



ÚŘAD PRO VYNALEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218244

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/16

(22) Přihlášeno 12 06 81
(21) (PV 4419-81)

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)

Autor vynálezu

KINCL JAROMÍR ing., HÁJEK KAREL ing., KITZLER JAROSLAV ing.,
PARDUBICE

(54) Estery epoxidových sloučenin

1

2

Estery epoxidových sloučenin. Připravují se postupnou esterifikací epoxidových sloučenin kyselinami nízkoerukového řepkového oleje nebo jejich směsí s mastnými kyselinami jiných polovysychavých nebo vysychavých olejů. Esterifikace probíhá v první fázi do teploty 150 až 180 °C za případné katalýzy 0,01 až 0,1 % hmot. solí nebo kyslíčků alkalických kovů nebo kovů žiravých zemin. Druhá fáze se vede při teplotě 200 až 260 °C v tavenině nebo v přítomnosti rozpouštědel typu alkylbenzenů s bodem varu 135 až 160 °C. Esterifikace se ukončí po poklesu čísla kyselosti produktu pod 10 mg KOH/g. V kterékoliv fázi esterifikace se produkt může podrobit při teplotě 140 až 250 °C vinylaci s karboxylovým kopolymerem o molekulové hmotnosti do 10 000.

Předložený vynález se týká esterů epoxidových sloučenin zasychajících na vzduchu nebo tvrditelných vypalováním na bázi produktu reakce epoxidů s mastnými kyselinami. Tyto estery jsou novou cennou surovinou pro výrobu nátěrových hmot.

Estery epoxidových sloučenin se vyrábějí esterifikací epoxidových sloučenin mastnými kyselinami získanými zmýdlením olejů (NSR pat. č. 852 300, USA pat. 2 456 408, V. Brit. pat. č. 675 165). Jejich vlastnosti jsou ovlivňovány jak typem epoxidové pryskyřice a mastných kyselin, tak i jejich množstvím, neboli „délkou“ esteru. Typ epoxidové pryskyřice ovlivňuje zejména chemickou odolnost a pružnost nátěru, viskozitu, rozpustnost a snášenlivost s jinými pojivy. Druh mastné kyseliny ovlivňuje především rychlost zasychání, zbarvení nátěru, stabilitu barevného odstínu, odolnost vůči vodě a povětrnostním vlivům. Například chemická odolnost klesá od vysychavých mastných kyselin k mastným kyselinám nevysychavých olejů. Tvrdost, tažnost, ořez se také mění v závislosti na stupni nenasyčenosti mastných kyselin.

Některé z výše uvedených nevýhod odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou estery epoxidových sloučenin zasychající na vzduchu nebo tvrditelné vypalováním na bázi produktů reakce epoxidů s mastnými kyselinami, popřípadě s vinylickými monomery a/nebo termoreaktivními pryskyřicemi. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že tyto estery jsou připravitelné postupnou esterifikací epoxidových sloučenin kyselinami nízkoerukového řepkového oleje s obsahem kyseliny erukové do 10 % hmot. nebo jiných směsí s mastnými kyselinami jiných polovysychavých nebo nevysychavých olejů, obsahujících 40 až 95 % hmot. kyselin nízkoerukového řepkového oleje.

Esterifikace se provádí tak, že v první fázi se vede reakce do teploty 150 až 180 °C za příkladné katalýzy 0,01 až 0,1 % hmot. solí nebo kyslíčků alkalických kovů nebo kovů žíravých zemin a druhý stupeň se vede při teplotě 200 až 260 °C v tavenině nebo v přítomnosti rozpouštědla typu alkylbenzenů s bodem varu 135 až 160 °C, přičemž esterifikace se ukončí po poklesu čísla kyselosti produktu pod 10 mg KOH/g. V kterékoliv fázi esterifikace se produkt podrobí při teplotě 140 až 250 °C vinylaci karboxylovým kopolymerem o molekulové hmotnosti do 10 000.

Vlastnosti esterů epoxidových sloučenin připravených podle tohoto vynálezu lze přibližně srovnat s epoxyestery ze lněného nebo sójového oleje. Při stejném rychlém zasychání a odolnosti proti působení vody je předčívá ve stálobarevnosti, takže jsou vhodné zejména pro přípravu bílých nátěrových hmot. Výhodných vlastností lze dosáhnout i s esterem modifikovaným vinylickými sloučeninami.

Epoxidové pryskyřice a sloučeniny použitelné pro výrobu podle tohoto vynálezu jsou nízkomolekulární i výšemolekulární látky mající v molekule alespoň jednu epoxidovou skupinu. Největší význam mají epoxidové pryskyřice vznikající reakcí 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propanu s epichlorhydridem. Druhou významnou skupinou jsou sloučeniny získané epoxidací nenasyčených sloučenin perkyselinami.

K esterifikaci uvedených sloučenin se použije kyselin nízkoerukového oleje s obsahem kyseliny erukové do 10 % hmot. Tento druh oleje se získá z druhu řepky vyšlechtěného pro potřebu potravinářského průmyslu. K částečné náhradě jsou potom vhodné zejména mastné kyseliny oleje sójového, lněného a světlivového.

K modifikaci jsou zvláště vhodné vinylické monomery, jako styren, vinyltoluen, estery kyseliny arylové nebo methakrylové, vinylacetát, přidávané jednotlivě nebo ve směsích. Z výšemolekulárních látek jsou k modifikaci zvláště vhodné karboxylové kopolymery uvedených monomerů a tvrditelné aminopryskyřice. Obsah modifikujících látek se obvykle pohybuje od 15 do 40 % hmot. Použité karboxylové kopolymery se častěji přidávají ve formě předem připravených roztoků nebo mohou vznikat během esterifikace z výše uvedených vinylických monomerů. Vinylací se zvyšuje rychlost zasychání, tvrdost, odolnost vůči vodě a povětrnostním vlivům.

Estery epoxidových sloučenin se podle tohoto vynálezu vyrábějí buď esterifikací v tavenině nebo rozpouštědlovým postupem při teplotách do 260 °C.

Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení, které však neomezují rozsah vynálezu.

Příklad 1

Do reakční baňky se předloží 600 g dia nové pryskyřice s esterovým ekvivalentem 199, 0,6 g oxidu vápenatého a 355 g mastných kyselin nízkoerukového řepkového oleje s obsahem kyseliny erukové pod 5 % hmot. Poměr ekvivalentů epoxidové pryskyřice k mastným kyselinám je 1:0,4. Obsah baňky se za přívodu inertního plynu — N₂ či CO₂ postupně vyhřeje na 245 °C a reakční voda, která se začíná uvolňovat při teplotě 200 až 210 °C se jímá v předloze. Příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g, čehož se dosáhne za 4 až 6 hodin. Po ochlazení na 140 °C se produkt naředí 920 g xylenu.

Lak připravený přidávkou sikativů, nejlépe 0,05 % Co (vztaženo na sušinu) ve formě naftenátu kobaltnatého, zasychá při tloušťce nátěru kolem 50 μm do stadia A za 0,5 hodiny a protvrdá za 8 až 20 hodin (ČSN 67 3053).

Příklad 2

Do reaktoru se vnese 900 g epoxidové pryskyřice dianového typu o esterovém ekvivalentu 192, 0,72 g uhličitanu sodného, 200 g mastných kyselin sójového oleje, 700 g mastných kyselin nízkoeerukového řepkového oleje s obsahem kyseliny erukové 5 až 7 % hmot. a 160 g kalafuny. Poměr ekvivalentní je 1 : 0,7 : 0,1.

Obsah se vyhřeje na 160 °C a po 1 hodinové prodlevě se přidá 40 g xylenu a teplota se postupně zvyšuje za azeotropického oddestilování vody až na 250 °C. Ukončí se při poklesu čísla kyselosti pod 10 mg KOH/g, tj. za 8 hodin od dosažení reakční teploty 250 °C.

Po ochlazení na 160 °C se naředí 1500 g lakového benzínu.

Nátěry na bázi tohoto pojiva se vyznačují vysokou odolností vůči povětrnostním vlivům.

Příklad 3

Do reaktoru se předloží 500 g epoxidové pryskyřice dianového typu s esterovým ekvivalentem 195, 290 g mastných kyselin nízkoeerukového řepkového oleje s obsahem kyseliny erukové pod 3 % hmot. a 145 g mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje. Vyhřeje se na 165 °C a udržuje se 2 hodiny, potom se přidá 30 g xylenu a reakční teplota se postupně vyhřeje až na 230 °C za stálého oddestilování reakční vody. Tato část přípravy se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g. Ochladí se na 140 °C a při této teplotě se postupně přidá směs 375 g styrenu, 625 g xylenu s přísadkou 10 g dibenzoylperoxidu. Kopolymerace se ukončí po 5 hodinách.

Lak, připravený přísadkou 0,03 % Co ve formě naftenátu kobaltnatého (počítáno jako kov na sušinu pryskyřice), zasychá proti prachu za 15 minut a protvrdne do 6 hodin.

Příklad 4

1000 g epoxysteru připraveného podle příkladu 1 se smíchá s 200 g 50% roztoku melaminformaldehydové pryskyřice. Tento lak se vytvrdí za 1 hodinu při 120 °C nebo za 25 minut při 150 °C. Vytvrzené nátěry se vyznačují vysokou tvrdostí, pružností a chemickou odolností.

Příklad 5

Do reaktoru se vnese 1800 g epoxidové pryskyřice dianového typu o esterovém ekvivalentu 192, 1 g hydrogenuhličitanu sodného, 900 g mastných kyselin nízkoeerukového řepkového oleje s obsahem kyseliny erukové 3 až 5 % hmot. a 800 g 50% xylenného roztoku kopolymeru styren-butylakrylát-kyselina methakrylová 60/38,5/1,5. Reakční směs se vyhřeje na 170 °C, kdy po postupném oddestilování xylenu se nechá proběhnout první fáze reakce. Teplota se zvýší na 240 °C a příprava se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 20 mg KOH/g. Produkt se ochladí na 130 °C a naředí se na 50% roztok směsi xylenu a butanolu 85/15 hmot. dílů.

Lak, který se připraví smícháním s melaminformaldehydovou pryskyřicí etherifikovanou butanolem [epoxyester : melaminformaldehydová pryskyřice 75 : 25 hmot. dílů sušiny] poskytuje při vypálení 130 °C po 20 minutách hladké, tvrdé a pružné nátěry.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Estery epoxidových sloučenin zasychající na vzduchu nebo tvrditelné vypalováním na bázi produktů reakce epoxidů s mastnými kyselinami, popřípadě s vinylickými monomery a/nebo termoreaktivními pryskyřicemi, připravené postupnou esterifikací epoxidových sloučenin kyselinami nízkoeerukového řepkového oleje s obsahem kyseliny erukové do 10 % hmot. nebo jejich směsí s mastnými kyselinami jiných polovysychavých nebo nevysychavých olejů, obsahující 40 až 95 % hmot. kyselin nízkoeerukového řepkového oleje, prováděnou tak, že v první fázi se esterifikace vede do teploty

150 až 180 °C za případné katalýzy 0,01 až 0,1 % hmot. solí nebo kyslíčků alkalických kovů nebo kovů žíravých zemin a druhá fáze esterifikace se vede při teplotě 200 až 260 °C v tavenině nebo v přítomnosti rozpouštědel typu alkylbenzenů s bodem varu 135 až 160 °C, přičemž esterifikace se ukončí po poklesu čísla kyselosti produktu pod 10 mg KOH/g.

2. Estery epoxidových sloučenin podle bodu 1, připravené tak, že v kterékoli fázi esterifikace se produkt podrobí při teplotě 140 až 250 °C vinylaci s karboxylovým kopolymerem o molekulové hmotnosti do 10 000.