



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220604
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 3/64

(22) Přihlášeno 01 06 81
(21) (P.V. 4032-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 12 85

(75)
Autor vynálezu

HÁJEK KAREL ing., KITZLER JAROSLAV ing., KRÁTKÝ BOHUMIL ing.,
PARDUBICE, VAŠÍČEK ZDENĚK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ, KAŠPAR
FRANTIŠEK ing. CSc., KAŠPAR KAREL ing., PARDUBICE

(54) Oleji modifikované alkydové pryskyřice a způsob jejich přípravy

1

2

Vynález se týká oleji modifikovaných alkydových pryskyřic, které jsou vhodné jako pojiva na vzduchu zasychajících nátěrových hmot. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se tyto alkydy připravují ze 400 až 650 hmot. dílů specifikované směsi rostlinných olejů obsahem nízkoerukového řepkového oleje (nejvýše 12 % hmot. glyceridů kyseliny erukové), 150 až 350 hmot. dílů polyalkoholů a 200 až 350 hmot. dílů karboxylových kyselin se 6 až 11 atomy uhlíku nebo jejich funkčních derivátů, a to tak, že směs olejů se nejprve podrobí katalyzované přeesterifikaci polyalkoholy v prostředí inertního plynu, při teplotě 200 až 260 °C a po dobu 1 až 4 hodin a vzniklý produkt se nechá při teplotě 160 až 260 °C za případného přídavku azeotropního rozpouštědla reagovat s karboxylovými kyselinami nebo jejich funkčními deriváty až do poklesu čísla kyselosti produktu pod 20 mg KOH/g.

Vynález se týká alkydových pryskyřic modifikovaných směsí rostlinných vysychavých nebo polovysychavých olejů a způsobu jejich přípravy. Tyto alkydy jsou vhodné jako pojiva na vzduchu zasychajících nátěrových hmot.

Nejrozšířenější modifikující složkou alkydových pryskyřic jsou vysychavé a polovysychavé rostlinné oleje. Vedle běžně používaných typů, jimiž jsou beze sporu olej lněný a olej sójový je známo použití i mnoha dalších, např. oleje světlicového, slunečnicového, stilingiového, dřevného, perilového, bavlníkového, oleje ze semen tabáku, vinných hroznů aj. Příprava alkydů z řepkového oleje byla popsána již v britském patentu 453 228. Přesto však nenašel řepkový olej pro průmyslovou výrobu alkydů uplatnění. Hlavní příčinou byla značná obtížnost přesterifikace jmenovaného oleje polyalkoholy a nevhodná skladba v ně obsažených mastných kyselin z hlediska zasychání připravených alkydů.

Nyní bylo zjištěno, že z nízkoerukového řepkového oleje, vícemocných alkoholů a polykarboxylových kyselin nebo jejich funkčních derivátů a dalších vysychavých nebo polovysychavých rostlinných olejů lze připravit kvalitní na vzduchu zasychající alkydy, které jsou předmětem tohoto vynálezu, dodrželi se vymezené složení a zejména technologický postup. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tyto alkydy se připravují ze 400 až 650 hmot. dílů směsi rostlinných olejů, obsahující 15 až 70 % hmot. olejů o jódovém čísle 110 až 195 J₂/100 g a 30 až 85 % hmot. nízkoerukového řepkového oleje s obsahem glyceridů kyseliny erukové nejvýše 12 % hmot., 150 až 350 hmot. dílů polyalkoholů se 2 až 5 hydroxylovými skupinami v molekule a 200 až 350 hmot. dílů karboxylových kyselin obsahujících 6 až 11 uhlíkových atomů v molekule nebo jejich funkčních derivátů, a to tak, že směs rostlinných olejů se nejprve podrobí katalyzované přesterifikaci polyalkoholy v prostředí inertního plynu, při teplotě 200 až 260 °C a po dobu 1 až 4 hodin, načež se vzniklý produkt nechá při teplotě 160 až 260 °C za případného přídatku 30 až 100 hmot. dílů azeotropického rozpouštědla ze skupiny alkylbenzenů o teplotě varu 120 až 160 °C reagovat s karboxylovými kyselinami nebo jejich funkčními deriváty až do poklesu čísla kyselosti konečného produktu pod 20 mg KOH/g.

Takto připravené alkydové pryskyřice mají světlou barvu, při skladování jsou stabilní, dobře zasychají a po zaschnutí mají dobré mechanické vlastnosti. Lze jich úspěšně použít pro všechny známé aplikace alkydových nátěrových hmot.

Nízkoerukovým řepkovým olejem se rozumí řepkový olej, v němž obsah kyseliny erukové není vyšší než 10 % hmot. Jako rostlinné oleje s jódovým číslem nad 110 g J₂/100 g jsou vhodné zejména olej sójový,

slunečnicový, dřevný, perilový a lněný, mohou se však použít i další, pokud vyhovují dané podmínce. Hydroxylovou složku alkydů podle vynálezu tvoří známé a běžně používané polyalkoholy, především glycerol, trimetylolpropan, trimetyloletan, pentaerytritol, sorbitol, etylénglykol a propylen glykol, jako karboxylové kyseliny se uplatňují hlavně kyseliny izoftalová, adipová a benzoová, případně jejich funkční deriváty, zvláště anhydridy.

K urychlení přesterifikačních reakcí, probíhajících při syntéze alkydů tohoto typu, slouží běžné přesterifikační katalyzátory, jimiž jsou kysličníky a hydroxidy alkalických kovů nebo kovů 2. sloupce periodického systému prvků, případně organické sloučeniny těchto kovů. Jako azeotropní rozpouštědla se používají alkylderiváty benzenu o teplotě varu 120 až 160 °C, především toluen, xylen, etylbenzen, diethylbenzen nebo triethylbenzen.

Některá konkrétní provedení předmětu vynálezu jsou uvedena v následujících příkladech, které však nijak neomezují rozsah vynálezu.

Příklad 1

Do reaktoru se postupně předloží 100 kg lněného oleje s jódovým číslem 192 J₂/100 g, 100 kg sójového oleje s jódovým číslem 123 gramů J₂/100 g a 300 kg nízkoerukového řepkového oleje s jódovým číslem 105 g J₂/100 g a obsahem kyseliny erukové 5 až 7 % hmot. Za míchání se přidá 200 kg pentaerytritolu, 0,05 kg PbO a 0,03 kg CoO. Obsah reaktoru se pak vyhřeje za přívodu dusíku na teplotu 260 °C, při které se udržuje 2 hodiny. Postup přesterifikace se přitom sleduje podle změny mísitelnosti s metanolem či vodivosti a ukončí se tehdy, kdy ke změně již nedochází. Produkt se ochladí na 180 °C a přidá se 275 kg ftalanhydridu, 109 kg kyseliny p-terc.butylbenzoové a 30 kg xylenu. Teplota směsi se potom postupně zvyšuje až na 250 °C za stálého oddestilování reakční vody. Tato operace se ukončí po poklesu čísla kyselosti produktu pod 10 mg KOH/g. Získaný alkyd se pak rozpustí ve směsi lakového benzínu a xylenu ve hmot. poměru 3 : 1 na 60 % roztok.

Přídatkem sušidel (naftenátů kobaltu, olova a vápníku) se připraví pojivo nátěrových hmot zasychajících na vzduchu. Lak s obsahem 0,05 % hmot. Co, 0,3 % hmot. Pb a 0,1 % hmot. Ca (vztaženo jako množství kovů na sušinu pryskyřice) zasychal do stadia A (ČSN 67 3053) za 3 hodiny a do 24 hodin dosáhl stadia B 1. Základní nátěrová hmota zaschla během 24 hodin do stadia B5.

Příklad 2

Do reaktoru se předloží 127 kg světlico-

vého oleje s jódovým číslem 136 g J₂/100 g, 300 kg nízkoerukového řepkového oleje s jódovým číslem 104 g J₂/100 g a obsahem kyseliny erukové 3 až 5 % hmot. Za míchání se přidá 40 kg glycerolu, 280 kg pentaerytritolu a 0,3 kg PbO. Obsah se vyhřeje za přívodu CO₂ na 240 °C a udržuje se při této teplotě 3 hodiny. Potom se ochladí na 190 °C a přidá se 280 kg tetrahydroftalanhydridu a 150 kg kyseliny benzoové. Za stálého přívodu CO₂ se směs vyhřeje postupně na 250 °C a za odvádění reakční vody se na této teplotě udržuje až do poklesu čísla kyselosti pod 16 mg KOH/g. Potom se produkt ochladí a naředí na 55% roztok směsí lakového benzínu s xylenem ve hmot. poměru 3:2.

Po sikařivaci 0,04 % hmot. Co, 0,5 % hmot. Pb a 0,3 % Ca (vztaženo jako množství kovů na sušinu pryskyřice) se získá lak, zasychající do stadia A za 2 h. Připravený email zasychal do stadia A za 1,5 h.

Příklad 3

Do reaktoru se vnese 100 kg lněného oleje s jódovým číslem 192 g J₂/100 g a 512 kilogramů nízkoerukovaného řepkového oleje s jódovým číslem 104 g J₂/100 g a obsahem kyseliny erukové 3 až 5 % hmot. Za míchání se přidá 150 kg pentaerytritolu a 0,4 kg PbO. Směs se za přívodu dusíku vyhřeje na 250 °C a při této teplotě se udržuje 4 hodiny. Potom se ochladí na 190 °C a přidá se k ní 230 kg kyseliny izoftalové. Obsah reaktoru se postupně vyhřeje na 260 °C a zahřívání se ukončí po poklesu čísla kyselosti reakčního produktu pod 10 mg KOH/g. Získaný alkyd se nakonec naředí lakovým benzinem na 50% roztok.

Lak sikařivovaný přídavkem 0,03 % hmot. Co, 0,5 % hmot. Pb a 0,25 % hmot. Ca (vztaženo jako množství kovů na sušinu pryskyřice) zasychá do stadia A za 2,5 hodiny, do stadia B1 během 24 h.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Oleji modifikované alkydové pryskyřice na bázi produktů polykondenzace více-mocných alkoholů s polykarboxylovými kyselinami nebo jejich funkčními deriváty a vysychavými nebo polovysychavými rostlinnými oleji, připravitelné ze 400 až 650 hmot. dílů směsi rostlinných olejů, obsahující 15 až 70 % hmot. olejů o jódovém čísle 110 až 195 g J₂/100 g a 30 až 85 % hmot. nízkoerukového řepkového oleje s obsahem glyceridů kyseliny erukové do 12 % hmot., 150 až 350 hmot. dílů polyalkoholů se 2 až 5 hydroxylovými skupinami v molekule a 200 až 350 hmot. dílů karboxylových kyselin obsahujících 6 až 11 uhlíkových atomů v molekule nebo jejich funkčních derivátů.

2. Způsob přípravy oleji modifikovaných alkydových pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že směs rostlinných olejů se nejprve podrobí katalyzované přeesterifikaci polyalkoholy v prostředí inertního plynu, při teplotě 200 až 260 °C a po dobu 1 až 4 hodin, načež se vzniklý produkt nechá při teplotě 160 až 260 °C za případného přídavku 30 až 100 hmot. dílů azeotropního rozpouštědla ze skupiny alkylbenzenů o teplotě varu 120 až 160 °C reagovat s karboxylovými kyselinami nebo jejich funkčními deriváty až do poklesu čísla kyselosti konečného produktu pod 20 mg KOH/g.