

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31512

Kl. 22 h, 4

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania odpornej na działanie wody powierzchni ochronnej

coğd 3/48

Zgłoszono 20 marca 1940

Udzielono 18 lutego 1943

Pierwszeństwo: 24 września 1938 (Niemcy)

Substancje, tworzące błony, jak np. żywice naturalne, żywice sztuczne, pochodne celulozy i produkty przemiany kauczuku, znajdują szerokie zastosowanie do wytwarzania powłok, w szczególności powłok lakieru, apretury i podobnych, służących do ochrony powierzchni. Przeprowadzanie tych substancji w postać nadającą się do użycia uskutecznia się przez wytwarzanie roztworów tych substancji. Więc np. żywice rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych i przez polewanie, natryskiwanie lub zanurzanie odpowiednich przedmiotów otrzymuje się najrozmaitsze efekty techniczne. Ten sposób jednak wskutek konieczności stosowania rozpuszczalników jest nieekono-

miczny, przede wszystkim z tego powodu, że odzyskiwanie rozpuszczalnika rzadko jest możliwe.

Próbowano przeto zamiast rozpuszczalników organicznych stosować wodę, w której wymienione wyżej substancje nie rozpuszczają się. Wywołało to rozwój wodnych emulsji lub zawiesin. Emulsje wykazują tę niedogodność, że do wytwarzania i utrwalania ich potrzebne jest stosowanie czynników emulgujących, które po większej części w stanie niezmienionym są zawarte w gotowej błonie i działają w niej często ujemnie. Zwłaszcza powodują one czułość błony wobec wody, nawet wtedy, gdy sama substancja lakierowa jest w wodzie nierozpuszczalna. Po-

nieważ emulsje zawierają małe cząsteczki zawieszone, powstaje więc oprócz tego niebezpieczeństwo rozdzielania się na warstwy. Poza tym rozcieńczanie za pomocą wody jest możliwe tylko do pewnej granicy.

Próbowano też stosować substancje, tworzące błony, które nie tylko dają się emulgować w wodzie, lecz rozpuszczają się w niej mniej lub więcej. Są to przede wszystkim pochodne celulozy, które jednak po większej części nie są odporne w wystarczającym stopniu na działanie wody. Wreszcie znane są też sposoby, według których do wymienionych wyżej celów stosuje się rozpuszczalne w zasadach surowce lakierów. Okazało się, że zwłaszcza roztwory szellaku w wodnym roztworze zasadowym (boraksu) nadają się do apretowania skór, do lakierowania kapełuszy itd. Jednak w przypadku tej żywicy naturalnej ma się do czynienia z surowcem lakierowym o zupełnie swoistej budowie, która powoduje wymienione właściwości i której nie udało się podrobić z żadnej innej żywicy naturalnej lub sztucznej. Przy zastosowaniu bowiem innych tworzących błony żywic naturalnych lub sztucznych, rozpuszczających się w wodnych roztworach zasad wskutek zawartości w nich grup wodorotlenowych lub karboksylowych, nie udaje się w ogóle osiągnąć za pomocą tych substancji powierzchni ochronnej odpornej na działanie wody. Więc np. jest rzeczą znaną, że do wytwarzania odpornych na działanie wody apretur zamiast szellaku nie można stosować kalofonii; również i żywice fenolowe, nawet i takie, jakie dzięki wprowadzeniu grup karboksylowych stały się rozpuszczalnymi w słabych zasadach, jak np. w sodzie, amoniaku lub boraksie, nie posiadają pożądaných właściwości.

Obecnie stwierdzono, że mimo to można osiągnąć powierzchnię ochronną, odporną na działanie wody, stosując wytwor-

zone za pomocą środków zasadowych wodne roztwory produktów polimeryzacji mieszanej, zawierających wolne grupy karboksylowe. Do najprostszych przedstawicieli tej klasy substancyj należą mieszane produkty polimeryzacji związków, dających się polimeryzować i zawierających grupę $>C=CH_2$, z kwasami nienasyconymi. Zamiast produktów polimeryzacji mieszanej z wolnymi grupami karboksylowymi można stosować między innymi też ich estry, pod tym warunkiem jednak, że w tym przypadku konieczne jest zupełne lub częściowe przeprowadzanie grup estrowych w wolne grupy kwasowe. Do wytwarzania produktów polimeryzacji mieszanej według wynalazku niniejszego wchodzi jako związki nienasycone w rachubę zwłaszcza estry winylowe kwasów karbonowych, np. octan, mrówczan, propionan i butyran winylowy; węglowodory, jak np. styren, butadien i jego pochodne, jak np. β -chlorobutadien; etery winylowe, jak np. eter winylometylowy, eter winyloizobutyłowy; estry kwasu akrylowego, jak np. ester metylowy, etylowy, propylowy, akrylonitryl, estry kwasu metakrylowego, jak np. ester metylowy i etylowy; chlorek winylowy lub mieszaniny wymienionych produktów. Spośród kwasów nienasyconych należy wymienić przede wszystkim jednozasadowe kwasy karbonowe, w pierwszym rzędzie kwas krotonowy, następnie kwas akrylowy, metakrylowy, cynamonowy itd. Jednak też produkty, otrzymane przez przemianę produktów polimeryzacji, nadają się do zastosowania według wynalazku niniejszego, jak np. kwasy acetalokarbonowe, otrzymywane przez zmydlanie i acetalizowanie produktów polimeryzacji mieszanej octanu winylowego i kwasu krotonowego.

Produkty polimeryzacji mieszanej, nadające się do ochrony powierzchni, są opisane między innymi w patentach francuskich nr 837 360 i nr 49 570. Zwłaszcza

cenne są mieszane produkty polimeryzacji z najwyżej 1 mola kwasu krotonowego i co najmniej 1 mola drugiego związku, dającego się polimeryzować, zwłaszcza estru winylowego kwasu karbonowego. Przy zastosowaniu produktów polimeryzacji mieszanej octanu winylowego i kwasu krotonowego celowo dobiera się stosunek ilości octanu winylowego do kwasu krotonowego od mniej więcej 90 : 10 do około 98 : 2.

Przez rozpuszczanie tych produktów polimeryzacji mieszanej, zawierających wolne grupy karboksylowe, w wodnych cieczach zasadowych otrzymuje się roztwory lakierów, za pomocą których osiąga się lakierowania lub apretury odporne na działanie wody. Efekt ten osiąga się już za pomocą zasad nielotnych. Szczególnie nadającymi okazały się jednak lotne zasady azotowe, jak amoniak, lub lotne aminy, np. jedno-, dwu-, trójmetyloamina, jak również i etyloamina. Prawdopodobnie lakiery te po swym wyschnięciu tracą znaczną część składnika zasadowego, tak że rozpuszczalność błony w wodzie zmniejsza się przez to jeszcze bardziej.

Wymienione wyżej wodne roztwory tych licznych związków można w ogóle stosować we wszystkich przypadkach, w których dotychczas stosowano roztwory w rozpuszczalnikach organicznych lub emulsje. Najdogodniejsze warunki można łatwo wykryć zależnie od celu użycia. Więc np. można łatwo stwierdzić liczbę kwaśnych grup, która musi być obecna w każdym poszczególnym przypadku, aby osiągnąć efekty najkorzystniejsze.

Przykład I. Stosuje się produkt polimeryzacji mieszanej octanu winylowego i kwasu krotonowego w stosunku mieszaniny 90% : 10%, przy czym produkt ten może być wytworzony w sposób następujący: roztwór kwasu krotonowego w octanie winylowym, do którego dodano nad-

tlenku, np. nadtlenu benzoylowego, wlewa się powoli do wody o temperaturze 70° — 80° C, w której rozpuszczono nieznaczne ilości soli sodowej kwasu wieloakrylowego i ortofosforanu dwusodowego. Wkrótce po ukończonym wlewaniu polimeryzacja jest ukończona. Produkt polimeryzacji mieszanej, mający postać pereł, odsysa się lub odwirowuje, przemywa i suszy. Produkt ten rozpuszcza się łatwo bez pozostałości w roztworze wodnym amoniaku, do czego można zastosować obliczoną ilość, nadmiar lub też niedomiar amoniaku.

Przy powlekaniu podłoży tym roztworem i suszeniu w temperaturze pokojowej lub w temperaturze podwyższonej powstaje twarda błona przezroczysta, która w przeciwstawieniu do materiału wyjściowego nie rozpuszcza się w wodzie, lecz jest odporna na działanie wody podobnie do czystego octanu winylowego. Błona ta jest również odporna na działanie benzyny i olejów mineralnych. Można ją też wytworzyć w postaci miękkiej i giętkiej dodając do wodnego roztworu soli amonowej środków zmiękczających przy jednoczesnym mieszaniu, najlepiej za pomocą mieszała szybkobieżnego, które w krótkim czasie skutecznie równomierne rozdzielenie. Jako środki zmiękczające nadają się np. ester dwubutyłowy kwasu ftalowego oraz fosforan trójkrezyłowy. Jednak również i substancje stałe o wielkim rozdrobnieniu, jak np. farby i pigmenty, dają się dobrze zarabiać z roztworem produktu polimeryzacji mieszanej.

Wisność roztworów soli amonowej można zmieniać w szerokich granicach; np. osiąga się znaczne zagęszczenie roztworu stosując nadmiar amoniaku lub dodając przy jednoczesnym mieszaniu rozpuszczalników nie miesających się z wodą, jak np. toluenu.

Wodne roztwory soli amonowych z zastosowaniem środków zmiękczających

lub środków nierozpuszczających się albo też bez zastosowania tych środków dają się dobrze mieszać z lateksem i z emulsjami syntetycznymi, jak np. z emulsjami estrów wielowinylowych, estrów kwasu wieloakrylowego lub z produktami mieszanej polimeryzacji tych związków.

Dzięki tym wszystkim właściwościom możliwe jest nadzwyczajnie wielostronne zastosowanie produktów według wynalazku niniejszego.

Więc np. na pudełkach z tektury przez przesycanie i szybkie suszenie można otrzymywać powłoki, dzięki którym pudełka te nadają się do zastosowania jako zbiorniki do benzyny i olejów mineralnych.

Wymienione wyżej roztwory soli amonowych nadają się dobrze też jako materiały wiążące do powłok ściennych. Z roztworów, zmieszanych ze środkami zmiękczałymi, po dodaniu pigmentów można wytwarzać masy do powlekania, którymi za pomocą noży do nanoszenia łatwo można powlekać tkaniny otrzymując w ten sposób materiały do zaciemniania.

Ilości octanu winylowego i kwasu krotonowego nie są ograniczone stosunkiem 90% : 10%, lecz mogą wahać się w szerokich granicach. Nawet w przypadku granicznym przy stosunku 1 mol : 1 mol otrzymuje się błony, które przy szybkim suszeniu na gorąco stają się nierozpuszczalnymi w wodzie. Z drugiej strony wystarcza już użycie 2—3% kwasu krotonowego, aby otrzymać żywicę rozpuszczalną w wodnym roztworze amoniaku.

Do rozpuszczania stosuje się wtedy celowo nadmiar amoniaku. Zamiast amoniaku można stosować też organiczne zasady azotowe, np. metyloaminę. Do zastosowania nadają się jednak też roztwory soli potasowcowych. W tym przypadku trzeba jednak zastosować przy susze-

niu temperatury wyższe niż przy zastosowaniu zasad lotnych, aby uniemożliwić ponowne rozpuszczanie się żywicy w wodzie.

Dalej możliwe jest dodawanie przy polimeryzacji mieszaniny octanu winylowego i kwasu krotonowego jeszcze dalszych związków nienasyconych albo zastępowanie octanu winylowego, przy czym osiąga się te same albo podobne możliwości zastosowania. Szczególnie łatwo udaje się to przy użyciu innych estrów winylowych, jak np. mrówczanu, butyranu, chlorooctanu, butoksyoctanu, stearanu winylowego, z czym połączone jest powstawanie nowych efektów. Więc np. żywice, do których włączony został stearan winylowy, są szczególnie hydrofobowe.

Przykład II. Zastosowane zostają roztwory soli amonowych kwasów żywicznych, otrzymane przez polimeryzację mieszaną octanu winylowego, estru etylowego kwasu akrylowego i wolnego kwasu akrylowego lub jego soli. Więc np. przy stosunku mieszaniny: 50% octanu winylowego, 40% estru etylowego kwasu akrylowego i 10% kwasu akrylowego otrzymuje się błony, które już bez środków zmiękczałych są miękkie i giętkie.

Przykład III. Do podobnych celów jak w przykładzie I stosuje się produkty polimeryzacji mieszanej, powstałe w wyniku wspólnej polimeryzacji estrów kwasu akrylowego i wolnego kwasu akrylowego lub ich soli. Z wodnych roztworów amonowych soli tego produktu otrzymuje się błony o wielkiej miękkości. Z dużą korzyścią dają się stosować mieszaniny roztworów amonowych soli tych produktów polimeryzacji mieszanej i soli amonowych produktów polimeryzacji mieszanej octanu winylowego i kwasu krotonowego. Otrzymuje się przy tym błony, które również i bez zastosowania środków zmiękczałych wykazują wystarczającą elastyczność.

Przykład IV. Stosuje się wodne roztwory soli produktów polimeryzacji mieszanej styrenu i kwasu metakrylowego. Zachowują się one podobnie do produktów polimeryzacji mieszanej według przykładu I.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania odpornej na działanie wody powierzchni ochronnej za pomocą związków spolimeryzowanych, znamienny tym, że stosuje się wytworzone za pomocą środków zasadowych wodne roztwory produktów polimeryzacji

mieszanej, zawierających wolne grupy karboksylowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się produkty polimeryzacji mieszanej, wytworzone za pomocą kwasu krotonowego jako składnika.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako środek zasadowy stosuje się lotne zasady azotowe.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy