

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51603

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24. X. 1963 (P 102 814)

Pierwszeństwo: 25. X. 1962 Wielka
Brytania

Opublikowano: 24. VIII. 1966

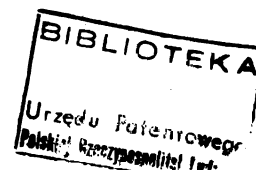
Kl.

39

MKP

C 08 g

UKD



Właściciel patentu: The International Synthetic Rubber Company Limited Southampton, Hampshire (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania żywicy alkidowej

1

Żywice alkidowe wytwarza się z produktu kondensacji bezwodnika kwasu organicznego dwuzasadowego, na przykład bezwodnika ftalowego ze związkami wielowodorotlenowymi, takim jak gliceryna albo pentaerytryt i nienasyconym olejem roślinnym lub olejem z ryb lub ssaków morskich, albo kwasem tłuszczowym, takim jak kwas tłuszczowy oleju lnianego, kwasy tłuszczowe oleju sojowego, kwasy oleju z nasion tytoniu i oleju zagęszczonego. Nienasycony olej lub kwas tłuszczowy powoduje tworzenie się wiązań poprzecznych i twardnienie żywicy alkidowej, tworząc twardą błonę w powłokach powierzchniowych.

Sposób według wynalazku ma na celu wytworzenie produktu dającego błonę powłoki powierzchniowej z żywicy alkidowej o lepszych właściwościach, a mianowicie o większej przyczepności, odporności na pękanie i działanie wody oraz większej elastyczności i wytrzymałości na uderzenie.

Według niniejszego wynalazku sposób wytwarzania żywicy alkidowej obejmuje dwa stadia. W pierwszym polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań poddaje się reakcji z olejem glicerydowym, lub z jego nienasyconym kwasem, albo z mieszaniną tego nienasyconego kwasu i co najmniej jednego kwasu nasyconego, przy czym stosuje się taki polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, który rozpuszcza się w oleju glicerydowym lub kwasie. Następnie otrzymany produkt ze stadium (1) poddaje się reakcji z orga-

2

nicznym kwasem dwuzasadowym albo bezwodnikiem kwasu organicznego dwuzasadowego i ze związkami wielowodorotlenowymi.

Związki wielowodorotlenowe i bezwodniki dwuzasadowych kwasów organicznych są powszechnie stosowane w produkcji żywic alkidowych i każdy z takich związków może być stosowany w sposobie według niniejszego wynalazku.

Przykładami odpowiednich związków wielowodorotlenowych, które można stosować są gliceryna, pentaerytryt, trójhydroksymetylopropan, trójhydroksymetyloetan, glikol etylenowy i mieszaniny każdego z nich.

Przykładami odpowiednich kwasów dwuzasadowych i bezwodników są bezwodnik ftalowy, kwasy izoftalowy, tereftalowy, bezwodnik kwasu sześciowodoroftalowego, kwas maleinowy, bezwodnik maleinowy, kwas fumarowy, bezwodnik fumarowy, kwas trójmelitowy i sebacynowy, a korzystnymi wśród nich są bezwodnik ftalowy i kwas izoftalowy.

W sposobie według wynalazku stosuje się te oleje glicerydowe, ich nienasycone kwasy oraz mieszaniny kwasów nienasyconych z nasyconymi, które powszechnie stosuje się do wytwarzania żywic alkidowych. Olejami glicerydowymi są oleje roślinne oraz oleje z ryb i z ssaków morskich. Odpowiednimi olejami roślinnymi są olej szafranowy, palmowy, olej drzewny tungowy i korzystnie olej lniany i sojowy. Można także stosować odwodniony olej rącznikowy. Odpowiednimi olejami z ryb

i z ssaków morskich są olej (tran) dorszowy i olej olbrotowy (wielorybi).

Jeżeli zamiast oleju glicerydowego stosuje się kwas lub mieszaninę kwasów, to korzystnie jest aby te kwasy zawierały 12–24 atomów węgla, aczkolwiek ilość atomów węgla nie jest ograniczona. Kwasami nasyconymi, jeżeli stosuje się mieszaninę kwasów nienasyconych i nasyconych, są normalnie te, które znajdują się w olejach, natomiast można stosować inne kwasy, nie wchodzące w skład oleju, jeżeli obecność ich nie wpływa ujemnie na rozpuszczalność polimeru w mieszaninie kwasów. Przykładami kwasów, które można stosować są kwasy tłuszczowe oleju lnianego, kwasy tłuszczowe oleju sojowego, kwasy tłuszczowe oleju talowego i kwasy tłuszczowe odwodnionego oleju rącznikowego. Olej talowy zawiera pewną ilość kalafonii i jeżeli stosuje się kwasy tłuszczowe oleju talowego, to można je stosować z tą domieszką kalafonii, albo też kalafonię można z nich usunąć.

Polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, który poddaje się reakcji z olejem glicerydowym lub kwasem może być na przykład polimerem jednego z butadienów, izoprenu lub chloroprenu, albo może być kopolimerem każdego z nich z innym monomerem winylowym, takim jak styren lub winylotoluen. Można stosować także inne monomery winylowe, takie jak akrylany, kwas akrylowy i akrylonitryl. Kryterium dla decyzji czy odpowiedni do stosowania jest polimer czy kopolimer stanowi jego rozpuszczalność w oleju glicerydowym lub kwasie. Korzystnie jest, aby polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań był polibutadienem lub kopolimerem styrenu z butadienem.

Taki kopolimer styrenu z butadienem zawiera odpowiednio do 30% wagowych styrenu, korzystnie 10%.

Polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań wytwarza się odpowiednio przez polimeryzację w obecności katalizatora. Katalizatorem może być katalizator Zeigler'a albo inicjator wolnorodnikowy, taki jak nadtlenek, wodoronadtlenek, nadtlenosiarczan i nitryl kwasu azobismasłowego. Określenie „Katalizator Zeigler'a” zastosowane w opisie obejmuje katalizatory wytworzone z pochodnych alkilowych glinu i halogenków metali. Przykładami odpowiednich katalizatorów są: czterojodek tytanu z trójetylkiem glinu, związki alkilolowe takie jak butylolit. Innym odpowiednim katalizatorem jest sól.

Odpowiednio kopolimery styrenu z butadienem wytwarza się przy stosowaniu inicjatora wolnorodnikowego lub sodu.

Zwłaszcza korzystnie jest stosować polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, jak zasadniczo liniowy polibutadien, wolny od soli i łatwo rozpuszczalny w oleju lub kwasie i składający do jednorodnego mieszania się z innymi składnikami. Katalizatory Zeigler'a nadają się do wytwarzania takich polibutadienów. Przykładem takiego polibutadienu jest polibutadien składający się z 45% odmiany cis 1,4, 46% odmiany trans 1,4 i 9% odmiany 1,2, który można łatwo wytworzyć przy

zastosowaniu alkilolitu jako katalizatora polimeryzacji. Alkilolit stosuje się odpowiednio w rozpuszczalniku węglowodorowym. Lepszą odporność chemiczną można uzyskać przez stosowanie polibutadienu o większej zawartości odmiany 1, 2, albo polibutadienu poddanego wstępnej chemicznej obróbce za pomocą środka takiego jak chlor, kwas chlorowodorowy lub sześciochlorocyklopentadien.

Ogólnie biorąc polimeryzację można przeprowadzić za pomocą każdej odpowiedniej metody na przykład techniką polimeryzacji w emulsji lub w roztworze. Wyboru metody dokonuje się zależnie od rodzaju stosowanego katalizatora.

Ciężar cząsteczkowy zastosowanego kauczuku korzystnie wynosi od 5 000 do 200 000 oznaczony za pomocą lepkości istotnej przy zastosowaniu wzoru

$$(\eta) = \bar{M}_v K a$$

w którym K wynosi $1,52 \times 10^{-9}$
a wynosi 0,8

$\bar{M}_v$ = wagowo średni ciężar cząsteczkowy polimeru oznaczony metodą wiskozymetryczną.

Reakcję polimeru dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań z olejem albo kwasem można przeprowadzić przez dokładne rozpuszczenie polimeru w oleju lub kwasie i ogrzanie otrzymanego roztworu. Odpowiedni zakres temperatur dla tej reakcji wynosi 200–280°C, lecz można stosować temperatury poza tymi granicami. Ilość polimeru, którą należy poddać reakcji z olejem lub kwasem jest ograniczona tylko lepkością otrzymanego roztworu, która korzystnie powinna nie przekraczać 100 000 poise'ów w temperaturze 25°C. W celu otrzymania produktu o takiej właściwości stosuje się na przykład 10% wagowych (w przeliczeniu na olej) polibutadienu o ciężarze cząsteczkowym około 150 000.

Czas trwania reakcji polimeru z olejem lub kwasem może wynosić 1–12 godzin, a normalnie trwa 6–8 godzin. Kryterium dla określenia czasu trwania reakcji jest to, aby polimer tworzył jednorodną mieszaninę z żywicą wytwarzaną w drugim stadium procesu. Czas trwania reakcji powinien być dostatecznie długi dla uzyskania całkowitej mieszalności, lecz nie na tyle długi, aby końcowa żywica była za lepka dla wyznaczonego celu.

Temperatury i czas trwania reakcji w stadium poddawania reakcji produktu polimeru i oleju lub kwasu z dwuzasadowym kwasem lub bezwodnikiem razem ze związkiem wielowodorotlenowym są całkowicie umowne dla wytwarzania żywic alkidowych.

Poniżej przytoczone są charakterystyczne przykłady wyjaśniające wynalazek.

Przykład I. Bezwodnik ftalowy	148 g
gliceryna	106 g
kwasy tłuszczowe oleju lnianego	235 g
polibutadien I. V. = 2,0	40 g
(I. V. — lepkość wewnętrzna)	

Glicerynę i bezwodnik ftalowy ogrzewa się razem do temperatury 230°C w ciągu około 15 minut otrzymując żywcowaty produkt. Jednocześnie kwasy tłuszczowe oleju lnianego ogrzewa się z polibutadienem w atmosferze azotu w temperaturze 100°C aż do rozpuszczenia się polibutadienu. Z reakcji polibutadienu z nienasyconym kwasem tłuszczowym przez dalsze ogrzewanie w atmosferze azotu do temperatury 160–170°C otrzymuje się roztwór o odpowiedniej lepkości przy czym zwiększa się szybkość reakcji przez dodanie bardzo małej ilości soli kobaltowej kwasu naftenowego. Roztwór polibutadienu w kwasie tłuszczowym powoli dodaje się do żywicy gliptalowej w trakcie energicznego mieszania i reakcję wykańcza przez utrzymywanie całej mieszaniny w temperaturze 230°C w ciągu kilku godzin.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, z wyjątkiem, że zamiast 100 g kwasów tłuszczowych stosuje się 100 g oleju lnianego zagęszczonego, o średniej lepkości.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie II, z tym, że zamiast gliceryny stosuje się pentaerytryt.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie II, stosując polibutadien o I. V. = 0,9.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie III, stosując polibutadien o I. V. 0,8, zawierający 50% odmiany 1,2, 35% odmiany trans 1,4 i 15% odmiany cis 1,4.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie II, lecz stosuje polibutadien o I. V. = 1,0, zawierający 45,5% odmiany cis, 46,0% odmiany trans i 8,5% odmiany 1,2, który uprzednio poddaje się reakcji z sześciochlorocyklopentadienem w stosunku wagowym, 100 części kauczuku do 30 części sześciochloropentadienu, w temperaturze 160°C w ciągu 17 godzin w atmosferze azotu.

Przykład VII. 15,5 części polibutadienu spolimeryzowanego w obecności butylolitu (I. V. w toluenie = 1,6) rozpuszcza się w 144 częściach oleju lnianego i ogrzewa w ciągu 6 godzin w temperaturze 250°C. Następnie dodaje się 18,2 części gliceryny i po ochłodzeniu do temperatury 180°C mieszaninę ogrzewa się w ciągu 4 godzin do temperatury 230°C. Z kolei dodaje się 43,4 części bezwodnika ftalowego i kontynuuje ogrzewanie do uzyskania liczby kwasowej 10,5 mg KOH/g. Alkid rozcieńcza się benzyną ciężką do zawartości 70% substancji stałej.

Przykład VIII. Postępuje się zasadniczo jak w przykładzie VII, z tym, że zamiast oleju lnianego stosuje się olej sojowy.

Przykład IX. Postępuje się zasadniczo jak w przykładzie VII, z tym, że polibutadien uprzednio modyfikuje się przez ogrzewanie z sześciochlo-

rocyklopentadienem w ilości 30% jego wagi, w temperaturze 160°C, w ciągu 17 godzin.

Przykład X. 14,0 części polibutadienu zastosowanego w przykładzie VII rozpuszcza się w 124,8 częściach kwasu tłuszczowego oleju lnianego i mieszaninę ogrzewa się w ciągu 8 godzin w temperaturze 250°C. Po ochłodzeniu do temperatury 180°C dodaje się 36,6 części gliceryny i 51,6 części bezwodnika ftalowego i mieszaninę ogrzewa do temperatury 200–240°C aż do uzyskania liczby kwasowej 10 mg KOH/g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywicy alkidowej, znamienny tym, że polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań poddaje się reakcji z nienasyconym olejem glicerydowym, lub z jego nienasyconym kwasem albo z mieszaniną tego nienasyconego kwasu i co najmniej jednego kwasu nasyconego, przy czym stosuje się taki polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań, który rozpuszcza się w oleju lub kwasie glicerydowym i następnie otrzymany produkt poddaje się reakcji z organicznym dwuzasadowym kwasem albo organicznym dwuzasadowym bezwodnikiem i ze związkiem wielowodorotlenowym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań stosuje się polibutadien zasadniczo liniowy i wolny od żelu.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się polibutadien, zasadniczo liniowy, który składa się z 45% odmiany cis 1,4, 46% odmiany trans 1,4 i 9% odmiany 1,2.
4. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że polibutadien wytwarza się w obecności katalizatora Zeigler'a.
5. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się polibutadien wytworzony w obecności sodu jako katalizatora.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań stosuje się kopolimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań z monomerem winylowym.
7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że jako kopolimer stosuje się kopolimer styrenu z butadienem.
8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że stosuje się kopolimer styrenu z butadienem wytworzony w obecności inicjatora wolnorodnikowego.
9. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że stosuje się kopolimer styrenu z butadienem wytworzony w obecności sodu jako katalizatora.
10. Sposób według zastrz. 7–9, znamienny tym, że stosuje się kopolimer styrenu z butadienem, który zawiera 10% styrenu.
11. Sposób według zastrz. 1–10, znamienny tym, że stosuje się polimer dienu o sprzężonym układzie podwójnych wiązań mający ciężar cząsteczkowy w granicach od 5 000 do 200 000.