

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

79 017

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.12.1972 (P. 159 504)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 08.09.1975

Kl. 39b⁵ 51/74

MKP C08g 51/74

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Anna Machowska, Jerzy Rejdych,
Grażyna Cynkowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób utwardzania środków powłokowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania środków powłokowych w skład których wchodzi żywice aminowe przy pomocy uaktywnionych chlorków kwasowych.

Znane jest stosowanie chlorków kwasowych, na przykład chlorosilanów, jako katalizatorów utwardzania chemoutwardzalnych środków powłokowych przeznaczonych do natrysku elektrostatycznego. W obecności aktywnych protonów rozpuszczalnika i żywicy lakierniczych katalizator reaguje z wydzieleniem chlorowodoru, który utwardza powłokę. Reszta chlorku kwasowego pozostaje (ewentualnie wbudowana) w żywicy i w wypadku chlorosilanów, zwiększa jej hydrofobowość. Rozkład chlorku kwasowego przebiega stopniowo i jest reakcją równowagową.

W żywicach zawierających tylko nieznaczną ilość aktywnych atomów wodoru dalsza hydroliza chlorosilanu w powłoce, po odparowaniu rozpuszczalnika alkoholowego, zachodzi bardzo powoli, a nawet nie wykluczona jest możliwość częściowego cofnięcia się reakcji alkoholizy i odparowania nieprzereagowanych z żywicą chlorosilanów. Wobec zmniejszonej ilości katalizatora, który w dodatku nie całkowicie uległ rozkładowi z wydzieleniem HCl, powłoka utwardza się zbyt powoli. Nie można tego skompensować zwiększeniem dodatku chlorosilanu gdyż do jego hydrolizy w powłoce brak jest dostatecznej ilości aktywnych atomów wodoru. Ponadto w zawierającym aktywne atomy wodoru roztworze alkoholowym zwiększenie ilości chlorosilanu powoduje zmniejszenie żywotności lakieru. Tymczasem całkowicie lub prawie całkowicie zeteryfikowane żywice aminowe, nie zawierające aktywnych atomów wodoru, tworzą najbardziej reaktywne, utwardzające się pod działaniem silnych kwasów, (np. HCl) lakiery chemoutwardzalne.

Należało znaleźć sposób przyspieszenia utwardzania, przy pomocy chlorków kwasowych, powłok z lakierów chemoutwardzalnych, zwłaszcza opartych na najbardziej reaktywnych lakierniczych żywicach aminowych, aby umożliwić ich zastosowanie, między innymi, do powłok nanoszonych metodą natrysku elektrostatycznego.

Stwierdzono, że przyspieszenie utwardzania lakierów zawierających żywice aminowe przy pomocy chlorków kwasowych, zwłaszcza chlorosilanów jako utwardzaczy można uzyskać wprowadzając do środka powłokowego aktywatory — związki nie zasadowe zawierające aktywne protony i nie ulatniające się z powłoki po jej naniesieniu. Związkami takimi mogą być alkohole zwłaszcza trudno lotne oraz kwasy protonowe, słabsze

od chlorowodoru. Oba te typy związków dostarczają protony dla hydrolizy chlorków kwasowych w powłoce lakierowej. Kwasy nawet lotne nie ulatniają się (szybko) z powłoki, gdyż są wiązane przez zasadowy atom azotu melaminy lub mocznika. Mało lotnymi alkoholami w rozumieniu nieniejszego wynalazku są alkohole wielowodorotlenowe oraz alkohole jednowodorotlenowe o temperaturze wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym nie niższej niż 120°C . Związki powyższe mogą być wprowadzane do roztworu środka powłokowego przed lub po dodaniu chlorków kwasowych. Alkohole oraz słabe kwasy mogą być wprowadzane do roztworu środka powłokowego już podczas jego przygotowywania. Ilość moli aktywatora nie powinna być większa od ilości wprowadzanego utwardzacza i wynosi 0,01–10% na wagę substancji błonotwórczej środka powłokowego.

Postępowanie według wynalazku umożliwia utwardzanie wysoce reaktywnych melaminowo-alkidowych środków powłokowych przy pomocy chlorków kwasowych a zwłaszcza chlorosilanów, co z kolei umożliwia hydrofobizację powłok oraz nanoszenie ich metodami natrysku elektrostatycznego. W środkach powłokowych otrzymanych ze zwykłych lakierniczych żywic aminowych postępowanie według wynalazku skraca czas utwardzania.

Przykład I. Do 100 gramów lakieru składającego się z 30 g 50% roztworu reaktywnej lakierniczej żywicy melaminowej i 70 g 50% roztworu żywicy alkidowej R-45 wprowadza się 7 g 17% roztworu metylotrójchlorosilanu w ksylenie i 1 g kwasu p-toluenosulfonowego (aktywator), po czym rozcieńcza się ksylenem do lepkości roboczej 25–28 sek Kubka Forda 4. Oporność dielektryczna układu maleje 50-krotnie z $2 \cdot 10^8$ do $4 \cdot 10^6$ om $\cdot$ cm w porównaniu do $1,4 \cdot 10^7$ om $\cdot$ cm bez użycia aktywatora. Czas schnięcia powłoki wynosi 9 minut do pyłosuchości, 60 minut do III stopnia wyschnięcia a 180 minut do V stopnia wyschnięcia w porównaniu do odpowiednio 46, 600, i 1350 minut bez użycia aktywatora. Żywotność układu z katalizatorem i aktywatorem wynosi 15 dób.

Przykłady I–VI. użycia tego i innych aktywatorów z metylotrójchlorosilanem zestawiono w załączonej tablicy.

Przykład VII. Do 100 g lakieru jak w przykładzie I wprowadzono 2,5 g 33% roztworu w ksylenie metylo-butoksy-dwuchlorosilanu i 1,5 g 32% roztworu H_2SO_4 (aktywator) w butanolu. Oporność lakieru zmalała z $2 \cdot 10^8$ om $\cdot$ cm do $5,3 \cdot 10^6$ om $\cdot$ cm. Czas schnięcia powłoki wynosi 8 minut do pyłosuchości i 140 minut do III stopnia wyschnięcia, zaś lepkość mieszanki po 24 godzinach wzrosła o 68%. Ten sam czas schnięcia uzyskuje się przy użyciu 5 g 33% roztworu samego metylo-butoksy-dwuchlorosilanu lub 7% 32% H_2SO_4 , jednak w tym pierwszym wypadku lepkość mieszanki lakieru z katalizatorem po 24 godzinach wzrasta o 97% a w drugim – żywotność mieszanki wynosi poniżej 18 godzin.

Przykład VIII. Do 100 g roztworu środka powłokowego składającego się z 50 g 50% roztworu butylowanej lakierniczej żywicy mocznikowej i 50 g 50% roztworu żywicy gliceroftalowej modyfikowanej olejem rycynowym wprowadza się 5 g cykloheksanolu, a następnie 6 g 17% roztworu metylotrójchlorosilanu w ksylenie, po czym rozcieńcza ksylenem do lepkości 24 sek na kubku Forda 4. Czas schnięcia powłoki o temperaturze pokojowej wynosi 6 minut do pyłosuchości, 30 min do III stopnia wyschnięcia, a 80 minut do V stopnia wyschnięcia w porównaniu do odpowiednio 10, 50, i 150 minut bez użycia aktywatora – cykloheksanolu, przy czym powłoka utwardzana według wynalazku jest gładzsza i ma lepszy połysk.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utwardzania środków powłokowych, w skład których wchodzi żywice aminowe, za pomocą chlorków kwasowych, zwłaszcza chlorosilanów, znamienny tym, że przed naniesieniem do środka powłokowego wprowadza się jako aktywator kwas protonowy słabszy od chlorowodoru albo alkohol jedno- lub wielowodorotlenowy o temperaturze wrzenia nie niższej niż 120°C , w ilości 0,01–1% wagowych środka powłokowego.

T a b l i c a

Wpływ aktywatorów na własności i szybkość schnięcia w temperaturze pokojowej 50% roztworu reaktywnego lakieru melaminowo-alkilowego (1 : 2) z 7% 17% roztworu metylotrójchlorosilanu w ksilenie jako utwardzacza.

Aktywator		Oporność dielektryczna om · cm		Szybkość schnięcia min			Żywot- ność la- kieru z katali- zátorem doby		
Przykład Nr	Nazwa	Ilość % na lakier	bez utwar- dzacza	z utwardza- czem i ak- tywátorem rozcieńczo- ne do lep- kości ro- boczej	Do pyło- suchości	Do stopnia wyschnięcia			
						III		V	VII
0			$2,7 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^7$	46	600	1350	1620	>1,5
I	kwas p-toluenosul- fonowy	1	$1,8 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^6$	9	60	180	.	15
II	kwas p-toluenosul- fonowy	0,5	$1,8 \cdot 10^8$	$4,6 \cdot 10^6$	9	80	187	281	8,5
III	kwaśny maleinian butylu	1	$1,9 \cdot 10^8$	$6,0 \cdot 10^6$	10	80	320	.	>23
IV	kwaśny ftalan butylu	1	$1,9 \cdot 10^8$	$6,8 \cdot 10^6$	12	150	330	.	16
V	kwas octowy	1	$1,2 \cdot 10^8$	$7,0 \cdot 10^6$	13	>120	.	.	4
VI	glikol etylenowy	1	$1,8 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^5$	10	73	150	250	21