



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230 799

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 03 83
(21) PV 1642-83

(51) Int. Cl.³ C 09 D 7/12

(40) Zveřejněno 13 01 84
(45) Vydáno 01 04 86

(75)

Autor vynálezu

MLEZIVA JOSEF prof. ing. dr. DrSc., PARDUBICE,
ABSOLON OTTO RNDr., PRAHA

(54) Nezmýdelnitelná změkčovadla pro chemicky odolné nátěrové hmoty

Vynález se týká oboru nátěrových hmot a řeší náhradu karcinogenního chlorovaného difenylu. Podstatou vynálezu je způsob měkčení nezmýdelnitelných polymerních pojiv nátěrových hmot se zvýšenou odolností proti vodě, kyselinám a zásadám s použitím nízkomolekulárních kondenzačních produktů cykloalifatických ketonů a/nebo alkoholů, obsahujících dva až tři cykly v molekule. Pro měkčení se použije 1 až 100 % hmot. vztaženo na polymerní pojivo. Zvláště výhodné je použití destilačních zbytků z dehydrogenace cyklohexanolu nebo methylcyklohexanolů, z katalytické hydrogenace fenolů a z rafinace cyklohexanonu získaného oxidací cyklohexanu.

Vynálezu může být použito při výrobě nátěrových hmot se zvýšenou odolností vodě, kyselinám a zásadám.

Předmětem vynálezu jsou nezmýdelnitelná změkčovadla pro chemicky odolné nátěrové hmoty, vhodná pro změkčování makromolekulárních lakařských pojiv.

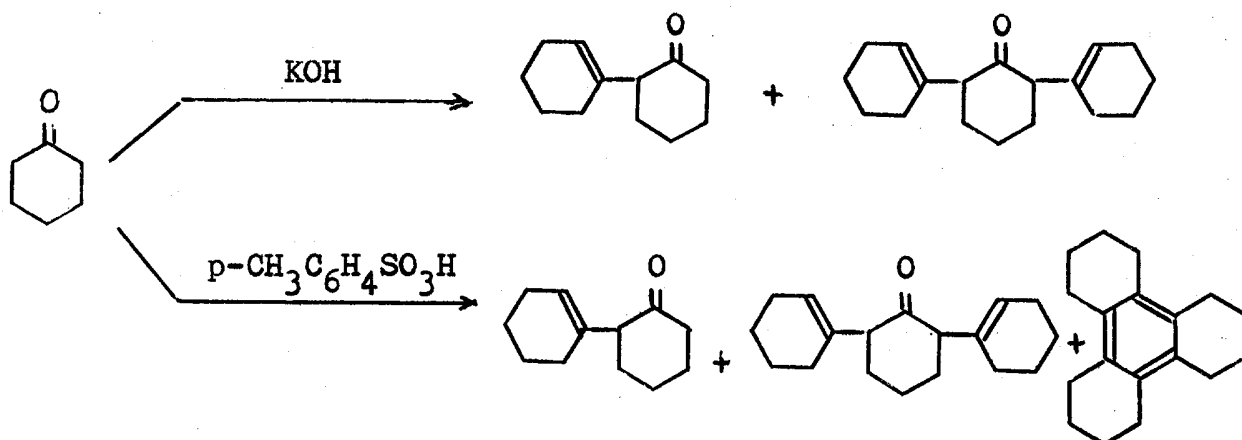
V současné době se pro změkčování nátěrových hmot, které mají delší dobu odolávat účinku různých kyselých nebo alkalických chemikálií v podobě par nebo kapalin, používají nezmýdelnitelná změkčovadla jako chlorované polyfenyly, např. chlorovaný difenyl a trifenyl, chlorované parafiny, dimethylthianthren, polyvinylmethylether, difenoxyethylformal, případně i triarylfosfáty. Nově bylo zjištěno, že chlorované polyfenyly jsou karcinogenní a jejich používání bylo proto zakázáno. Zmýdelnitelná změkčovadla nelze použít pro ty případy, kdy jsou kladeny vysoké požadavky na odolnost vodě, alkáliím a kyselinám.

Zjistilo se, že jako nezmýdelnitelná změkčovadla pro chemicky odolné nátěrové hmoty lze s výhodou použít nízkomolekulární kondenzační produkty cykloalifatických ketonů a/nebo alkoholů, obsahující dva až tři cykly v molekule.

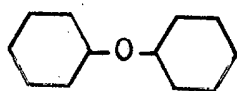
Výhoda těchto sloučenin proti známému stavu spočívá v tom, že jsou dobře mísitelné s makromolekulárními pojivy používanými pro nátěrové hmoty se zvýšenou chemickou odolností jako je chlorkaučuk, cyklokaučuk, polystyren, kopolymery vinylchloridu s vinylacetátem nebo vinylisobutyletherem, chlorovaný polyvinylchlorid, polyvinylchlorid aj. Tyto kondenzační produkty cykloalifatických ketonů a/nebo alkoholů jsou za normální teploty málo těkavé, fyziologicky nezávadné, kyselými i alkalickými činidly nehydrolýzovatelné.

Jako vhodné nízkomolekulární kondenzační produkty cykloalifatických ketonů a alkoholů lze použít např. produkty získané kysele nebo alkalicky katalyzovanou kondenzací cyklohexanonu a jeho methylderivátů. Cyklohexanon a substituované cyklohexanony

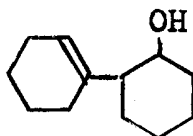
podléhají hladce aldolové kondenzaci v alkalickém i kyselém prostředí (Preparativní reakce v organické chemii. Svazek V., Nakladatelství ČSAV, Praha 1960, s. 233):



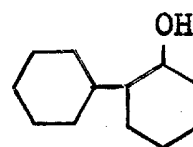
Při katalytické hydrogenaci fenolů a katalytické dehydrogenaci cyklohexanolu a jeho methylderivátů vznikají vedlejší dvoujaderné produkty typu dicyklohexyletheru (I), o-cyklohexenylcyklohexanolu (II), o-cyklohexylcyklohexanolu (III) a trojjaderné sloučeniny typu o,o'-dicyklohexylcyklohexanonu (IV) a o,o'-dicyklohexylcyklohexanolu (V):



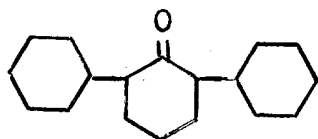
I



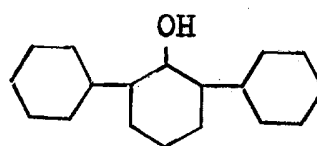
II



III



IV



V

Obdobné produkty vznikají také při rektifikaci cyklohexanonu získaného katalytickou oxidací cyklohexanu.

Tyto dvou- a trojjaderné sloučeniny lze použít izolované nebo ve směsích, tak jak vznikají při uvedených reakcích. S výhodou lze použít destilační zbytky odpadající při průmyslové katalytické dehydrogenaci cyklohexanolu nebo methylcyklohexanolů, při katalytické hydrogenaci fenolů nebo při rektifikaci cyklohexanonu z katalytické oxidace cyklohexanu. Pro řadu použití nevádí ani znečištění fenolickými sloučeninami a uhlovodíky.

Použít lze také obdobné produkty vznikající při kondenzaci cyklopentanonu, cykloheptanonu a cyklooktanonu.

Jako pojiva lze s výhodou použít polymery odolávající kyselé i alkalické hydrolýze, např. chlorkaučuk, cyklokaučuk, polystyren a kopolymery styrenu, polyvinylchlorid a jeho kopolymery a terpolymery s vinylacetátem, dibutylmaleinátem, monobutylmaleinátem, akryláty, vinylisobutyletherem, chlorovaný polyvinylchlorid aj.

Nátěrové hmoty ve smyslu tohoto vynálezu mohou být s obsahem rozpouštědel, nebo bezrozpouštědlové. Změkčovadla podle vynálezu je také možno kombinovat se známými změkčovadly. Změkčovadla podle vynálezu lze použít i pro tlustovrstvé nátěry typu plastisolů, zejména s polyvinylchloridem, nebo organosolů, obsahujících jen nízké množství rozpouštědel. Pro jejich aplikaci v nátěrových hmotách se zvýšenou chemickou odolností platí obvyklé formulační zásady jako při použití běžně známých změkčovadel.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nikterak neomezuje.

Příklad 1

Chlorkaučukový lak byl připraven z následujících složek:

chlorkaučuk (obsah chloru 67,1%)	24 % hmot.
změkčovadlo	17 "
xylen	32 "
aromatol (směs výševroucích arom. uhlovodíků)	15 "
terpentýn	4 "
cyklohexanonová pryskyřice b.t. 85 °C	8 "

Jako změkčovadlo byl použit chlorovaný difenyl nebo směs cyklohexenylcyklohexanonu a dicyklohexyletheru 1:1 mol. (označená zkratkou CC-DCE).

Vlastnosti lakových filmů:

změkčovadlo	chlor. difenyl	CC-DCE
pnutí na křídovém papíru	1	1
tvrdost kyvadlem ČSN 67 3076	19 %	19 %
odolnost hloubení ČSN 67 3081	7 mm	7 mm
zasychání ČSN 67 3053		
do stadia A	35 min.	35 min.
do stadia B 3	24 h	24 h
chemická odolnost (kloboučková metoda)	vyhovuje	vyhovuje

Příklad 2

Polymerátová základní barva na bázi kopolymeru vinylchlorid-vinylacetát (87/13) byla připravena z následujících složek: kopolymer vinylchlorid-vinylacetát

K-hodnota 77	15 % hmot.
změkčovaadlo	5 "
ethylmethyleketon	20 "
aceton	15 "
xylén	30 "
titanová běloba rutilová	7,5 "
klouzek	7,4 "
železitá čern	0,1 "

Jako změkčovaadlo byl použit chlorovaný difenyl nebo zbytek z kotlové destilace cyklohexanonu připraveného katalytickou dehydrogenací cyklohexanolu (obsahující dicyklohexylether, cyklohexenylcyklohexanon, hydrokumen a tricyklické látky; viskozita 15 Pa.s při 20 °C), označený zkratkou ZB.

Vlastnosti nátěrových filmů:

změkčovaadlo	chlor. difenyl	ZB
pnutí na křídovém papíru	1	1
odolnost hloubení ČSN 67 3081	9 mm	9 mm
tvrdost kyvadlem ČSN 67 3076	22 %	27 %
zasychání ČSN 67 3053		
do stadia A	25 min.	20 min.
do stadia B 5	2 h	2 h
přilnavost mřížkovým řezem	2	1

Příklad 3

Polystyrenový lak byl připraven z následujících složek: polystyren, K-hodnota 82

změkčovaadlo	22 % hmot.
xylén	11 "
	67 "

Jako změkčovaadlo byl použit chlorovaný difenyl nebo reakční směs získaná kondenzací cyklohexanonu za přídavku 3% kyseliny p-toluensulfonové při azeotropickém oddělování vody a následném oddestilování nezreagovaného cyklohexanonu (viskozita 24 mPa.s při 20 °C n_D^{20} 1,5154), označená CT.

Vlastnosti lakových filmů jsou uvedeny na následující straně.

změkčovací	chlor. difenyl	CT
pnutí na křídovém papíru	1	1
odolnost hloubení ČSN 67 3081	7 mm	7 mm
tvrdost kyvadlem ČSN 67 3076	24 %	30 %
zasychání ČSN 67 3053		
do stadia A	45 min.	30 min.
do stadia B 1	3 h	2,5 h
chemická odolnost (kloboučková metoda)	vyhovuje	vyhovuje

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

230 799

1. Nezmydelnitelná změkčovadla pro chemicky odolné nátěrové hmoty, vyznačená tím, že jsou tvořena nízkomolekulárními kondenzačními produkty cykloalifatických ketonů a/nebo alkoholů, obsahujícími dva až tři cykly v molekule.
2. Nezmydelnitelná změkčovadla podle bodu 1, vyznačená tím, že jsou tvořena produkty beztlakové kondenzace cyklohexanonu nebo methylcyklohexanonů za přítomnosti acidobázických katalyzátorů.
3. Nezmydelnitelná změkčovadla podle bodu 1, vyznačená tím, že jsou tvořena destilačními zbytky z katalytické dehydrogenace cyklohexanolu nebo methylcyklohexanolů, katalytické hydrogenace fenolů nebo rektifikace cyklohexanonu získávaného katalytickou oxidací cyklohexanu.