 5.

7. Pojivo podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e mastnými látkami s $\text{C}=\text{C}$ -dvojnými vazbami, které nejprve zreagovaly s dienofily jako např. anhydridem kyseliny maleinové, kyselinou methakrylovou a kyselinou akrylovou a pak dále reagovaly s polyaminy, polyoly nebo aminoalkoholy, přičemž počet funkčních skupin výhodně v průměru musí činit 1,5 až 5.

8. Pojivo podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že mastné látky reagovaly s $\text{C}=\text{C}$ -dvojnými vazbami za přítomnosti kyslíku, radikálových iniciátorů nebo při zvýšené teplotě.

9. Pojivo podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4 a 8,

v y z n a ě u j í c í s e mastnými látkami s C=C-
dvojnými vazbami, které zreagovaly za přítomnosti
radikálově polymerovatelných sloučenin s olefinickými C=C-
dvojnými vazbami, zejména za přítomnosti alespoň jednoho z
následujících monomerů: styren, vinylester, vinylchlorid,
butadien, ethylen, kyselina akrylová, ester kyseliny
(meth)akrylové, kyselina krotonová, akrylonitril nebo směsi
těchto monomerů.

10. Pojivo podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9,
v y z n a ě u j í c í s e t í m, že je předloženo ve
formě vodné disperze, která byla zejména vyrobena tak, že
se reakční produkt disperguje v kapalném stavu - popřípadě
po ohřátí na 50 až 150 °C - ve vodě popř. opačně voda v
reakčním produktu - výhodně za vysoké stříhové energie,
výhodně za použití pomocných látek jako jsou báze - např.
NaOH a aminy - , emulgátory - např. niotensid,
ethersulfonové kyseliny a etherkarboxylové kyseliny a/nebo
ochranné koloidy.

11. Pojivo podle nároku 10,
v y z n a ě u j í c í s e t í m, že se po dispergování
zvýší molekulová hmotnost reakčních produktů, k čemž se
výhodně použije vytvrzovadlo a/nebo iniciátor.

12. Použití pojiva podle alespoň jednoho z uvedených nároků
pro povrstvování, těsnění, lití a pojení, výhodně ve směsi
s obchodně dostupnými polymerními disperzemi nebo klišy v
zastoupení 2 až 90 % hmotn. vztaženo na vázaný polymer.

13. Použití podle nároku 12, v y z n a ě u j í c í
s e polymerními disperzemi na bázi kaseinu, glutinu,
etheru celulozy, škrobů, dextrinu, polyvinylpyrrolidonu,
polyvinylalkoholu, polymethakrylátů, polyvinylchloridu,

polybutadienu, polystyrenu, kopolymeru styren/akrylát, kopolymeru styren/butadien, polyvinylestery a polyurethany a sice s obsahem pevných látek 20 až 80 % hmotn.

14. Použití disperze podle alespoň jednoho z nároků 1 až 13, v y z n a ě u j í c í s e t í m, že lepidlem je disperze lepidla, kontaktní lepidlo, přilnavé lepidlo, univerzální lepidlo, roztok lepidla nebo roubík lepidla, že těsnicí hmotou je spárová těsnicí hmota a že se povrstvují substráty se tvrdými povrchy jako jsou textilie a papír.

15. Použití podle alespoň jednoho z nároků 12 až 14, v y z n a ě u j í c í s e lepením, povrstvováním a těsnění dřeva, lepenky, obkladů stěn jako tapet, korku, kůže, gumy, filcu, textilií, umělých hmot

- zejména podlahových krytin z PVC, linolea a polyolefinů, které jsou ve formě folií nebo textilních plochých útvarů,
- minerálních substrátů jako je sklo, křemen, škvára, kamení a keramika jakož i kovy.