



POPIS VYNÁLEZU

230 800

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 03 83
(21) PV 1776-83

(51) Int. Cl.³ C 09 D 3/64

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

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

(75) HÁJEK KAREL ing.,
Autor vynálezu SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., PARDUBICE,
HIREŠ JAROSLAV RNDr. CSc., PŘELOUČ,
HUSÁK JIŘÍ ing. CSc., ŘEČANY n. L.,
KRÁTKÝ BOHUMIL ing., PARDUBICE,

VAŠÍČEK ZDENĚK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ,
DITRYCH ZDENĚK JUDr. ing., PARDUBICE,
VALENT VOJTECH ing.,
SURAN PAVOL ing., TRNAVA

(54) Vodou ředitelné alkydové disperzní pojivo

Vynález se týká vodou ředitelného disperzního pojiva na bázi alkydových pryskyřic, které je použitelné především pro výrobu nátěrových hmot.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že pojivo sestává ze 300 a 600 hmot. dílů solí připravených z dusíkatých bází a alkydových pryskyřic modifikovaných monokarboxylovými kyselinami se 6 až 24 uhlíkovými atomy, 300 až 700 hmot. dílů vody, 2 až 35 hmot. dílů sušidel, 1 až 15 hmot. dílů směsi tenzidů tvořené 2 až 78 % hmot. tenzidů s obsahem fluoru, 8 až 81 % hmot. tenzidů s obsahem fosforu a 10 až 70 % hmot. polyakrylových tenzidů, a popřípadě až ze 200 hmot. dílů přísad ze skupiny organických rozpouštědel, rozlivových činidel, odpěňovačů, doplňkových tenzidů, dusíkatých bází a regulátorů viskozity.

Vynález se týká stabilního vodou ředitelného alkydového disperzního pojiva, které je vhodné především pro přípravu disperzních nátěrových hmot.

Vodou ředitelná pojiva nabývají v poslední době na stále větší důležitosti, protože významně řeší současné problémy nátěrových hmot. Především nahrazují nedostatková a drahá organická rozpouštědla, čímž také odstraňují znečišťování ovzduší při výrobě a zvláště při zpracování nátěrových hmot. Přitom podstatně snižují riziko vzniku požáru a výbuchu.

Kromě známých a značně rozšířených vodou ředitelných pojiv na bázi polymerních disperzí, například vinylacetátových, akrylátových, styrenakrylátových a styrenbutadienových, se v omezené míře používají i alkydová disperzní pojiva (J. Šňupárek ml., L. Formánek: Vodné disperze syntetických polymerů, SNTL, Praha 1979). První alkydové disperze byly vyráběny disperzací běžných alkydových pryskyřic ve vodném amoniakálním roztoku kaseinu (německý pat. č. 551 681 a 552 624, francouzský pat. č. 1 188 139). Získané disperze byly málo stabilní a poskytovaly nátěry velmi citlivé vůči vlhkosti i k působení plísní. Zlepšení se dosáhlo použitím dalších ochranných koloidů, jako jsou ethery celulózy a polyvinylalkohol (pat. NDR č. 23 007, pat. USA č. 2 272 057 a 2 308 474), a zvláště pak přísadkou neionogenních emulgátorů, jmenovitě ethylenoxidovaného nonylfenolu (Evropský pat. č. 2 253, francouzský pat. č. 1 478 892, pat. NSR č. 2 754 141, pat. USA č. 3 440 193). Uvedené ochranné koloidy a emulgátory se však používaly ve

vysokých koncentracích, a tak nepříznivě ovlivňovaly odolnost nátěrů proti vodě, atmosférickým vlivům a někdy i rychlost zasychání.

Uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je vodou ředitelné alkydové disperzní pojivo na bázi olejových alkydů, sušidel, tenzidů a případně dalších aditiv. Podstata vynálezu spočívá v tom, že disperzní pojivo sestává ze 300 až 600 hmot. dílů solí, připravených z dusíkatých bází a alkydových pryskyřic modifikovaných monokarboxylovými kyselinami se 6 až 24 atomy uhlíku, 300 až 700 hmot. dílů vody, 2 až 35 hmot. dílů sušidel, zejména oktoátů a nafenátů kobaltu, olova, manganu, zinku, zirkonu, vápníku a barya, a 1 až 15 hmot. dílů směsi tenzidů, kterou tvoří 2 až 78 % hmot. tenzidů s obsahem fluoru, 8 až 82 % hmot. tenzidů s obsahem fosforu a 10 až 70 % hmot. polyakrylových tenzidů. Disperzní pojivo popřípadě ještě obsahuje až 200 hmot. dílů přísad ze skupiny zahrnující organická rozpouštědla, rozlivová činidla, odpěňovače, doplňkové tenzidy, dusíkaté báze a regulátory viskozity.

Vodou ředitelné alkydové disperzní pojivo má ve srovnání se známými alkydovými disperzními pojivy některé výhody. Například je při běžných skladovacích teplotách dlouhodobě stabilní, a to nejméně po dobu jednoho roku. Pokud dojde k rozvrstvení disperzního systému, nejedná se o separaci fází, nýbrž pouze o rozmícháním reversibilní sedimentační rozdělení podle velikosti částic disperze. Vynikající stabilita alkydového disperzního pojiva je způsobena především zvláštním složením používaných směsí tenzidů, které vykazují silné synergické disperzní účinky. Proto se mohou přidávat ve velmi malém množství, které příznivě ovlivňuje konečné vlastnosti alkydového disperzního pojiva i z něho vytvořených filmů. Dále je výhodné, že k přípravě disperzního pojiva není zapotřebí speciálních typů alkydů, nýbrž lze vycházet z běžných typů alkydových pryskyřic jinak aplikovatelných v rozpouštědlech.

Základní filmotvornou složkou vodou ředitelného alkydového disperzního pojiva podle tohoto vynálezu jsou alkydové pryskyřice. Jsou to známé kondenzační produkty polyalkoholů (glycerolu, pentaerythritolu, trimethylolethanu, trimethylolpropanu) s polykarboxylovými kyselinami či jejich anhydridy (ftalanhydridem, tetrahydroftalanhydridem, kyselinou izoftalovou a adipovou, maleinanhydridem, trimellitanhydridem). Modifikují se přírodními oleji vysychavými (dřevným, lněným, oiticikovým, perillovým, ricinenovým, rybím, světlicovým), polovysychavými (sojovým, tallovým, slunečnicovým, bavlníkovým) i nevysychavými (kokosovým, olivovým, ricinovým, podzemnicovým) či jejich mastnými kyselinami, frakcionovanými mastnými kyselinami nebo i syntetickými mastnými kyselinami. Tyto modifikující složky tvoří alifatické monokarboxylové kyseliny, obsahující 6 až 24 uhlíkových atomů. Olejová délka použitých alkydů se pohybuje v rozsahu 40 až 70 % hmot. Z hlediska stability disperzí alkydů je výhodné přidávat též aromatické monokarboxylové kyseliny, zejména kyselinu benzoovou a její deriváty (toluylovou, p-terc.butylbenzoovou, salicylovou).

Uvedené alkydové pryskyřice o čísle kyselosti 5 až 25 mg KOH/g se neutralizují těkavými anorganickými a/nebo organickými dusíkatými bázemi. Nejčastěji se používá amoniak a primární, sekundární a terciární monoaminy nebo polyaminy, např. ethylamin, diethylamin, triethylamin, tripropylamin, monoethanolamin, diethanolamin, triethanolamin a N-dimethylethanolamin. Dusíkaté báze se přidávají obvykle v množství 0,1 až 3 % hmot., čímž vznikají ve vodě částečně dispergovatelné amonné nebo aminové soli alkydů.

K dispergaci uvedených solí alkydů se podle tohoto vynálezu přidává směs tenzidů v množství 1 až 15 hmot. dílů, které připadají na 300 až 600 hmot. dílů solí alkydů. Směs tenzidů sestává předně ze 2 až 78 % hmot. tenzidů obsahujících fluor. Ty tvoří deriváty fluorovaných uhlovodíků, hlavně soli fluorovaných alkytkarboxylových a alkylsulfonových kyselin, dále

fluorované alkylalkanoly a alkylalkylaminy, popřípadě ethylenoxidované. Podle přítomných povrchově aktivních skupin se používají typy anionaktivní, kationaktivní nebo neionogenní. Velmi účinné anionaktivní tenzidy tvoří vodorozpustné alkalické soli, např. draselné soli kyseliny heptadekafluor-1-oktan-sulfonové nebo N-ethyl-N-[(heptadekafluoroktyl)sulfonyl]aminoctové.

Druhou složkou směsi tenzidů tvoří 8 až 82 % hmot. tenzidů obsahujících fosfor. Hlavní význam mají vodorozpustné soli monoesterů a diesterů kyseliny fosforečné a jednomocných alifatických alkoholů s 11 až 18 uhlíkovými atomy (laurylalkoholu, cetylalkoholu, stearylalkoholu). Tyto alkoholy mohou být též alkoxylované (ethoxylované) do různého stupně a mohou obsahovat 1 až 12 ethoxylových skupin. K neutralizaci alkylfosfátů se použijí stejné anorganické a/nebo organické dusíkaté báze, uvedené již při tvorbě solí alkydových pryskyřic nebo též hydroxidy alkalických kovů.

Třetí složkou směsi tenzidů je 10 až 70 % hmot. polyakrylových tenzidů. Jde o lineární homopolymery kyseliny (meth)akrylové či jejich amidů a zvláště o jejich kopolymery s (meth)akrylovými estery, styrenem, vinylacetátem a jinými vinylovými nebo allylovými monomery. Karboxylové polymery se neutralizují výše uvedenými anorganickými a/nebo organickými dusíkatými bázemi či hydroxidy alkalických kovů. Ve vodě rozpustné akrylové polymery či jejich soli jsou výbornými zahušťovadly, jejichž účinnost se zvyšuje s rostoucí relativní molekulovou hmotností a obsahem karboxylových skupin.

Další nezbytnou součástí vodou ředitelného alkydového disperzního pojiva podle tohoto vynálezu jsou sušidla (sika-tivy), která katalyticky urychlují zasychání pojiva na vzduchu. V úvahu přicházejí nejčastěji soli dvojmocných kovů organických kyselin s vyšší molekulovou hmotností. Jsou to zejména oktoáty, oleáty, rezináty a naftenáty kobaltu, olova, manganu, zinku, zirkonu, vápníku a barya. Přidávají se v množství 2 až 35 hmot. dílů na 300 až 600 hmot. dílů uvede-

ných solí alkydových pryskyřic. Obvykle se používají ve formě roztoků směsí sušidel v xylenu nebo v glykoletherech. Stabilitu roztoků sušidel ve vodném prostředí lze zvýšit přidáním kyseliny benzoové.

Mezi případně přítomná aditiva vodou ředitelného alkydového disperzního pojiva podle tohoto vynálezu patří až 200 hmot. dílů dalších přísad, které příznivě ovlivňují jeho vlastnosti. Jsou to organická rozpouštědla a rozlivová činidla (xylen, lakový benzin, alkoholy, glykoletery, glykoletherestery), odpěňovače (silikony, vyšší alifatické alkoholy, směsi esterů a uhlovodíků), doplňkové tenzidy (neionogenní emulgátory typu ethoxylovaných alkylfenolů, alifatických alkoholů, kyselin a jiné), regulátory viskozity (ethery celulozy, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon apod.) a již uvedené anorganické a/nebo organické báze, které jsou podle účelu obsaženy buď v olejové, nebo vodné bázi disperze.

Voda tvoří disperzní medium, ve kterém je dispergována sůl alkydové pryskyřice a další přísady. K dispergaci je obvykle používána voda změkčená, demineralizovaná nebo deionizovaná. Nemá obsahovat ionty vícemocných kovů, které jinak mohou s alkydy nebo i s tenzidy vytvářet nerozpustné soli a působit tak koagulaci disperze. Podle tohoto vynálezu se na 300 až 600 hmot. dílů solí alkydových pryskyřic přidává 300 až 700 hmot. dílů vody.

Vodou ředitelné alkydové disperzní pojivo podle vynálezu lze připravit všemi známými způsoby za použití běžných dispergačních zařízení, např. tzv. dissolverů. Získají se tak disperzní pojiva o velikosti částic nejvýše 10 μm , která jsou vhodná především k výrobě disperzních nátěrových hmot, dále též tiskových a značkovacích barev i pro různé jiné aplikace.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jež však jeho rozsah nikterak neomezují. Uvedené díly a procenta jsou uvažovány jako jednotky hmotnostní.

Charakteristiky používaných tenzidů:

230 808

Tenzidy obsahující fluor:

- typ A: draselná sůl kyseliny heptadekafluor-1-oktoansulfonové
 typ B: draselná sůl kyseliny trifluoroctové
 typ C: draselná sůl kyseliny N-ethyl-N-[(heptadekafluoroktyl)-sulfonyl]aminooctové

Tenzidy obsahující fosfor:

- typ I: sůl triethylaminu a technické směsi monoesterů a diesterů kyseliny fosforečné s triethoxylovaným laurylalkoholem
 typ II: draselná sůl monoesterů kyseliny fosforečné se směsí alifatických jednomocných alkoholů obsahujících 10 až 18 uhlíkových atomů

Polyakrylové tenzidy:

- typ A: sůl triethylaminu a kopolymeru kyseliny methakrylové, ethylakrylátu, styrenu a diallylftalátu
 typ B: sůl triethylaminu a kopolymeru kyseliny methakrylové, ethylakrylátu a 2-hydroxyethylakrylátu

Příklad 1

Vodou ředitelné alkydové disperzní pojivo na bázi dlouhého lněnoolejového alkydu

s l o ž k y	hmot. díly
Sůl triethylaminu a alkydu modifikovaného lněným olejem s olejovou délkou 65 (číslo kyselosti výchozího alkydu 15 mg KOH/g)	300
Voda kondenzovaná	685
Sušidla	3

z toho: naftenát kobaltnatý	1 díl	
naftenát olovnatý	2 díly	
Směs tenzidů		1
z toho: fluor obsahující tenzid A	5 %	
fosfor obsahující tenzid I	75 %	
polyakrylátový tenzid typu A	20 %	
Dusíkatá báze (triethylamin) na úpravu pH		1
Xylen		10
C e l k e m		1 000

Vlastnosti: velikost částic 2 až 6 μm , pH 8,5, skladovatelnost 1 rok bez oddělení fází.

Příklad 2

Vodou ředitelné alkydové disperzní pojivo na bázi středně-dlouhého alkydu modifikovaného lněným a sojovým olejem a kyselinou benzoovou.

S l o ž k y	hmot. díly
Směsná sůl triethylaminu a triethanolaminu (hmot. poměr 3 : 1) a alkydu modifikovaného lněným a sojovým olejem a kyselinou benzoovou s olejovou děkou 58 (číslo kyselosti výchozího alkydu 10 mg KOH/g)	450
Voda demineralizovaná	515
Sušidla	12
z toho: oktoát kobaltnatý	1,3 dílu
oktoát olovnatý	7,3 dílu
oktoát zinečnatý	3,4 dílu
Směs tenzidů	7

z toho: fluor obsahující tenzid typu B	2 %	
fluor obsahující tenzid typu C	8 %	
fosfor obsahující tenzid typ II	50 %	
polyakrylátový tenzid typ B	40 %	
Dusíkatá báze (triethylamin) na úpravu pH		2
Xylen		2
Ethylenglykolmonobutylether		10
Doplňkový tenzid - ethoxylovaný nonylfenol (HLB 10,5)		1
Odpěňovač		1
z toho: extrakční benzin	0,95 dílu	
ethylalkohol	0,05 dílu	
C e l k e m		1 000

Vlastnosti: velikost disperzních částic 2 až 4 μm (ojetiněle 6 μm), pH 9,0, stabilita 13 měsíců bez seperace fází.

Příklad 3

Vodou ředitelné alkydové disperzní pojivo na bázi směsí krátkého a dlouhého alkydu.

S l o ž k y	hmot. díly
-------------	------------

Sůl tripropylaminu a směsí alkydu modifikovaného kyselinami sojového oleje a kyselinou p.ter.butylbenzoovou s olejovou délkou 40 (číslo kyselosti výchozího alkydu 25 mg KOH/g) a lněnoolejového alkydu s olejovou délkou 65 (číslo kyselosti výchozího alkydu 8 mg KOH/g) ve hmot. poměru

1 : 3

520

Voda povrchová (filtrovaná)	432
Sušidla	14
z toho: naftenát manganatý	6 dílů
naftenát barnatý	3 díly
naftenát olovnatý	5 dílů
Směs tenzidů	15
z toho: fluor obsahující tenzid typ C	35 %
fosfor obsahující tenzid typ I	30 %
polyakrylátový tenzid B	35 %
Dusíkatá báze (36% hydroxid amonný) na úpravu pH	2
Rozlivové činidlo - poly-2-ethylhexylakrylát (M_n 3000)	1
Doplňkový tenzid ethoxylovaný nonylfenol (HLB 11,5)	1
Xylen	15
C e l k e m	1 000

Vlastnosti: velikost disperzních částic 2 až 5 μ m (ojedinele 8 μ m), pH 9,3, disperze skladovatelná bez oddělení fází více než 1 rok.

Příklad 4

Vodou ředitelné alkydové disperzní pojivo na bázi směsi krátkého ricinenového a světlicového alkydu.

S l o ž k y	hmot. díly
Sůl tripropylaminu a směsi alkydu modifikovaného kyselinami dehydratovaného ricinového oleje s olejovou délkou 40 (číslo kyselosti výchozího alkydu 20 mg KOH/g) a alkydu modifikovaného kyselinami světlicového oleje s olejovou délkou 45 (číslo kyselosti výchozího alkydu 15 mg KOH/g) ve hmot. poměru 1 : 3	480

Voda demineralizovaná		475
Sušidla		12
z toho: naftenát zirkoničitý	2 díly	
naftenát kobaltnatý	6 dílů	
naftenát olovnatý	4 díly	
Směs tenzidů		13
z toho: fluor obsahující tenzid typ C	80 %	
fosfor obsahující tenzid typ II	10 %	
polyakrylátový tenzid typu A	10 %	
Dusíkatá báze (tripropylamin) na úpravu pH		2
Xylen		15
Lakový benzin		2
Doplňkový tenzid - ethoxylovaný nonylfenol (HLB 11,0)		1
C e l k e m		1 000

Vlastnosti: velikost disperzních částic 2 až 4 μm ,
pH 9,0, stabilní do 1 roku bez separace fází.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

230 800

Vodou ředitelné alkydové disperzní pojivo na bázi olejových alkydů, sušidel, tenzidů a případně dalších aditiv, vyznačující se tím, že sestává ze 300 až 600 hmot. dílů soli, připravených z dusíkatých bází a alkydových pryskyřic modifikovaných monokarboxylovými kyselinami se 6 až 24 atomy uhlíku, 300 až 700 hmot. dílů vody, 2 až 35 hmot. dílů sušidel, zejména oktoátů a naftenátů kobaltu, olova, manganu, zinku, zirkonu, vápníku a barya, 1 až 15 hmot. dílů směsi tenzidů, tvořené 2 až 78 % hmot. tenzidů s obsahem fluoru, 8 až 82 % hmot. tenzidů s obsahem fosforu a 10 až 70 % hmot. polyakrylových tenzidů, a popřípadě až ze 200 hmot. dílů přísad ze skupiny zahrnující organická rozpouštědla, rozli-
vová činidla, odpěňovače, doplňkové tenzidy, dusíkaté báze a regulátory viskozity.