



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

222882
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 03 C 25/02

[22] Prihlášené 22 10 81
[21] (PV 7725-81)

[40] Zverejnené 30 11 82

[45] Vydané 15 03 86

[75]
Autor vynálezu

FORRÓ JURAJ, FLOROVICH STANISLAV ing., VALENT VOJTECH ing.,
TRNAVA, JÁNOŠÍK MARIÁN, SMOLENICE

[54] Vodou riediteľná alkydová kompozícia

1

2

Vynález popisuje kompozíciu, vhodnú k úprave sklenených vlákien, používaných ako výstuž pri výrobe sklolaminátov. Táto sa skladá z 25 až 85 % hmotnostných alkydovej živice na báze glycerolu, ftalanhydridu a ricínového oleja o číslе kyslosti 15 až 35 miligramov KOH/g, 5 až 35 % oxyetylovanych masných amínov C_{12} až C_{18} s 5 až 22 mólmí etylénoxidu a 15 až 65 % polyetylén-glykolov o priemernej molekulovej hmotnosti 100 až 6000. Kompozícia sa môže ďalej plastifikovať esterami kyseliny ftalovej, prípadne stabilizovať neiónovými tenzidmi a jej viskozitu možno podľa potreby regulovať organickými vo vode rozpustnými rozpúšťadlami.

Vynález sa týka vodou riediteľnej alkydovej kompozície, zvlášť vhodnej k úprave sklenených vlákien.

S neustálym rastom výroby skleneným vláknom vystužených plastov a s vývojom technológií výroby sklolaminátov je úzko spätý aj vývoj povrchových úprav vlákien. Použitím rôznych úprav možno vplývať nielen na technológiu spracovania vlákien, ale aj na mechanické, elektrické a optické vlastnosti sklolaminátu.

Pri výrobe polyesterových sklolaminátov hrá veľkú úlohu rozpustnosť povrchovej úpravy sklenených vlákien v laminačnej živici, presnejšie v jej monomérom rozpúšťadle. Vplýva nielen na rýchlosť a kvalitu prelaminovania sklenenej výstuže, ale aj na transparentiu sklolaminátu.

Primyselne je najpoužívanejší spôsob aplikovať kompozície k povrchovej úprave sklenených vlákien z vodných systémov, hlavne z dôvodu, že použitie organických rozpúšťadiel je obmedzené, či už pre ich toxicitu, horľavosť a v neposlednom rade aj z ekonomických príčin.

Z týchto dôvodov našli široké uplatnenie polyvinylacetátové disperzie, ktorých emulzná polymerizácia sa uskutočňuje v prítomnosti špecifických emulgátorov či ochranných kolidov (Čs. aut. osv. č. 162 472, 189 240 a 197 045), aby sklenené vlákna mohli byť použité k výrobe transparentných laminátov (Čs. aut. osv. č. 160 598 a 173 131).

Zlepšenie voči použitiu polyvinylacetátových disperzií je možné doceliť aplikáciou ako filmotvorných látok do lubrikačných kompozícií rôznych nenasýtených polyesterových živíc (Čs. pat. č. 109 169, Čs. aut. osv. č. 176 378, NSR pat. č. 24 29 922 a 25 57 073, USA pat. č. 3 715 233 a 4 067 835). Najrozšírenejšie použitie majú nenasýtené polyester na báze cyklohexandiolu, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanu a jeho alkylenoxidových derivátov.

Toxicita týchto druhov živíc, hlavne v styku s pokožkou je známa a práve styku pokožky pri manipulácii s lubrikáciami, pojdami a pod. je sa ťažko vyvarovať. Krátky styk s pokožkou zvyčajne nie je škodlivý, no pri ďalšom a častejšom pôsobení dochádza u citlivých osôb k vzniku akútnych ekzémov na miestach priameho pôsobenia.

Tieto kontaktné dermatózy často spôsobujú alergickú precitlivosť osôb, čo spôsobuje, že pracovníci musia byť preradení na iné pracovisko, alebo nesmú prechádzať do priameho styku so zložkami, ktoré u nich spôsobili vznik ekzémov.

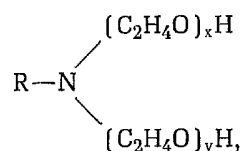
Podobné problémy ako pri aplikácii týchto druhov nenasýtených polyesterových živíc vznikajú pri použití emulzií na báze epoxidových živíc, či už samotných, alebo v zmesi s vysychavými olejmi masných kyselín (USA pat. č. 3 168 488).

V prípade aplikácií emulzií či koloidných roztokov na báze polyesterov tieto musia

spĺňať viaceré podmienky, aby mohli byť použité k formulácii lubrikačných kompozícií. Musia byť stabilné v rozmedzí pH 3 až 5, málo citlivé voči elektrolytom a nesmú negatívne pôsobiť na transparentiu laminátu. Predovšetkým z týchto príčin nie je možné použiť polyesterové kompozície pripravené neutralizáciou, či už čpavkom, trietylamínom a pod. (Mleziva J. a kol. Polyester, jejích výroba a spracovanie, SNTL Praha 2 vyd. 1978, str. 302 a Čs. aut. osv. č. 167 033).

Uvedené problémy sa v podstatnej miere odstránia pri použití vodou riediteľnej kompozície podľa vynálezu.

Vynález popisuje vodou riediteľnú alkydovú kompozíciu, zvlášť vhodnú k úprave sklenených vlákien, ktorej podstata spočíva v tom, že je zložená zo zmesi 25 až 85 % hmotnosti alkydovej živice, pripravenej reakciou glycerolu, ftalanhydridu a ricínového oleja s obsahom 40 až 50 % hmotnosti oleja o čísle kyslosti 15 až 35 mg KOH/g, 5 až 35 % hmotnosti oxyetylovaných masných amínov obecného vzorca



kde R je alkylový, alebo alkenylový radikál s 12 až 18 atómami uhlíka, $x + y$ je 5 až 22, a 15 až 65 % hmotnosti polyetylén-glykolu o priemernej molekulovej hmotnosti 100 až 6000.

Podľa potreby z pohľadu textilného spracovania sklenených vlákien je možné kompozíciu plastifikovať buď vhodným výberom polyetylén-glykolu či ich zmesi, alebo plastifikátorom na báze diesterov kyseliny ftalovej s 1 až 10 atómami uhlíka v alkyle tak, že obsahuje 0,5 až 25 % hmotnosti diesteru. Zvlášť výhodné je ich použitie v prípade, keď kompozície sa pri aplikácii automaticky dávajú a vážia, pretože kompozície s vyššími polyetylén-glykolmi sú pastovité až tuhé hmoty. V tomto prípade, podľa požadovanej životnosti emulzie je možné emulzie ďalej stabilizovať prídavkom 5 až 25 % hmotnosti známych neiónových tenzidov. Sú to hlavne alkylpolyglykolétery, alkylfenylpolyglykolétery, acylpolyglykolétery, kopolymery na báze etylén-oxidu a propylén-oxidu, sorbitolové estery a ich polyoxyetylované deriváty.

Hydrotropný účinok kompozície podľa vynálezu je tak veľký, že pridaním nižších koncentrácií diesterov kyseliny ftalovej nevznikne s vodou emulzia, ako by sa dalo očakávať, ale vznikne opticky číra homogénna zmes.

V prípade, že je potrebné regulovať viskozitu kompozície kvôli manipulácii je to možné uskutočňovať prídavkom 2 až 25 %

hmotnosti organických vo vode rozpustných rozpúšťadiel. K tomuto účelu je možné použiť acetón, dioxan, alifatické alkoholy ako metylalkohol, etylalkohol, n-propylalkohol, izopropylalkohol, n-butylalkohol, éteralkoholy ako etylénglykolmonometyléter a pod.

Použitie oxyetylované masné amíny sú známe a bežne komerčne dostupné. Pripravujú sa oxyetoxyláciou masných amínov ako kokosamín, cetylamin, oleylamin, stearylamin, spermový amín a pod. etylénoxidom v molárnom pomere 1 : 5 až 22.

Zistili sme, že kompozície podľa vynálezu majú taký solubilizačno-hydrotrópny účinok, že je možné pripraviť nielen emulzie riediteľné vodou, ale poskytujúce až číre, homogénne zmesi, ktoré na rozdiel od známych kompozícií sú stabilné aj v kyslom prostredí. Táto vlastnosť týchto kompozícií umožňuje ich aplikáciu k príprave lubrikačných kompozícií na úpravu sklenených vlákien.

Vynález je ďalej objasnený formou príkladov, v ktorých zloženie je uvádzané v hmotnostnej koncentrácii. K príprave kompozícií boli použité alkydové živice pripravené preesterifikáciou azeotropickým postupom v dusíkovej atmosfére.

Alkyd A

Do reakčného kotla sa predložilo 180 dielov ricínového oleja, 85 dielov glycerolu, 160 dielov ftalanhydridu a 10 dielov xylé-

nu. Násada sa udržiavala pri teplote 220 °C do dosiahnutia čísla kyslosti 30 mg KOH/g a konzistencie 300/4 s/mm, 20 °C 50 % roztoku v xyléne. Po dosiahnutí týchto hodnôt sa xylén oddestiloval.

Alkyd B

Do reakčného kotla sa predložilo 180 dielov ricínového oleja, 100 dielov glycerolu, 160 dielov ftalanhydridu a 10 dielov xylénu. Násada sa udržiavala pri teplote 265 °C do dosiahnutia čísla kyslosti 18 mg KOH/g a konzistencie 60 % roztoku živice v xyléne 400/4 s/mm, 20 °C. Po dosiahnutí týchto hodnôt sa xylén oddestiloval.

Alkyd C

Do reakčného kotla sa predložilo 200 dielov ricínového oleja, 100 dielov glycerolu, 150 dielov ftalanhydridu a 10 dielov xylénu. Násada sa udržiavala pri teplote 270 °C do dosiahnutia čísla kyslosti 27 mg KOH/g a konzistencie 450/4 s/mm, 20 °C, 55 % roztoku živice v xyléne. Po dosiahnutí týchto hodnôt sa xylén oddestiloval.

Príklad 1

Alkydová živica C sa zhomogenizovala pri teplote 60 °C s dietylénglykolom. Zloženie a vlastnosti kompozícií sú uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I

Alkyd C (%)	80	70	60	50
dietylénglykol (%)	20	30	40	50
Konzistencia 25 °C (s/mm)	2431/4	893/4	405/4	oddeľuje sa

K 100 g 50 % alkydovej kompozície sa pridalo 30 g oxyetylovaných masných amínov o zložení:

D — oxyetylovaný oktadecylamin s 20 molmi etylénoxidu

E — oxyetylovaný cetylamin zo 7 molmi etylénoxidu

F — oxyetylovaná zmes masných amínov s C_{12} až C_{18} o priemernej molekulovej hmotnosti 220 s 22 molmi etylénoxidu

Vlastnosti týchto kompozícií sú uvedené v tabuľke II.

Tabuľka II

masný amín	farba (mg I_2)	vlastnosti kompozície
D	40	neoddeľuje sa
E	70	neoddeľuje sa
F	70	neoddeľuje sa

Príklad 2

Alkydová živica C sa zhomogenizovala pri

teplote 60 °C s oxyetylovaným masným amínom D a dietylénglykolom. Zloženie kompozícií je uvedené v tabuľke III.

Tabuľka III

kompozícia č.	1	2	3	4
alkyd C (%)	53,6	52,2	50,8	49,6
mastný amín D (%)	10,7	13,0	15,3	17,4
dietylén glykol (%)	35,7	34,8	33,9	33,0

Zmiešaním s vodou o teplote 15 °C pod rýchlobežným miešadlom sa z jednotlivých živičných kompozícií pripravili vodné kom-

pozície obsahujúce 20 % alkydovej živice, ktorých vlastnosti sú uvedené v tabuľke IV.

Tabuľka IV

kompozícia č.	vlastnosti vodnej kompozície
1	hrubozrnná emulzia (3 až 6 μm)
2	jemnozrnná emulzia (0,2 až 1,5 μm)
3	silne opaleskujúci roztok
4	slabo opaleskujúci roztok

Vplyv koncentrácie živičných kompozícií na vlastnosti vodných kompozícií je uvedený v tabuľke V.

Tabuľka V

Alkyd C (%)	10,7	15,0	21,4
mastný amín D (%)	7,2	10,0	14,3
dietylén glykol (%)	7,1	10,0	14,3
voda (%)	75,0	65,0	50,0
hustota (g/cm^3) 20 °C	1,032	1,046	1,066
viskozita ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	4,0	9,3	205,2

V celom rozsahu uvedených koncentrácií majú vodné kompozície charakter, slabo až silne opaleskujúcich roztokov.

prípravila za použitia alkydu A, B a C, zhomogenizovaním jednotlivých zložiek pri 60 stupňoch Celsia, ktorej zloženie je uvedené v tabuľke VI.

Príklad 3

Plastifikovaná alkydová kompozícia sa

Tabuľka VI

Zloženie	(g)	(%)
alkyd A, B, C	120	48
trietylén glykol	80	32
dibutylftalát	10	4
mastný amín D	40	16

Jednotlivé kompozície za použitia alkydu A, B a C sa za miešania pridali do 2000 ml vody o teplote 13 °C, za vzniku opalescentných koloidných roztokov.

kydu B, 15 % mastného amínu F sa použili polyetylén glykoly (PEG) o rôznej priemernej molekulovej hmotnosti. Príprava sa uskutočnila zhomogenizovaním zložiek pri teplote 80 °C. Zmena vlastností kompozície v závislosti od použitého polyetylén glykolu je uvedená v tabuľke VII.

Príklad 4

K príprave kompozícií o zložení 50 % al-

Tabuľka VII

polyetylén glykol vzhľad pri 20 °C	PEG—300 medovitý	PEG—1000 pastovitý	PEG—6000 tuhý
---------------------------------------	---------------------	-----------------------	------------------

Príklad 5

Kompozície sa pripravili zhomogenizovaním alkydu C, polyetylén glykolu o priemer-

nej molekulovej hmotnosti 300, a masného amínu D, pri teplote 60 °C. Zloženie kompozícií a vplyv regulátorov konzistencie je uvedené v tabuľke VIII.

Tabuľka VIII

alkyd C (%)	50	50	50	50
PEG—300 (%)	50	30	20	20
masný amín D (%)	0	20	20	20
acetón (%)	0	0	10	0
etylalkohol (%)	0	0	0	10
konzistencia 25 °C (s/mm)	237/4	195/4	45/4	46/4

Príklad 6

Plastifikovaná kompozícia sa pripravila zhomogenizovaním alkydu C, masného amínu D, PEG—300, plastifikátora a neiónového-

ho tenzidu na báze oxyetylovaného nonyl-fenolu s 9 mólmí etylén oxidu, pri teplote 60 °C. Zloženie kompozícií je uvedené v tabuľke IX.

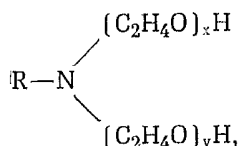
Tabuľka IX

alkyd C (%)	30	30
masný amín (%)	10	10
PEG—300 (%)	30	30
dibutylftalát (%)	0	20
dioktylftalát (%)	20	0
neiónový tenzid (%)	10	10

Obidve kompozície s vodou poskytujú stabilné opaleskujúce roztoky, stabilné prakticky v celom spektre pH.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Vodou riediteľná alkydová kompozícia, zvlášť vhodná k úprave sklenených vlákien, vyznačujúca sa tým, že sa skladá zo zmesi 25 až 85 % hmotnosti alkydovej živice, pripraviteľnej reakciou glycerolu, ftalanhydridu a ricínového oleja s obsahom oleja 40 až 50 % hmotnosti o čísle kyslosti 15 až 35 mg KOH/g, 5 až 35 % hmotnosti oxyetylovaných masných amínov obecného vzor-



kde R je alkylový, alebo alkylénový radikál

s 12 až 18 atómami uhlíka, $x + y$ je 5 až 22, a 15 až 65 % hmotnosti polyetylén glykolu s priemernou molekulovou hmotnosťou 100 až 6000.

2. Vodou riediteľná kompozícia podľa bodu 1, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 0,5 až 25 % hmotnosti plastifikátora na báze diesterov kyseliny ftalovej s 1 až 10 atómami uhlíka v alkyle.

3. Vodou riediteľná kompozícia podľa bodu 2, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 5 až 25 % hmotnosti neiónového tenzidu.

4. Vodou riediteľná kompozícia podľa bodu 1, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 2 až 25 % hmotnosti regulátora viskozity na báze organických vo vode rozpustných rozpúšťadiel.