



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 384

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 21 03 83

(21) PV 1926-83

(51) Int. Cl.³

C 09 D 3/64

(40) Zveřejněno 15 03 84

(45) Vydáno 01 03 87

(75)

Autor vynálezu

VAŠIČEK ZDENĚK ing.CSc., HRADEC KRÁLOVĚ,
HÁJEK KAREL ing., KRÁTKÝ BOHUMIL ing.,
DITRYCH ZDENĚK JUDr.ing., RŮŽIČKOVÁ JIŘINA ing.,
KREJCAR EMIL RNDr.CSc., PARDUBICE,
SURAN PAVOL ing., TRNAVA

(54)

Alkydové pryskyřice

Alkydové pryskyřice obsahují esterové vázané polymerní karboxylové kyseliny, které jsou třešeny polymerními karboxylovými kyselinami o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 25 000 a acyklickými monokarboxylovými nasycenými a/nebo nenasyacenými kyselinami se 6 až 24 uhlíkovými atomy, popřípadě monokarboxylovými aromatickými kyselinami a/nebo polykarboxylovými acyklickými, alicyklickými nebo aromatickými kyselinami se 7 až 12 uhlíkovými atomy.

Vynález se týká alkydových pryskyřic na bázi reakčních produktů acyklických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami a acyklických a/nebo cyklických karboxylových kyselin nebo substitučních a funkčních derivátů těchto výchozích komponent.

Mezi moderními syntetickými lakařskými pojivy, například na bázi polyesterových, polyuretanových, polyimidových, polyepoxidových a polyakrylových pryskyřic, si stále udržují první místo pryskyřice alkydové. Je tomu tak zejména proto, že jejich výchozí suroviny jsou dostupné, relativně levné a výroba pryskyřic také není nákladná. Navíc se snadno zpracovávají na nátěrové hmoty. Připravují se reakcí polyalkoholů s přírodními oleji nebo jejich monokarboxylovými kyselinami a s polykarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy (j. Mleziva a kol.: Polyester, jejich výroba a zpracování, 2. vydání, SNTL Praha 1978). Alkydové pryskyřice se dobře pigmentují, mají výborné filmotvorné vlastnosti a jsou schopny zesíťování zasycháním na vzduchu nebo vypalováním. Nátěrové hmoty na jejich bázi však mají také některé nevýhodné vlastnosti, jako je pomalé zasychání filmů, jejich měkkost, lepivost, tendence ke žloutnutí, nízká odolnost vodě, alkáliím a kyselinám.

K odstranění těchto nedostatků se běžné typy alkydových pryskyřic chemicky nebo fyzikálně modifikují. K chemickým modifikacím patří především reakce alkydů s nenasycenými sloučeninami, zejména maleinizace (australský patent č. 407 538, NSR patent č. 2 441 935), styrenace (francouzský pat. č. 1 518 562, britský pat. č. 1 376 194), akrylace (NSR pat. č.

1 295 816 a 2 333 384), cyklopentadienizace (belgický pat. č. 832 962, NSR pat. č. 1 520 174), silikonizace (SSSR AO č. 394 406, USA pat. č. 3 948 827) a uretanizace (NSR pat. č. 1 644 750 a 1 644 801), a nebo s jinými nízkomolekulárními i výšemolekulárními látkami. Fyzikální modifikace zahrnují směsi alkydových pryskyřic s reaktivními i nereaktivními makromolekulárními látkami, např. s pryskyřicemi močovinoformaldehydovými, melaminformaldehydovými (belgický pat. č. 874 241, francouzský pat. č. 2 192 155, NSR pat. č. 2 710 994), fenolformaldehydovými (belgický pat. č. 833 822, evropský pat. č. 2 488) a přírodními (ČSSR AO č. 155 002, japonský pat. č. 74 102 407), dále vinylovými polymery (NSR pat. č. 1 770 299, USA pat. č. 3 468 826) a elastomery (australský pat. č. 293 252 a 425 563). Nátěrové hmoty na bázi těchto modifikovaných alkydových pryskyřic pak obvykle rychleji zasychají, vytvrzené nátěry jsou tvrdé, lesklé a odolné vůči chemikáliím. Naproti tomu je však velmi obtížné připravit homogenní a stabilní nátěrové kompozice uvedených modifikovaných alkydových pryskyřic. Získané nátěrové filmy často vykazují povrchové vady, mnohdy jsou příliš tvrdé, křehké a málo přilnavé ke kovovým podkladům.

Uvedené nedostatky řeší tento vynález popisující alkydové pryskyřice na bázi reakčních produktů acyklických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami, acyklických a/nebo cyklických karboxylových kyselin nebo substitučních a funkčních derivátů těchto výchozích komponent. Podstata vynálezu spočívá v tom, že alkydové pryskyřice, z celkového množství esterově vázaných karboxylových kyselin, obsahují 1 až 70 % hmot.

polymerních karboxylových kyselin o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 25 000 a 25 až 80 % hmot. acyklických monokarboxylových nasycených a/nebo nenasyčených kyselin se 6 až 24 uhlíkovými atomy. Případně ještě dále obsahují až 32 % hmot. monokarboxylových aromatických kyselin a/nebo polykarboxylových acyklických, alicyklických nebo aromatických kyselin se 7 až 12 uhlíkovými atomy.

Alkydové pryskyřice podle tohoto vynálezu mají ve srovnání se známými běžnými i modifikovanými alkydy některé přednosti. Tak především tvoří zcela homogenní a dlouhodobě skladovatelné produkty. Volbou různých druhů a množství výchozích karboxylových kyselin nebo jejich derivátů, zvláště pak polymerních karboxylových kyselin, se získají alkydové pryskyřice vhodné konzistence a dalších cenných vlastností. Velmi dobře se snášejí s jinými lakařskými pojivy, zvláště pak s pigmenty, plnivy a dalšími aditivy. Nátěrové filmy se vytvrzují zasycháním na vzduchu i vypalováním při relativně nízké teplotě. Vytvrzené nátěry jsou hladké, pružné, houževnaté, dobře odolné povětrnostním vlivům a mají též výbornou adhezi k nejrozličnějším podkladům.

Alkydové pryskyřice jsou reakční produkty polyalkoholů a karboxylových kyselin nebo substitučních a funkčních derivátů těchto komponent. Alkoholickou složku alkydové pryskyřice podle tohoto vynálezu tvoří acyklické vícemocné alkoholy, obsahující 2 až 6 hydroxylů. Zahrnují glykoly (ethylenglykol, propylenglykoly, butylenglykoly, neopentylglykol, diethylenglykol, dipropylenglykol, triethylenglykol a další polyalkylenglykoly), alicyklické dioly (1,2- a 1,4-cyklohexandiol, 1,4-bis(hydroxymethyl)cyklohexan), hydrogenované nebo alkylenoxidované bisfenoly (2,2-bis(4-hydroxycyklohexyl)propan, 2,2-bis(4-hydroxyethoxyfenyl)propan, 2,2-bis(4-hydroxypropoxyfenyl)propan), alkoholy trojmocné (glycerol, 1,1,1-trimethylolethan, 1,1,1-trimethylolpropan, 2,3,4-pentantriol, 1,2,3-trihydroxybutan, 1,2,6-hexantriol, tris(2-hydroxyethyl)izokyanurát), čtyřmocné až šestimocné (pentaerythritol, dipentaerythritol, arabitol, sorbitol, xylitol, mannitol). Uvedené polyalkoholy nebo jejich deriváty se používají jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Kyselinová složka alkydových pryskyřic podle tohoto vynálezu je zastoupena polymerními karboxylovými kyselinami a acyklickými monokarboxylovými kyselinami, popřípadě i monokar-

boxylovými aromatickými kyselinami a/nebo acyklickými, alicyklickými nebo aromatickými polykarboxylovými kyselinami, anebo jejich funkčními a substitučními deriváty.

Prvou složkou jsou polymerní karboxylové kyseliny na bázi homopolymerů a kopolymerů α, β -nenasycených karboxylových kyselin či jejich anhydridů nebo jimi modifikovaných nenasycených polymerů o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 25 000 α, β -nenasycené karboxylové kyseliny zahrnují kyselinu akrylovou, methakrylovou, maleinovou, fumarovou, citrakonovou, pyrocinchonovou, mesakonovou, itakonovou nebo jejich příslušné anhydridy, především pak maleinanhydrid a další acyklické nenasycené karboxylové kyseliny a jejich deriváty. Z homopolymerů α, β -nenasycených monokarboxylových kyselin přichází především v úvahu kyselina polyakrylová a polymethakrylová. Kopolymeru uvedených nenasycených karboxylových kyselin a jejich anhydridů obsahují acyklické, alicyklické a aromatické monoolefiny (ethylen, propylen, buteny, penteny, hexeny, hepteny, vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylacetát, cyklopenteny, cyklohexeny, inden, methylinden, kumaron, allylbenzen) a acyklické a alicyklické diolefiny (butadien, izopren, piperylen, dimethylbutadien, chloropren, pentadieny, hexadieny, cyklopentadien, dicyklopentadien, cyklohexadien). Ke kopolymeraci s nenasycenými kyselinami lze použít buď jednotlivé monomery s jednou nebo se dvěma dvojnými vazbami, a nebo jejich různé vzájemné směsi. Místo uvedených komonomerů lze ke kopolymeraci nebo k adici nenasycené kyselinové složky použít jejich kapalných oligomerů, kooligomerů nebo nízkomolekulárních homopolymerů a kopolymerů obsahujících nenasycené dvojně vazby. Podíl těchto polymerních karboxylových kyselin v alkydových pryskyřicích činí 1 až 70 % hmot., vztaženo na celkový obsah esterově vázaných karboxylových kyselin.

Druhou kyselinovou komponentu zahrnují acyklické monokarboxylové kyseliny především přírodních olejů vysychavých (lněného, dřevného, světlicového, řepkového, oiticikového, perillového, ricinenového, rybího), polovysychavých (sojového,

tallového, slunečnicového, bavlníkového) i nevysychavých (kokosového, ricinového, olivového, podzemnicového). Tyto kyseliny tvoří směsi nasycených a/nebo nenasyčených monokarboxylových acyklických kyselin obsahujících 6 až 24 uhlíkových atomů. Z nasycených kyselin je důležitá kyselina kapronová, kaprylová, kaprinová, laurová, myristová, palmitová, stearová, arašídová, behenová a lignocerová. Nenasycené kyseliny jsou zastoupeny kyselinou olejovou, linolovou, linolenovou, α - a β -eleostearovou, erukovou, ricinolejovou a 9,11-ricinenovou. Kromě těchto kyselin je možno použít i syntetické nasycené acyklické kyseliny se 7 až 20 uhlíkovými atomy (neokyseliny, Kochovy kyseliny), dále kyselinu 2-ethylhexanovou, pelargonovou a další. Při syntéze se vychází z těchto acyklických karboxylových kyselin jednotlivých, jejich vzájemných směsí, frakcionovaných kyselin nebo častěji z jejich funkčních derivátů, především pak z esterů s vícemocnými alkoholy (glyceridů). V alkydových pryskyřicích pak z celkově esterově vázaných karboxylových kyselin tvoří acyklické monokarboxylové kyseliny podíl 25 až 80 % hmot.

Třetí kyselinovou složku tvoří monokarboxylové aromatické a nebo polykarboxylové acyklické, alicyklické nebo aromatické kyseliny se 7 až 12 uhlíkovými atomy. Tyto kyseliny či jejich substituční a funkční deriváty však v alkydových pryskyřicích podle tohoto vynálezu také být nemusí. Monokarboxylové aromatické kyseliny jsou zastoupeny převážně kyselinou benzoovou, p-terc.butylbenzoovou a m- a p-hydroxybenzoovou, popřípadě pryskyřičnými kyselinami (abietovou a levopimarovou). Polykarboxylové kyseliny zahrnují kyseliny acyklické (adipovou, azelainovou, sebakovou, dodekandiovou, maleinovou, fumarovou, itakonovou, propantrikarboxylovou, butantetrakarboxylovou), alicyklické (tetrahydroftalovou, 3,6-endomethylentetrahydroftalovou, hexachlorendomethylentetrahydroftalovou, hexahydroftalovou, cyklopentantetrakarboxylovou) a především aromatické (ortho-ftalovou, izoftalovou, tereftalovou, tetrachlorftalovou, tetrabromftalovou, trimellitovou, pyromellito-

vou), a nebo příslušné anhydridy, estery a poloestery těchto kyselin. Používají se opět jednotlivě nebo ve vzájemných směsích. Jejich podíl z celkového množství v alkydových pryskyřicích esterově vázaných karboxylových kyselin může případně činit až 32 % hmot.

Výroba alkydových pryskyřic podle tohoto vynálezu obecně zahrnuje známé postupy jednostupňové a dvoustupňové, které probíhají přetržitě (šaržově) nebo nepřetržitě (kontinuálně). Při šaržovém způsobu se pryskyřice připravují v míchaném reaktoru opatřeném pláštěm pro ohřev a chlazení, podle potřeby též azeotropním nástavcem a zařízením pro měření viskozity nebo vodivosti. Při postupu kontinuálním reakční směs plynule prochází soustavou reaktorů uspořádaných v sérii či v kaskádě nebo trubkovým reaktorem. Při jednostupňovém způsobu se směs výchozích složek, tj. polyalkohol, polymerní karboxylová kyselina, acyklické monokarboxylové kyseliny a případně též monokarboxylová aromatická kyselina a/nebo polykarboxylová acyklická, alicyklická nebo aromatická kyselina či jejich deriváty, vnese do vyhřátého reaktoru za účinného míchání a podrobí přímé esterifikaci při teplotě 180 až 250 °C. Reakce probíhá bez katalyzátoru nebo v jeho přítomnosti, buď za přídavku malého množství azeotropního rozpouštědla, nebo v tavenině reakční směsi a v atmosféře inertního plynu. Při dvoustupňovém způsobu proběhne nejdříve alkoholýza výchozího přírodního oleje, tj. jeho katalyzovaná reakce s polyalkoholem při teplotě 230 až 260 °C. Vzniklé parciální estery, v případě glycerolýzy monoglyceridy, a přebytečný polyalkohol se při stejné teplotě esterifikují polymerní karboxylovou kyselinou, popřípadě i dalšími cyklickými karboxylovými kyselinami či jejich deriváty. Reakce probíhá opět buď v přítomnosti organického rozpouštědla, a nebo v tavenině v prostředí inertní atmosféry. V obou případech se sleduje průběh polyesterifikace stanovením čísla kyselosti. Rovněž se měří viskozita reakční směsi. Připravené alkydové pryskyřice či jejich roztoky v organických rozpouš-

tědlech, obvykle v xylenu nebo lakovém benzínu, se na konec filtrují.

Alkydové pryskyřice podle tohoto vynálezu se převážně zpracovávají jako pojiva nátěrových hmot. Vysychavé alkydy se vytvrzují oxidační polymerací přítomných nenasyčených acyklických karboxylových kyselin v přítomnosti sikativů zasycháním na vzduchu. Nevysychavé alkydy, v kombinaci zejména s aminopryskyřicemi, se vytvrzují vypalováním při teplotě 120 až 160 °C.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení.

Příklad 1

Alkydová pryskyřice, u níž celkový obsah esterově vázaných karboxylových kyselin tvoří 2,5 % hmot. kyseliny polymethakrylové o průměrné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n = 20\ 000$, 20 % hmot. kyseliny izoftalové, 3,5 % hmot. kyseliny benzoové a 74 % hmot. acyklické nenasyčené i nasycené kyseliny sojového oleje.

Tato alkydová pryskyřice se připraví tak, že 677 g sojového oleje a 121 g pentaerythritolu se podrobí za míchání v inertní atmosféře alkoholýze při 240 °C po dobu 150 minut a za katalýzy 0,105 g PbO. Po ochlazení na 100 °C se k alkoholyzátu přidá 21 g kyseliny polymethakrylové, dále 200 g kyseliny izoftalové a 32,5 g kyseliny benzoové. Provede se v přítomnosti xylenu azeotropická esterifikace při teplotě 230 °C až číslo kyselosti klesne na 10 mg KOH/g. Lak se připraví ředěním získaného alkydu lakovým benzínem na obsah sušiny 50 %. Olejová délka je 67 % a pryskyřice má viskozitu 550 mPa.s při 20 °C.

Příklad 2

Alkydová pryskyřice, u níž celkový obsah esterově vázaných karboxylových kyselin tvoří 24 % hmot. polymerní karboxylové

kyseliny připravené adicí 6,7 hmot. dílů kyseliny akrylové na 93,3 hmot. dílů kopolymeru obsahujícího 70 % hmot. styrenu a 30 % hmot. butadienu o molekulové hmotnosti 2 000, 6,5 % hmot. kyseliny ftalové a 69,4 % hmot. acyklické nenasycené i nasycené kyseliny sojového oleje.

Do baňky se předloží 607 g mastných kyselin sojového oleje, 134 g pentaerythritolu a přidá 202 g adutku kyseliny akrylové a kopolymeru styrenu s butadienem. Směs se během hodiny postupně v inertní atmosféře vyhřeje na 200 °C, pak se ochladí na 150 °C a přidá 69 g ftalanhydridu. Provede se azeotropická esterifikace při 230 °C do dosažení čísla kyselosti 10 mg KOH/g. Alkyd s olejovou délkou 60 % se rozpustí v lakovém benzinu na 50% roztok o viskozitě 400 mPa.s.

Příklad 3 až 5

Alkydové pryskyřice, u nichž obsah esterově vázaných karboxylových kyselin je uveden v tabulce 1.

ad) Příklad 3

Do baňky se předloží 533 g lněného oleje, 65 g pentaerythritolu, 0,159 g PbO jako katalyzátoru a provede se alkoholýza jako v příkladu 1. Po ochlazení na 100 °C se k alkoholyzátu přidá 467 g polymerní karboxylové kyseliny A. Provede se azeotropická esterifikace při 200 °C až číslo kyselosti poklesne pod 10 mg KOH/g. Produkt se ochladí a naředí směsí lakového benzinu a xylenu (4 : 1) na 50% roztok. Olejová délka alkydu je 53 % a viskozita 300 mPa.s při 20 °C.

ad) Příklad 4

V baňce se provede alkoholýza 527 g světlicového oleje a 81 g pentaerythritolu katalyzovaná 0,158 g PbO, a to za podmínek uvedených v příkladě 1. Po ochlazení na 150 °C se k alkoho-

lyzátu přidá 310 g polymerní karboxylové kyseliny B a provede se azeotropická esterifikace při 200 °C až číslo kyselosti poklesne pod 0,5 mg KOH/g. Pak se obsah baňky opět ochladí na 150 °C a přidá 99 g ftalanhydridu. Pokračuje se v azeotropické esterifikaci až číslo kyselosti poklesne pod 10 mg KOH/g. Ochlazený alkyd se zředí xylenem na 50% roztok. Olejová délka alkydu činí 52 % a viskozita 400 mPa.s při 20 °C.

ad) Příklad 5

V baňce se provede alkoholýza 244 g sojového oleje a 118 g pentaerythritolu za kazalýzy 0,089 g PbO a za podmínek jako v příkladě 1. Po ochlazení na 150 °C se k alkoholyzátu přidá 511 g polymerní karboxylové kyseliny B. Následuje azeotropická esterifikace při teplotě 200 °C, která se vede do čísla kyselosti 0,5 mg KOH/g. Po ochlazení na 150 °C se přidá 70 g kyseliny benzoové a 85 g ftalanhydridu. Azeotropická esterifikace pokračuje do čísla kyselosti 10 mg KOH/g. Získaný alkyd se zředí xylenem na 50% roztok. Má olejovou délku 24 % a viskozitu 250 mPa.s při 20 °C.

Tabulka 1

Obsah esterově vázaných karboxylových kyselin	%		
Příklad	3	4	5
Acyklické monokarboxylové kyseliny lněného oleje	55	-	-
Acyklické monokarboxylové kyseliny světlicového oleje	-	56	-
Acyklické monokarboxylové kyseliny sojového oleje	-	-	26
Polymerní karboxylové kyseliny A ^x)	45	-	-
Polymerní karboxylové kyseliny B ^{xx})	-	35	59
Kyselina ftalová	-	9	8
Kyselina benzoová	-	-	7

- x) A Připravena adicí 15 hmot. dílů maleinanhydridu na 85 hmot. dílů kopolymeru styrenu, indenu, butadienu, cyklopentadienu, dicyklopentadienu, pentenu a hexenu. Průměrná molekulová hmotnost $\bar{M}_n = 600$.
- xx) B Připravena adicí 8 hmot. dílů kyseliny fumarové na 92 hmot. dílů kopolymeru indenu, styrenu, butadienu, cyklopentadienu, dicyklopentadienu, pentenu a hexenu. Průměrná molekulová hmotnost $\bar{M}_n = 1\,600$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 384

Alkydové pryskyřice na bázi reakčních produktů acyklických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami a acyklických a/nebo cyklických karboxylových kyselin nebo substitučních a funkčních derivátů uvedených výchozích komponent, vyznačující se tím, že z celkového obsahu esterově vázaných karboxylových kyselin tvoří 1 až 70 % hmot. polymerní karboxylové kyseliny o průměrné molekulové hmotnosti 500 až 25 000 a 25 až 80 % hmot. acyklické monokarboxylové nasycené a/nebo nenasyčené kyseliny se 6 až 24 uhlíkovými atomy, případně až 32 % hmot. monokarboxylové aromatické kyseliny a/nebo polykarboxylové acyklické, alicyklické nebo aromatické kyseliny se 7 až 12 uhlíkovými atomy.