



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 620

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 06 79
(21) PV 4308-79

(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.

VOGEL TOMÁŠ ing.

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Modifikovaná alkydová pryskyřice

1

Předmětem vynálezu je modifikovaná alkydová pryskyřice pro nátěrové hmoty schnoucí na vzduchu, se zvýšenou odolností vůči působení vody a alkálií.

Alkydové pryskyřice, modifikované vysychavými oleji nebo odpovídajícími mastnými kyselinami, jsou již dlouho známy a nalézají široké použití při výrobě na vzduchu schnoucích nátěrových hmot a barev. Jedním z velmi důležitých pojmů pro průmyslové nátěrové hmoty a základové nátěry, odolávající ztíženým povětrnostním podmínkám, je již dlouho známý typ glycerinfталové alkydové pryskyřice modifikované dřevným a lněným olejem, kalfunou a alkylfenolickým rezolem, popsán v BIOS 629. Tento typ alkydové pryskyřice je ve světě vyráběn řadou producentů pod obchodními názvy Beckosol 1, Vialkyd THP 52, Scadol 91, Synresat D 3475, Soalkyd 5015, Paralac N-18, Fenalkyd KLD a podobně. V současné době však již tento typ speciální alkydové pryskyřice plně nevyhovuje stále stoupajícím požadavkům na kvalitu, odolnost a ochranné vlastnosti nátěrových filmů, využívaných v průmyslovém prostředí s častými exhaláty, nebo v prostředí se zvýšenou vlhkostí. Často se požadují nejen dobré ochranné vlastnosti, ale také dobrá přetíratelnost jinými nátěrovými hmotami. V poslední době je situace obecně komplikována rostoucím nedostatkem některých surovin na světovém trhu, zejména dřevného oleje a p-tero. butylfenolu, což sebou nese obtíže při zajišťování uvedených surovin. Ukázalo se, že je nutné hledat cesty nejen ke zlepšení kvality vlastní speciální alkydové pryskyřice, ale také vyřešit i možnost náhra-

202 820

dy dřevného oleje a p-tero. butylfenolu lacinějšími a dostupnějšími surovinami.

Na základě rozsáhlých výzkumných prací jsme našli nový typ speciální alkydové pryskyřice, která si podržela dobré vlastnosti stávajícího typu a postrádá jeho nedostatky. Modifikovanou alkydovou pryskyřici se zvýšenou odolností vůči vodě a alkáliím podle vynálezu lze připravit reakcí 6,5 až 8,0 hmot. dílů kalafuny o číslu kyselosti 150 až 170 mg KOH/g, 4,2 až 4,7 hmot. dílů ftalanhydridu, 2,6 až 5,3 hmot. dílů fenolického rezolu, obsahujícího 10 až 20 % hmot. hydroxymethylových skupin a 19,0 až 21,0 hmot. dílů rovnovážné směsi parciálních esterů mastných kyselin lněného oleje s glycerinem a pentaerythritem, vznikající alkoholysou směsí lněného oleje s pentaerythritem v molárním poměru 0,77 až 0,80 : 1. Alkydová pryskyřice podle vynálezu má olejovou délku 40 až 60 % hmot., číslo kyselosti je menší než 15 mg KOH/g a konzistence 60 % roztoku v xylenu se pohybuje mezi 50 až 200 s/20 °C/Ford, 4 mm.

Alkydovou pryskyřici podle vynálezu lze připravit několika způsoby. Jeden z možných způsobů spočívá v tom, že alkoholysát lněného oleje a pentaerythritu se mísí s kalafunou a fenolickým rezolem, směs se nechá reagovat při vyhřívání na teplotu 200 až 205 °C, kdy se přidá navážka ftalanhydridu a při teplotě nejvýše 260 °C se nechá proběhnout polyesterifikace reakční směsí k dosažení čísla kyselosti pod 15 mg KOH/g a konzistence 50 až 200 s/20 °C/Ford, 4 mm (platí pro 60 % xylenový roztok). Alkydová pryskyřice podle vynálezu je velmi složitou směsí, tvořenou pentaerythritovými a glycerinovými estery a polyesterem mastných kyselin, ftalanhydridu, kyselin kalafuny a albertolových kyselin, vznikajících reakcí fenolického rezolu s kyselinami kalafuny, jakož i obdobnými adukty, vznikajícími reakcí fenolického rezolu s nasycenými mastnými kyselinami lněného oleje. Tuto složitou směs nelze dostatečně spolehlivě a objektivně stanovit a popsat pomocí dostupné analytické techniky a přístrojů. 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 a je obvyklými způsoby rafinován na kvalitu lakového oleje. Kalafuna se připravuje extrakcí borovicové drtě, dřevného odpadu a kořenů nebo oddestilováním terpenoidů z pryskyřičného borovicového balzámu. Kalafuna má číslo kyselosti 150 až 170 mg KOH/g, číslo zmydelnění 164 až 210 mg KOH/g, teplotu měknutí nejméně 50 °C a nezmydelnitelný podíl 3 až 12 %. Nejvýhodnější jsou typy označené jako WW a WG. Pentaerythrit má čistotu odpovídající požadavkům pro přípravu kvalitních alkydových pryskyřic, přičemž obsah popele je nejvýše 0,01 %, obsah di- a tri-pentaerythritu je nejvýše 2 %. Používaný fenolický rezol se připravuje známými způsoby kondenzací fenolu s formaldehydem při molárním poměru 0,588 až 0,833, obvykle za katalýzy alkalií nebo kysličníku zinečnatého ZnO. Fenolický rezol obsahuje 10 až 20 % hmot. skupin -CH₂OH a je tvořen složitou směsí fenolických mono-, di- a trialkoholů, etherů a vícejaderných produktů kondenzace.

Alkydová pryskyřice podle vynálezu má podstatně lepší odolnost vůči vodě a alkáliím než známý dosud vyráběný typ Fenalkyd KLD, a k její výrobě není nutno používat drahé a obtížně dostupné suroviny, jako je dřevný olej a p-tero. butylfenol.

Příklad 1

Do aparatury, sestávající ze skleněného kotlíku, vybaveného míchadlem, kontaktním teploměrem, přívodem inertního plynu, chladicím nástavcem a elektrickým odporovým otopem, bylo předloženo 1656 g lněného oleje o jodovém čísle 194,5 mg J_2/g , n_D^{25} 1,4804 a hustotě 0,9351 g/cm³. V atmosféře kysličníku uhličitého CO_2 byl olej vyhřát na teplotu 240 až 245 °C a bylo přidáno 344 g pentaerythritu, obsahujícího 1,15 % di- a tripentaerythritu a 1,0 g kysličníku olovnatého. Směs v molárním poměru reakčních složek 0,7895 byla udržována na uvedené teplotě a průběh alkoholýzy byl sledován měřením změn vodivosti reakční směsi nebo stanovováním rozpustnosti vzorku v ethanolu. Jakmile bylo dosaženo rozpustnosti 1 hmot. dílu reakční směsi ve 4 hmot. dílech ethanolu, byla považována alkoholýza za ukončenou a reakční směs byla ochlazena na 140 až 145 °C. Ke směsi bylo přidáno 760 g kalafuny o číslu kyselosti 165 mg KOH/g a 265 g fenolického rezolu, obsahujícího 19,9 % skupin -CH OH. Směs byla ponechána reagovat k dosažení homogenity během vytápění na teplotu 200 až 205 °C, rychlostí 2,5 °C/min. Po dosažení teploty 200 °C bylo přidáno 452 g ftalanhydridu, načež proběhla polyesterifikace azeotropickým způsobem v přítomnosti cca 2 hmot. % xylenu do teploty 260 °C. Jakmile číslo kyselosti reakční směsi kleslo pod 15 mg KOH, byl produkt naředěn xylenem na 60 % roztok. Číslo kyselosti vztažené na sušinu bylo 8,1 mg KOH/g a konzistence 72 s/20 °C/Ford, 4 mm.

Vzorek roztoku byl sikativován naftenáty kobaltu a olova tak, že v sušině bylo dosaženo 0,03 hmot. % kobaltu a 0,3 hmot. % olova. Po třech dnech byl připravený lak nanesen na sklo. Proschlý nátěr byl po 10 dnech vložen jednak do vodovodní vody, jednak do 5 % vodného roztoku uhličitanu sodného. Souběžně byly stejným způsobem připraveny nátěry z Fenalkydu KLD a podrobeny působení vody a roztoku uhličitanu. Po 48 hodinách byly nátěry z Fenalkydu puchýřkaté, značně změkklé a lehce se ve větších kusech odlupovaly. Nátěry z alkydové pryskyřice podle vynálezu byly bez zjevných změn.

Příklad 2

Do aparatury, popsané v příkladu 1, bylo předloženo 1700 g lněného oleje o jodovém čísle 198,3 mg J_2/g , n_D^{25} 1,4808 a hustotě 0,9354 g/cm³, dále 200 g pentaerythritu, obsahujícího 0,98 % di- a tripentaerythritu, 1,0 g kysličníku olovnatého PbO a 380 g kalafuny o číslu kyselosti 163,1 mg KOH/g. V atmosféře kysličníku uhličitého CO_2 byla směs vyhřátá na 235 až 240 °C a po 30 minutách ochlazena na 140 °C a přidáno 380 g kalafuny. Po dosažení homogenity směsi bylo vneseno 424 g fenolického rezolu, obsahujícího 13,1 hmot. % skupin -CH₂OH. Směs byla vyhřátá na 200 až 205 °C, rychlostí 2,3 °C/min., a po dosažení této teploty bylo přidáno 460 g ftalanhydridu, a esterifikováno do teploty 250 °C k dosažení čísla kyselosti pod 15 mg KOH/g. Produkt byl naředěn xylenem na 60 % roztok, který měl konzistenci 98 s/20 °C/Ford, 4 mm. Číslo kyselosti, vztaženo na sušinu, bylo 10,9 mg KOH/g.

202 620

Vzorek roztoku byl sikativován nafténáty kobaltu a olova stejným způsobem jak bylo popsáno v příkladu 1. Připravený lak byl po 3 dnech nanesen na očištěný a odmaštěný ocelový plech. Souběžně byl nanesen lak, připravený za stejných podmínek z Fenalkydu KLD. Proschlé nátěry na plechu byly po 10 dnech vloženy do vodovodní vody a 5 % roztoku uhličitanu sodného ve vodě. Po 48 hodinách byly nátěry z pryskyřice podle vynálezu bez pozorovatelné změny, kdežto nátěry z Fenalkydu byly silně podkorodované, změkklé a lehce se odlupovaly.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Modifikovaná alkydová pryskyřice pro vysychavé pojivo, se zvýšenou odolností vůči vodě a alkáliím, připravitelná reakcí

6,5 až 8,0 hmot. dílů kalafuny o číslu kyselosti 150 až 170 mg KOH/g,

4,2 až 4,7 hmot. dílů ftalanhydridu,

2,6 až 5,3 hmot. dílů fenolického rezolu, obsahujícího 10 až 20 % hmot. hydroxymethylových skupin, a

19,0 až 21,0 hmot. dílů rovnovážné směsi parciálních esterů mastných kyselin lněného oleje s glycerinem a pentaerythritem, vznikající alkoholýzou směsi lněného oleje s pentaerythritem v molárním poměru triglyceridu mastných kyselin k pentaerythritu 0,77 až 0,80 : 1.