



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 028

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 12 80
(21) PV 9232-80

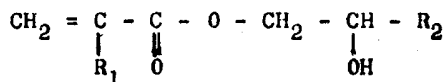
(51) Int. Cl.³ C 09 D 3/74

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 06 84

(75) Autor vynálezu KLÁTIL KAREL ing., DĚČÍN, MOC MILOŠ ing., JAROLÍMEK PŘEMYSL RNDr.CSc.,
FILIP OLDŘICH ing., HANZLÍK MIROSLAV dipl. tech., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy modifikované pryskyřice na bázi rostlinných olejů a vinylických monomerů

Vynález se týká způsobu přípravy modifikovaných pryskyřic na bázi rostlinných olejů a vinylických monomerů, používaných v průmyslu nátěrových hmot zasychajících na vzduchu. Jedná se o pryskyřice, vznikající reakcí maleinizovaných esterů mastných kyselin vysychavých rostlinných olejů a kopolymeru, obsahujícího hydroxylové skupiny, tvořeného esterem obecného vzorce



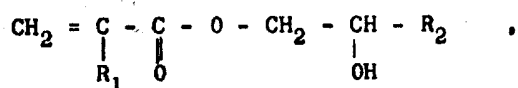
a monomerem ze skupiny vinylických aromatických uhlovodíků a/nebo vinylesterů alifatických karboxylových kyselin a/nebo alkylesterů α, β -nenasycených karboxylových kyselin

V lakařském průmyslu tvoří významnou část pojiva pro nátěrové hmoty zasychající na vzduchu. Vedle pojiv, u nichž tvorba nátěrového filmu probíhá fyzikálním mechanismem, tj. pouhým odpařením rozpouštědla, jako jsou např. roztoky nitrocelulózy, polystyrenu, dále různé disperzní systémy zvané latexy a pod., existují též pojiva, u kterých kromě fyzikálního odpařování rozpouštědla probíhají při tvorbě filmu polymerační reakce dvojných vazeb, vedoucí ke vzniku zesíťovaných polymerních látek. Základní surovinou pro tuto skupinu látek jsou ve většině případů mastné kyseliny vysychavých rostlinných olejů, z nichž se reakcí s polyolem a aromatickou dikyselinou tvoří tzv. alkydové pryskyřice, které mohou být dále modifikovány vhodnými reaktivními monomery jako jsou vinylické uhlovodíky, akrylové monomery, silikonové modifikátory a pod. V mnoha případech se však využívá samotná modifikovaná olejová surovina ve formě kopolymerovaných produktů, při využití podobných reaktivních látek, jako v případě modifikovaných alkydů. Produkty získané tímto postupem jsou většinou levnější než alkydové pryskyřice a přesto v mnoha aplikačních oblastech plně vyhovují požadavkům spotřebitelů. Podle stupně a způsobu modifikace zasychají tato pojiva buď jenom fyzikálně, nebo též oběma uvedenými mechanismy.

Dřívější způsoby přípravy pryskyřic na bázi rostlinných olejů a vinylických monomerů vycházely z kopolymerace dvojných vazeb vinylických monomerů a dvojných vazeb nenasyčených mastných kyselin, aby bylo dosaženo vzájemné snášenlivosti složek, protože vinylické homopolymery nebo kopolymery nejsou s mastnými kyselinami nebo jejich estery snášenlivé, nebo vzájemně rozpustné. Zmíněnou reakcí však dochází k takovému úbytku reaktivních dvojných vazeb nenasyčených kyselin, že je silně potlačen mechanismus oxidačně polymeračního vytvrzování při zasychání.

Ani způsob přípravy používající kopolymery s reaktivními skupinami, schopnými reakce s modifikovanou olejovou složkou, nevedou vždy k uspokojivým výsledkům, ať již z důvodu pomalého průběhu reakce nebo proto, že příliš vysoká teplota způsobuje kopolymeraci olejové a modifikační složky.

Nyní se zjistilo, že uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy modifikované pryskyřice, vyznačený tím, že se provede reakce 0,1 až 25 % hm. maleianhydridu s 99,9 až 75 % hm. triglyceridu a/nebo alkylesteru C_1-C_4 nenasyčených rostlinných mastných kyselin při 190 až 220 °C, načež se produkt této reakce nechá zreagovat v poměru 1 : 4 až 1 : 0,05 se směsí monomerů, sestávající z 0,1 až 50 % hm. esteru, obecného vzorce



kde $\text{R}_1 = -\text{H}, -\text{CH}_3$

$\text{R}_2 = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{Cl}$

a 50 až 99,1 % hm. monomeru, obsahujícího jednu vinylovou skupinu, vybraného ze skupiny látek, zahrnující vinylické aromatické uhlovodíky, vinylestery alifatických karboxylových kyselin ($C_2 - C_{18}$), alkylestery α, β -nenasyčených karboxylových kyselin (alkyl $C_1 - C_8$) nebo směsí těchto látek při teplotě 120 až 160 °C za přítomnosti iniciátoru polymerace v prostředí maleinovaných esterů nenasyčených rostlinných mastných kyselin.

Způsobem podle vynálezu je možno v širokém rozmezí determinovat výsledné vlastnosti

produktu. Průměrná molekulová hmotnost, a tím i viskozita připravených roztoků se dá ovlivňovat jednak stupněm maleinizace olejové složky, jednak složením a množstvím vinylického kopolymeru. Pojiva připravitelná podle vynálezu mají modifikační polymerační složku zabudovanou prostřednictvím esterových vazeb, čímž zůstávají zachovány reaktivní dvojné vazby nenasyčených mastných kyselin nezbytné pro oxidačně polymerační vytvrzování při zasychání na vzduchu. Kromě toho je docíleno dokonalé snášenlivosti jinak nemísitelných komponent.

Jako esterů maleinizovaných mastných kyselin vysychavých rostlinných olejů lze použít například produktů reakce maleinanhydridy s olejem sojovým, lněným, dehydratovaným ricinovým, slunečnicovým apod., dále s metyl, etyl, propyl a butylestery mastných kyselin těchto olejů, nebo též talových mastných kyselin. Z vinylických aromatických uhlovodíků lze použít zejména styrenu, vinyltoluenu a jejich halogenovaných derivátů. Kopolymerace se provede v přítomnosti iniciátorů polymerace, z nichž přicházejí v úvahu zejména organické peroxidy a hydroperoxidy jako například diacylperoxidy, dialkylperoxidy, monoalkylhydroperoxidy apod.

Pryskyřice připravitelné způsobem podle vynálezu lze použít jako pojiva pro přípravu rychleschnoucích nátěrových hmot, impregnačních a penetračních laků, pojiv pro zhotovování brusných materiálů a pro jiné účely.

Příklad 1.

K 80 hmot. dílům rafinovaného sojového oleje, podrobeného po dobu 80 minut reakci se 4 hmot. díly anhydridu kyseliny maleinové (při 200 °C), se při 140 °C během 4 hodin přikape směs 50 hmot. dílů styrenu, 12 hmot. dílů 2-hydroxypropylmetakrylátu, 5 hmot. dílů vinylacetátu a 2 hmot. díly diterciárního butylperoxidu. Teplota se udržuje ještě 2 hodiny, načež se připraví 60% roztok v xylenu. Viskozita tohoto roztoku je 202 mPa.s/25 °C a číslo kyselosti 15,4 mg KOH/g.

Příklad 2.

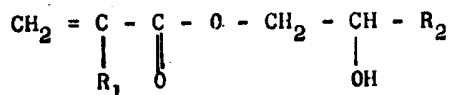
Ke 45 hmot. dílům lněného oleje a 10 hmot. dílům metylesteru mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje, podrobeného 1 hodinu při 200 °C reakci se 3 díly anhydridu kyseliny maleinové, se při teplotě 150 °C během 3 hodin přikape směs 70 hmot. dílů vinyltoluenu, 0,8 hmot. dílu 3-chlor-2-hydroxypropylakrylátu a 1,7 hmot. dílu kumenhydroperoxidu. Reakce se dokončí po 2 hodinách doreagování na téže teplotě, načež se připraví 60% roztok v xylenu. Viskozita tohoto roztoku je 2 120 mPa.s/25 °C a číslo kyselosti 20,4 mg KOH/g.

Příklad 3.

70 hmot. dílů metylesterů mastných kyselin talového oleje se nechá při 250 °C zreagovat se 6 hmot. díly anhydridu kyseliny maleinové. Ke vzniklému produktu se během 4 hodin přikape při teplotě 135 °C směs 20 hmot. dílů butylmetakrylátu, 10 hmot. dílů 2-hydroxyethylmetakrylátu a 1 hmot. díl dibenzoylperoxidu. Reakce se dokončí zahříváním 2 hodiny při téže teplotě. Produkt je rozpustný v xylenu a 60% roztok má viskozitu 164 mPa.s/25 °C a číslo kyselosti 38,2 mg KOH/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy modifikované pryskyřice na bázi rostlinných olejů a vinylických monomerů, vyznačený tím, že se provede reakce 0,1 až 25 % hm. maleinanhydridu s 99,9 až 75 % hm. triglyceridu a/nebo alkylesteru $C_1 - C_4$ nenasycených rostlinných mastných kyselin při 190 až 220 °C, načež se produkt této reakce nechá zreagovat v hmotnostním poměru 1 : 4 až 1 : 0,05 se směsí monomerů, sestávajících z 0,1 až 50 % hm. esteru obecného vzorce



kde R_1 je -H, -CH₃

R_2 je -H, -CH₃, -CH₂Cl

a 50 až 99,1 % hm. monomeru, obsahujícího 1 vinylovou skupinu, vybraného ze skupiny látek, zahrnující vinylické aromatické uhlovodíky, vinylestery alifatických karboxylových kyselin $C_2 - C_{18}$, alkylestery α, β -nenasycených karboxylových kyselin s alkylovou skupinou $C_1 - C_8$ nebo směsí těchto látek při teplotě 120 až 160 °C za přítomnosti iniciátoru polymerace v prostředí maleinizovaných esterů nenasycených rostlinných mastných kyselin.