



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223605

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 3/72

[22] Přihlášeno 29 07 81
[21] (PV 5748-81)

[40] Zveřejněno 28 01 83

[45] Vydáno 15 03 86

[75]

Autor vynálezu

HÁJEK KAREL ing., KITZLER JAROSLAV ing., KRÁTKÝ BOHUMIL ing.,
LEŠEK FRANTIŠEK ing. CSc., KAŠPAR FRANTIŠEK ing. CSc., PARDUBICE,
VAŠÍČEK ZDENĚK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Uretanový polymer pro nátěrové hmoty

1

2

Vynález se týká uretanového polymeru pro nátěrové hmoty na bázi produktů reakce karboxylových kyselin nebo jejich derivátů s polyalkoholy a polyizokyanáty. Podstatou vynálezu je třístupňový způsob přípravy pojiva. V prvním stupni se podrobí reakci vícemocný alkohol s mastnými kyselinami řepkového oleje, obsahujícími nejvýše 10 hmot. % kyseliny erukové, a/nebo s jejich glyceridy nebo s jejich směsí s jinými vysychavými nebo polovysychavými oleji a/nebo mastnými kyselinami těchto olejů, ve druhém stupni se vzniklé hydroxyestery podrobí reakci s polyizokyanáty ve vymezeném poměru izokyanátových skupin a skupin s aktivním vodíkovým atomem a ve třetím stupni po poklesu obsahu izokyanátových skupin pod 1 % hmot. se reakce ukončí přidáním jednomocného alkoholu.

Vynález se týká uretanového polymeru používaného jako pojivo pro nátěrové hmoty.

Uretanová pojiva modifikovaná oleji byla prvně popsána v něm. patentu č. 738 354 a nezávisle i v patentu USA č. 2 358 475. Uretanové oleje jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech a snášelivě s hydrofobními pigmenty. V přítomnosti sikařivů zasychají oxypolymeračními reakcemi, nátěry jsou houževnaté, odolné povětrnostním vlivům, avšak se sklonem ke žloutnutí. To omezuje jejich použití především pro účely, u nichž je estetický vzhled nátěrů dominantní podmínkou.

Tento nedostatek významně řeší předložený vynález, jehož předmětem je uretanový polymer pro nátěrové hmoty na bázi produktů reakce karboxylových kyselin nebo jejich derivátů s polyalkoholy a polyizokyanáty. Podstata vynálezu spočívá ve třístupňovém postupu přípravy tohoto polymeru.

V prvním stupni se nechá zreagovat při teplotě 180 až 260 °C a případně v přítomnosti 0,001 až 0,5 % hmot. katalyzátorů ze skupiny oxidů, solí či organických sloučenin prvků 1. a 2. skupiny periodického systému, 80 až 270 hmot. dílů 2 až 6 mocného alifatického alkoholu se 400 až 700 hmot. díly alifatických karboxylových kyselin řepkového oleje obsahujícího do 10 % hmot. kyseliny erukové a/nebo s jejich glyceridy nebo s jejich směsí s vysychavými či polovysychavými oleji o jodovém čísle 98 až 185 g J₂/100 gramů a/nebo s karboxylovými kyselinami těchto olejů v molárním poměru 1 : 0,1 až 1 : 9.

Ve druhém stupni se vzniklé hydroxyestery podrobí při teplotě 40 až 150 °C reakci, s výhodou v přítomnosti organických rozpouštědel ze skupiny uhlovodíků, ketonů, etherů a esterů s parametrem rozpustnosti δ 14,04 až 22,50 J^{1/2} · cm^{-3/2} a případně v přítomnosti 0,002 až 0,5 % hmot organocínicích složenin, se 150 až 300 hmot. díly polyizokyanátů v poměru izokyanátových skupin ke skupinám s aktivním vodíkovým atomem 1 : 1 až 1 : 1,3.

V posledním stupni po poklesu obsahu izokyanátových skupin v reakční směsi pod 1 % hmot. se reakce ukončí přidávkou 20 až 100 hmot. dílů jednomocného alkoholu s počtem uhlíkových atomů 2 až 8. První i druhý stupeň přípravy je přitom možno katalyzovat jedním společným katalyzátorem ze skupiny organocínicích sloučenin použitým v množství 0,002 až 0,5 % hmot., vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi.

Uretanový polymer pro nátěrové hmoty připravený za uvedených podmínek je stabilní při skladování a je snadno a vysoce pigmentovatelný. Podle podílu olejové složky je dobře rozpustný v organických rozpouštědlech obvyklých v průmyslu nátěrových hmot. Po přidávku sikařivů tvoří stabilní laky. Nátěrové filmy zasychají bez vrášení a jsou pružné i světlé. Oproti zná-

mým typům uretanových olejových polymerů používaných jako pojiva pro nátěrové hmoty mají výrazně sníženou tendenci ke žloutnutí.

Základní výchozí složkou při výrobě uretanových polymerů podle tohoto vynálezu jsou mastné kyseliny řepkového oleje s podílem kyseliny erukové nepřesahujícím 10 % hmot., případně samotný nízkoerukový řepkový olej. Je možno je kombinovat i s dalšími oleji či mastnými kyselinami, zejména lněným, sójovým, světlícovým nebo dehydratovaným ricinovým.

Vícemocné alkoholy používané k přeesterifikaci olejů či k přímé esterifikaci mastných kyselin jsou alifatické alkoholy obsahující dvě až šest hydroxylových skupin. Mezi ně patří glykoly, například ethylenglykol, 1,2-propylenglykol, 1,4-butandiol, z vyšších alkoholů pak glycerol, trimethylolpropan, trimethylolmethan, 1,2,6-hexantriol, pentaerytritol, manitol, sorbitol, případně i polyalkylenglykoly o molekulové hmotnosti 300 až 3000. Používají se jednotlivě nebo ve vzájemných směsích.

Z polyizokyanátů jsou vhodné zejména diizokyanáty, jako hexamethylen-1,6-diizokyanát, toluen-2,4-diizokyanát, toluen-2,6-diizokyanát, z vyšších například adukt trimethylolpropanu s 3 moly toluen-2,4-diizokyanátu.

Jako katalyzátory se mohou použít buď kysličníky kovů 1. a 2. skupiny periodického systému prvků, například CaO, PbO, nebo soli těchto kovů, například PbO-soli, NaHCO₃, K₂CO₃ pod., nebo organocínicí sloučeniny, zejména maleinát, laurát a dibutylidilaurát cínu. Z jednomocných alkoholů používaných v posledním stupni přípravy jsou vhodné především n-butanol, izobutanol a 2-ethylethanol.

Následující příklady dokládají složení a způsob přípravy uretanových pojiv podle předloženého vynálezu.

Příklad 1

Do reakční nádoby se napustí 527 kg řepkového oleje s obsahem glyceridů kyseliny erukové pod 5 % hmot., 87 kg glycerolu a 0,6 kg di-n-butylcín-bis(mono-2-ethylhexylmaleinátu). Reakční směs se za míchání vyhřeje během 2 hodin na 240 °C a při této teplotě se nechá proběhnout přeesterifikace. Její průběh se sleduje například mísitelností reakční směsi s methanolem a reakce se ukončí při dosažení maximální mísitelnosti. Za popsaných podmínek je toto dosaženo za 1 až 1,5 hodiny od vyhřátí na 240 °C. Pak se směs ochladí na 50 °C a ze zásobníků se připustí 214 kg 2,4-toluendiizokyanátu a 530 kg lakového benzínu. Poměr izokyanátových a hydroxylových skupin na počátku reakce je 1 : 1,16.

Reakční směs se pak postupně vyhřeje na 95 °C, po poklesu obsahu izokyanátových skupin pod 0,5 % hmot. se přidá 15 kg n-butanolu a nechá se během další hodiny

reagovat při 98 °C. Získá se 60% roztok uretanového pojiva v lakovém benzínu. Produkt po přidavku 0,04 % hmot. Co (počítáno jako kov) ve formě 1% roztoku v lakovém benzínu zasychá do stadia A a za 2½ hodiny a do stadia B₁ za 24 hodiny (ČSN 67 3053). Je vhodným pojivem zejména pro laky na dřevo, základní antikoroziční nátěrové hmoty se suříkem či zinkovým prachem.

Příklad 2

Do reaktoru se předloží 200 kg mastných kyselin řepkového oleje s obsahem kyseliny erukové 5 až 7 % hmot., 250 kg mastných kyselin tallového oleje s podílem pryskyřičných kyselin pod 1 % hmot. a 108 kg trimethylolpropanu. Reakční směs se vyhřeje za přidavku 16 kg xylenu na 225 °C za postupného oddestilování vzniklé vody. Při poklesu čísla kyselosti pod 3 mg KOH/g se reakční směs ochladí na 80 °C, přidá se 0,7 kg dibutylcindilaurátu a během 1 hodiny se nadávkuje 140 kg polyizokyanátu, který je adiční sloučeninou 1 molu 2,4-toluendiizokyanátu s 3 moly trimethylolpropanu s obsahem izokyanátových skupin 17,5 % hmot. Poměr izokyanátových a hydroxylových skupin v reakční směsi je 1 : 1,20. Po nadávkování polyizokyanátu se reakční směs naředí 225 kg xylenu a 225 kg lakového benzínu a reakční teplota se udržuje při 105 °C až do poklesu obsahu izokyanátových skupin od 0,3 % hmot.

Přidá se 10 kg 2-ethylhexanolu a po další hodině reakce při 110 °C se příprava ukončí.

Získá se 60% roztok uretanového pojiva, který má po stejné sikativaci jako v příkladu 1 zasychání do stadia A za 90 minut (ČSN 67 3053).

Příklad 3

Do reaktoru se předloží 400 kg řepkového oleje s obsahem glyceridů kyseliny erukové pod 5 % hmot., 60 kg pentaerytritolu, 15 kg sorbitu a 52 kg glycerolu. Po přidavku 0,02 kilogramu PbO a 0,02 CaO se reakční směs za přívodu CO₂ vyhřeje během 2 hodin na teplotu 255 °C a nechá se proběhnout přeesterifikace. Její průběh se sleduje podle mísitelnosti s methanolem a přeesterifikace se ukončí při dosažení maximální mísitelnosti, čehož se dosáhne za 1,5 až 2 hodiny po vyhřátí na 255 °C. Reakční směs se ochladí na 220 °C a připustí se 40 kg mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje, vyhřeje se na 240 °C a při poklesu čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g se ochladí na 70 °C. Pak se ze zásobníku během 1 hodiny připustí 190 kg technické směsi 2,4- a 2,6-toluendiizokyanátu. Potom se připustí 494 kg xylenu a teplota se zvýší na 110 °C. Poměr izokyanátových a hydroxylových skupin na začátku reakce je 1 : 1,06. Po poklesu izokyanátových skupin pod 0,8 % hmot. se přidá 25 kg izobutanolu a po 1 hodině reakce se příprava dokončí.

Ureтанové pojivo má obdobné použití jako pojivo z příkladu 1, oproti němu má však rychlejší zasychání.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Ureтанový polymer pro nátěrové hmoty na bázi produktů reakce karboxylových kyselin nebo jejich derivátů s polyalkoholy a polyizokyanáty, připravitelný třístupňovým postupem, přičemž se v prvním stupni nechá zreagovat při teplotě 180 až 260 °C a případně v přítomnosti 0,001 až 0,5 % hmot. katalyzátorů ze skupiny oxidů, solí či organických sloučenin prvků 1. a 2. skupiny periodického systému, 80 až 270 hmot. dílů 2 až 6mocného alifatického alkoholu se 400 až 700 hmot. díly alifatických karboxylových kyselin řepkového oleje obsahujících do 10 % hmot. kyseliny erukové a/nebo s jejich glyceridy nebo s jejich směsí s vysychavými či polovysychavými oleji o jodovém čísle 98 až 185 g J₂/100 g a/nebo s karboxylovými kyselinami těchto olejů v molárním poměru 1 : 0,1 až 1 : 9, ve druhém stupni se vzniklé hydroxyestery podrobí při teplotě 40 až 150 °C reakci, s výhodou v přítomnosti

organických rozpouštědel ze skupiny uhlovodíků, ketonů, etherů a esterů s parametrem rozpustnosti δ 14,04 až 22,50 J^{1/2} · cm^{-3/2} a případně v přítomnosti 0,002 až 0,5 % hmot. organocínicích sloučenin, se 150 až 300 hmot. díly polyizokyanátů v poměru izokyanátových skupin ke skupinám s aktivním vodíkovým atomem 1 : 1 až 1 : 1,3, načež v posledním stupni po poklesu obsahu izokyanátových skupin v reakční směsi pod 1 % hmot. se reakce ukončí přidavkem 20 až 100 hmot. dílů jednomocného alkoholu s počtem uhlíkových atomů 2 až 8.

2. Ureтанový polymer pro nátěrové hmoty, připravitelný postupem podle bodu 1, přičemž se první i druhý stupeň přípravy katalyzuje jedním společným katalyzátorem ze skupiny organocínicích sloučenin použitým v množství 0,002 až 0,5 % hmot., vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi.