

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

107 706

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.12.75 (P. 185448)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.² C08F 20/10
// C09D 3/80

Twórcy wynalazku: Alina Kalinowska-Kowalik, Lucyna Ciepela

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Tworzyw i Farb, Gliwice
(Polska)

Sposób otrzymywania kopolimerów akrylowych schnących na powietrzu pod wpływem poliizocyjanianów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kopolimerów akrylowych schnących na powietrzu pod wpływem poliizocyjanianów.

Znane sposoby otrzymywania spoiw akrylowych schnących na powietrzu polegają na reakcji poliizocyjanianów z kopolimerami akrylowymi mającymi wolne grupy hydroksylowe. Kopolimery te obok estrów hydroksy, akrylowych lub metakrylowych jak opisano w patentach francuskich nr 1 406 184 i 1 563 045 i w opisie patentowym RFN nr 1 201 555 zawierają monomery obojętne chemicznie jak styren, metakrylan metylu, akrylan etylu i butylu, akrylan III rzędu butylu i inne.

Kopolimery znane z patentu holenderskiego nr 6 910 628 zawierają jedynie reaktywne grupy amidowe przeznaczone do sieciowania poliizocyjanianami w temperaturze powyżej 100°C, oraz z patentu francuskiego 1 548 449, który dotyczy otrzymywania spoiw, a nie kopolimerów akrylowych. Spoiwa utwardzane w temperaturze 120°—140° otrzymywane są z kopolimerów zawierających grupy OH, N-alkoksymetylouretanów i żywic melaminowych lub mocznikowych. Patent ten nie dotyczy sposobu otrzymywania kopolimerów, które charakteryzują się obecnością grup hydroksylowych, a poza tym mogą zawierać szereg różnych monomerów akrylowych między innymi akryloamid.

Celem wynalazku jest sposób otrzymywania kopolimerów akrylowych schnących na powietrzu pod wpływem poliizocyjanianów zawierających w

2

cząsteczce oprócz dużej ilości wolnych grup hydroksylowych wolne grupy amidowe.

Otrzymywanie kopolimerów akrylowych schnących na powietrzu, według wynalazku polega na kopolimeryzacji mieszaniny monomerów zawierających od 2 do 7 części wagowych amidu kwasu akrylowego, 15 do 30 części wagowych metakrylanu hydroksypropylu lub metakrylanu hydroksyetylu, 30 do 50 części wagowych styrenu lub metakrylanu metylu. Jako inicjatory polimeryzacji stosuje się azo-bis(izobutyronitryl) lub nadutlenek benzoilu w ilości od 1 do 2,5 części wagowych na wagę monomerów.

Kopolimery te charakteryzują się obecnością w cząsteczce wolnych grup amidowych obok dużej zawartości grup hydroksylowych. Obecność obu rodzajów grup funkcyjnych pozwala na otrzymanie wyrobów lakierowych schnących na powietrzu pod wpływem poliizocyjanianów o poprawionej odporności chemicznej i zwiększonej szybkości wysychania.

Nieoczekiwanie okazało się, że obecność grup amidowych reagujących z grupami NCO według danych literaturowych tylko w podwyższonych temperaturach, przy dużej zawartości od 15 do 30 części wagowych monomerów z grupami hydroksylowymi przyspiesza w normalnej temperaturze proces wysychania powłok i zwiększa ich chemooporność, co rozszerza możliwości stosowania tych wyrobów.

Proces polimeryzacji prowadzi się w ksylenie lub w octanie monoeteru etylowego glikolu etylenowego lub w cykloheksanone lub w mieszaninach tych rozpuszczalników składających się z ksyleny i octanu monoeteru etylowego glikolu etylenowego w stosunku od 0,8 do 0,2 i od 0,2 do 0,8 części wagowych lub w mieszaninach ksyleny i cykloheksanonu w stosunku od 0,8 do 0,2 i od 0,2 do 0,8 części wagowych, w temperaturze wrzenia tych rozpuszczalników lub ich mieszanin wynoszącej od 125 do 160°.

Proces polimeryzacji prowadzi się w roztworach zawierających od 50 do 60 części wagowych polimeru i 50 do 40 części wagowych rozpuszczalników.

Kopolimeryzację według wynalazku prowadzi się następująco: mieszaninę monomerów zawierającą od 30 do 50 części wagowych styrenu lub metakrylanu metylu, od 15 do 30 części wagowych metakrylanu hydroksypropylu lub metakrylanu 2-hydroksyetylu, 30—50 części wagowych akrylanu etylu lub akrylanu butylu i 2 do 7 części wagowych amidu kwasu akrylowego z zawartością 1 części wagowej nadtlenu benzoilu lub azo-bis(izobutyronitrylu) dozuję się w czasie 2 godzin do wrzących rozpuszczalników, następnie po 3 godzinach ogrzewania we wrzeniu dodaje się 0,5 części wagowych inicjatora ogrzewa 3 godziny we wrzeniu, dodaje 0,25 części wagowych inicjatora i ogrzewa we wrzeniu dalsze 3 godziny.

Do otrzymanego kopolimeru wprowadza się polizocyjanian obliczając tak, aby jedna grupa NCO przypadła na jedną grupę hydroksylową kopolimeru.

Wyniki badań czasu schnięcia i odporności chemicznej powłok otrzymanych z kopolimeru nie zawierającego akryloamidu i z 5 częściami wagowymi tego amidu podano w poniższej tablicy.

Do badań zastosowano kopolimery o następującym składzie:

	bez grup NH ₂	z grupami NH ₂
metakrylan hydroksypropylu	20	20
akrylan etylu	40	40
styren	40	35
amid kwasu akrylowego	—	5

Oba kopolimery modyfikowano Desmodurem N jak w przykładzie I.

Tablica

	Własności powłok z kopolimerów	
	bez grupy NH ₂	z grupami NH ₂
1	2	3
Czas schnięcia powł 1° — pyłosuchość, określona jak brak przylepności do powłok kulek szklanych o ϕ 120—160 μ m, sek.	6	40

1	2	3
2° — brak przylepności do powłoki krążków z papieru mocznikowego o ϕ 5 cm pod obciążeniem 20 G w czasie 1 min., godziny	23	6
3° — jak stopień 2° przy obciążeniu 200 G, godziny	27	—
4° — jak stopień 2° przy obciążeniu 2 KG, godziny	48	24
5° — jak stopień 2° przy obciążeniu 20 kG, godziny	96	24
Odporność powłoki na działanie ksylenu, oznaczona jako czas odporności powłoki na zarysowanie po usunięciu tamponu z waty nasyconego ksylem, min.	0	10

Przykład I. Do reaktora wprowadza się 50 części wagowych ksyleny i 50 części wagowych cykloheksanonu i mieszając ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Do wrzących rozpuszczalników wkrapla się w czasie 2 godzin mieszaninę 20 części wagowych metakrylanu hydroksypropylu, 5 części wagowych amidu kwasu akrylowego, 40 części wagowych akrylanu etylu, 35 części wagowych styreny i 1 część wagową azo-bis(izobutyronitrylu). Następnie ogrzewa się reagenty pod chłodnicą zwrotną w czasie 3 godzin, dodaje 0,5 części wagowych azo-bis(izobutyronitrylu) i dalej ogrzewa we wrzeniu następne 3 godziny, po czym dodaje 0,25 części wagowych inicjatora i po 3 godzinach ogrzewania we wrzeniu oznacza się zawartość substancji nielotnych, która powinna wynosić co najmniej 48%. Jeśli zawartość części nielotnych jest niższa, dodaje się następnie 0,25 części wagowych inicjatora i prowadzi proces polimeryzacji w czasie 3 godzin. Proces prowadzi się do otrzymania zawartości 48—50 części wagowych kopolimeru w rozpuszczalniku.

Do 100 g roztworu kopolimeru o zawartości 50 części wagowych substancji nielotnych dodaje się 18 części wagowych Desmoduru N, rozcieńcza mieszaninę ksyleny i octanu monoeteru etylowego glikolu etylenowego w stosunku wagowym 1:1 do lepkości 80—100 sekund według kubka Forda 4 i tak przygotowanym spoiwem nakłada się powłoki.

Przykład II. Do reaktora wprowadza się 60 części wagowych ksyleny, 40 części wagowych octanu monoeteru etylowego glikolu etylenowego i do wrzącej mieszaniny tych rozpuszczalników wkrapla się 17,5 części wagowych metakrylanu 2-hydroksyetylu, 7,5 części wagowych amidu kwa-

su akrylowego, 40 części wagowych akrylanu etylu, 35 części wagowych styrenu i 1 część wagową azobis(izobutyronitrylu). Dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Przykład III. Do mieszaniny rozpuszczalników jak w przykładzie I wkrapla się 20 części wagowych metakrylanu hydroksypropylu, 5 części wagowych amidu kwasu akrylowego, 45 części wagowych metakrylanu metylu i 30 części wagowych akrylanu etylu i postępuje dalej jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kopolimerów akrylowych schnących na powietrzu pod wpływem polioizocyanianów polegający na kopolimeryzacji w rozpuszczalnikach organicznych wobec nadtlenu benzoilu lub azo-bis(izobutyronitrylu) jako inicjatorów, mieszaniny monomerów składających się z

metakrylanu hydroksypropylu lub metakrylanu 2-hydroksyetylu, styrenu lub metakrylanu metylu, akrylanu etylu lub akrylanu butylu i amidu kwasu akrylowego, **znamienny tym**, że mieszaninę monomerów zawierającą od 30 do 50 części wagowych styrenu lub metakrylanu metylu, od 15 do 30 części wagowych metakrylanu hydroksypropylu lub metakrylanu 2-hydroksyetylu, 30 do 50 części wagowych akrylanu butylu i 2 do 7 części wagowych amidu kwasu akrylowego z zawartością 1 części wagowej nadtlenu benzoilu lub azo-bis(izobutyronitrylu) dozuje się w czasie 2 godzin do wrzących rozpuszczalników, następnie po 3 godzinach ogrzewania we wrzeniu dodaje się 0,5 części wagowych inicjatora, ogrzewa 3 godziny we wrzeniu, dodaje 0,25 części wagowych inicjatora i ogrzewa we wrzeniu dalsze 3 godziny, przy czym stosunek grup NH_2 do OH w kopolimerze wynosi od 1:1 do 1:4,5.