



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195782
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 17 08 78
(21) (PV 5356-78)

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 05 82

(51) Int. Cl.³.
C 09 D 3/84

(75)

Autor vynálezu

KITZLER JAROSLAV ing., HÁJEK KAREL ing., PARDUBICE,
MACKŮ VLADISLAV ing., RADA ANTONÍN ing., KADLEČEK FRANTIŠEK
dipl. tech., ÚSTÍ NAD LABEM, ŠTĚRBOVÁ RENATA, BOHOSUDOV,
HANZLÍK MIROSLAV dipl. tech., NOVOTNÝ JAROSLAV ing.
a JAHNEL RICHARD, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob výroby alkydových pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu přípravy alkydových pryskyřic, vhodných zejména jako pojivo pro základní nátěrové hmoty, přetřítelných syntetickými i nitrocelulózovými emalí.

Alkydové pryskyřice tvoří v současné době velmi rozsáhlou skupinu lakařských pojiv. Vedle typů s velmi univerzálním použitím jsou ze strany výrobců nátěrových hmot kladeny na některé druhy často i velmi speciální požadavky. Tak pro základní nátěrové hmoty je použitelný jen takový typ alkydu, který je po zaschnutí odolný vůči alifatickým, aromatickým i kyslíkatým rozpouštědlům, protože na základní nátěr jsou nanášeny další vrstvy ze syntetických nebo nitrocelulózových nátěrových hmot obsahujících uváděná rozpouštědla. Obvyklé typy lněných nebo sójových alkydů jsou pro tyto účely nevhodné. Nátěry z nich neodolávají aromatickým a kyslíkatým rozpouštědlům, zejména esterům, rozruší se a způsobují vady nátěrů (zvedání, vrásnění, struktura hadí kůže). Proto jsou dosud pro tento účel používány alkydy obsahující vedle lněného oleje vyšší podíl dřevného oleje, který obsahuje konjugované mastné kyseliny, takže nátěr má po zaschnutí vyšší hustotu síťování. Známá je i modifikace lněno-dřevných alkydů fenolickými či alkylorezo-

2

lovými pryskyřicemi, které dále snižují napadnutelnost rozpouštědly. Použití obou složek má však svoje nevýhody a omezení. Celosvětově je pocítován nedostatek dřevného oleje. Z něho připravené alkydy mají právě díky konjugovaným mastným kyselinám vyšší sklon k želatinaci při výrobě i při skladování stejně jako k silnému škraloupování.

Uvedené nedostatky řeší vynález, podle něhož je možno připravit alkydy pro základní nátěrové hmoty bez použití dřevného oleje, a to reakcí rostlinných olejů, polyolů a karboxylových kyselin ve dvou stupních. Podstata vynálezu spočívá v tom, že v prvním stupni se nechá reagovat v inertní atmosféře při teplotě 235 až 260 °C a po dobu 1 až 3 hodin lněný olej o jodovém čísle nejméně 178 g J/100 g s pentaerytrem v molárním poměru 0,20 až 0,45 za katalýzy 40 až 250 g kysličníku olovnatého a/nebo vápenatého, vztaženo na 1 kgmol oleje.

Reakční směs se potom ochladí na 160 až 200 °C a takto získané parciální estery se ve druhém stupni podrobí v prostředí inertního plynu nebo azeotropického rozpouštědla za postupného zvyšování reakční teploty nejvýše do 260 °C polyesterifikaci až do poklesu čísla kyselosti pod 15 mg KOH/g s ftalanhydridem a kyselinou benzoovou v molár-

ním poměru 1,5 až 2,5 a v takovém množství, aby výchozí poměr hydroxylových a karboxylových ekvivalentů byl 1,1 až 1,3. Výsledný produkt se nakonec ochladí a případně rozpustí v aromatických rozpouštědlech, nejlépe v xylenu, a/nebo v lakovém benzínu, případně ve směsi s kyslíkatými rozpouštědly na 40 až 90% roztok.

Připravený alkyl slouží jako pojivo pro nátěrové hmoty, zejména pro přípravu základních nátěrových hmot. Z nich připravené nátěry velmi rychle zasychají a jsou přetřítelné a přestříkatelné další vrstvou syntetických nebo nitrocelulóзовých nátěrových hmot. Zcela se tak odstraňuje nutnost používat pro syntézu alkydů dřevného oleje, jež je celosvětový nedostatek.

Základní surovinou je lněný olej, u něhož je důležité, by jeho nenasyčenost vyjádřená jako jódové číslo nepoklesla pod 178 g J/100 g. Tato podmínka spolu s dalšími zajišťuje tvorbu sítě o dostatečné hustotě. Ostatní podmínky kladené na lněný olej jsou stejně jako pro všechny jiné typy alkydů. Další surovinou je pentaerytrit, což je technická směs mono-, di- a tripentaerytritu s minimálním obsahem 94 % hmot. monopenaerytritu.

Jako karboxylových kyselin je používáno ftalanhydridu a kyseliny benzoové. Je možno použít jak kyseliny benzoové, připravované dekarboxylací kyseliny ftalové, tak i kyseliny připravované kontaktním způsobem.

Alkydy se podle vynálezu připravují takto:

Do reaktoru se předloží lněný olej a za intenzivního míchání se při teplotě 20 až 60 st. Celsia přidá pentaerytrit a katalyzátor. Potom se reakční směs za uvádění inertního plynu vyhřeje během 2 až 4 hodin na 240 až 260 °C a nechá se proběhnout alkoholýza. Průběh lze sledovat buď podle mísitelnosti s metanolem, s výhodou podle změn elektrické vodivosti. Ukončí se po dosažení optima (mísitelnost s metanolem je min. 2,5:1). Alkoholýza je ukončena za 1 až 3 hodiny od vyhřátí na 240 až 260 °C. Směs se potom ochladí na 160 až 200 °C a za míchání se přidají kyselina benzoová a ftalanhydrid (nebo jejich deriváty). Další postup je potom závislý na zařízení nad reaktorem. Při tavícím postupu se reaktor uzavře a mírným proudem inertního plynu (dusíku, CO₂, spalných plynů) se odvádí páry reakcí uvolňované reakční vody. Při azeotropním postupu se přidá 2 až 3 % hmot. (vztaheno na násadu) azeotropního rozpouštědla, např. xylenu, a voda se oddestilovává jako azeotrop. V obou případech se teplota postupně zvyšuje, nejvýše do 260 °C, obvyklé rozmezí je 240 až 260 °C. Polyesterifikace se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 15 mg KOH/g. Produkt se ochladí a vypustí do obalu, nebo se po ochlazení na 130 až 170 st. Celsia naředí aromatickými rozpouštědly, lakovým benzinem, případně jejich směsí s kyslíkatými rozpouštědly, zejména ke-

tony, estery a alkoholy, na 40- až 90% roztok.

I když hlavní oblastí použití je příprava základních nátěrových hmot, mohou sloužit samostatně nebo při kombinaci s dalšími typy alkydů i jako pojivo na vzduchu zasychajících emailů, při kombinaci s aminoprskyřicemi pro přisoušecí a kysele vytvrzované nátěrové hmoty.

Příklad 1

Do reakční baňky opatřené míchadlem, teploměrem a azeotropním nástavcem se předloží 1172 g (1,33 g/mol) lněného oleje o jódovém čísle 184 g J/100 g a za míchání se přidá 424 g (3,03 g/mol) pentaerytritu a 0,15 g kyslíčnicku olovnatého (112 g/kgmol oleje). Za uvádění dusíku se obsah baňky vyhřeje na 245 °C a po dosažení této teploty se odebere první vzorek, další potom v 15-minutových intervalech. Alkoholýza se ukončí při dosažení maximální ředitelnosti metanolem, což za uvedených podmínek trvá 2 h. Ochladí se na 170 °C a přidá se 204 g kyseliny benzoové (1,67 g/mol) a 616 g ftalanhydridu (4,17 g/mol). Poměr hydroxylových a karboxylových ekvivalentů je 1,15 a molární poměr anhydridu a monokarboxylové kyseliny 2,5. Přidá se 100 g xylenu a teplota se postupně zvyší na 260 °C za stálého odvodu reakční vody ve formě azeotropu s xylenem. Konverze se sleduje podle čísla kyselosti a polyesterifikace se ukončí při čísle kyselosti pod 15 mg KOH/g. Ochladí se na 130 °C a naředí se směsí lakový benzin — xylen 1:1 hmot. dílu na 60% roztok. Získaný produkt má konzistenci 60 s (poh. č. 4 ČSN 673013) a barvu 6 mg J. Po sikativaci (0,04 % Co + 0,50 % Pb + 0,13 % Ca) zasychá do stadia A za 30 minut a do stadia B5 za 10 h (ČSN 673053). Z něho připravené základní nátěrová hmota zasychá do stadia A za 15 minut, do stadia B5 za 2 h. Po 2 h je přetřítelná a přestříkatelná syntetickými emaily a za 24 h nitrocelulóзовým emaillem.

Příklad 2

Do reakční baňky opatřené míchadlem, teploměrem a chladičem se předloží 639 g lněného oleje (0,73 g/mol) o jódovém čísle 178 g J/100 g, vyhřeje se na 100 °C a za míchání se přidá 476 g pentaerytritu a 0,06 gramů CaO a 0,06 g Pb (100 g CaO a 100 g PbO na 1 kgmol oleje). Za uvádění dusíku se obsah baňky vyhřeje na 250 °C a po dosažení maximální hodnoty elektrické vodivosti, což za uvedených podmínek trvá 2,5 hodiny, se směs chladí na 170 °C. Přidá se 305 g kyseliny benzoové, reakční směs se za uvádění dusíku vyhřeje na 230 °C a udržuje se do poklesu čísla kyselosti pod 30 mg KOH/g. Pak se obsah ochladí na 180 °C a přidá se 555 g ftalanhydridu a postupně se vyhřeje na 240 °C za odvádění reakční vo-

dy proudem dusíku. Reakce se ukončí při poklesu čísla kyselosti pod 15 mg KOH/g. Ochladí se a naředí směsí lakový benzin:xylen:metanol 1:8:1 na 85% roztok. Získaný produkt má konzistenci 175 s (poh. č. 4 ČSN 673013) a barvu 100 mg J. Po sikativaci (0,04 hmot. % Co jako kovu na stěnu) zasy-

chává do stadia A za 20 minut a do stadia B5 za 6 hodin (ČSN 673 053). Z něho připravená základní nátěrová hmota zasychá do stadia A za 15 minut, do stadia B5 za 2 hodiny. Za 1,5 h je přetíratelná syntetickými emaily a za 24 hodin nitroemaillem.

PREDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby alkydových pryskyřic vhodných zejména jako pojivo základních nátěrových hmot reakcí rostlinných olejů, polyolů a karboxylových kyselin ve dvou stupních, vyznačený tím, že v prvním stupni se nechá reagovat v inertní atmosféře při teplotě 235 až 260 °C a po dobu 1 až 3 hodin lněný olej o jódovém čísle nejméně 178 g J/100 g s pentaerytrem v molárním poměru 0,20 až 0,45 za katalýzy 40 až 250 g kysličníku olovnatého a/nebo vápenatého, vztaženo na 1 kgmol oleje, a reakční směs se potom ochladí na 160 až 200 °C a takto získané parciální estery se ve druhém stupni po-

drobí v prostředí inertního plynu nebo azeotropického rozpouštědla za postupného zvyšování reakční teploty nejvýše do 260 °C až do poklesu čísla kyselosti pod 15 mg KOH/g polyesterifikaci s ftalanhydridem a kyselinou benzoovou v molárním poměru 1,5 až 2,5 a v takovém množství, aby výchozí poměr hydroxylových a karboxylových ekvivalentů byl 1,1 až 1,3, načež se výsledný produkt ochladí a případně rozpustí v aromatických rozpouštědlech, nejlépe v xylenu a/nebo v lakovém benzínu, případně ve směsi s kyslíkatými rozpouštědly, na 40 až 90% roztok.