

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

102186

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.05.75 (P. 180761)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 17.09.1979

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.²

C08F 267/02

Twórcy wynalazku: Wiesława Orzechowska, Joachim Kiklas,
Wiesław Wiek, Henryk Jozsko, Zbigniew Wolniewicz

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania spoiwa lakierniczego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spoiwa lakierniczego z olejów zwierzęcych i roślinnych.

Wytwarzanie spoiw lakiernich z olejów zwierzęcych i roślinnych, takich jak tran, olej rzepakowy, olej sojowy i inne polega na ich obróbce chemicznej przez wysycanie części podwójnych wiązań związkami dienowymi z następującą ewentualną obróbką termiczną. Znane są zwłaszcza produkty tego rodzaju powstające na drodze reakcji olejów z cyklo i dwucyklopentadienem, stosowane w przemyśle jako spoiwo, do produkcji farb i lakierów.

Reakcję kopolimeryzacji olejów, zawierających podwójne wiązania, z dwucyklopentadienem i cyklopentadienem prowadzić można w różnych warunkach ciśnienia i temperatury. Znana jest z opisu patentowego ZSRR nr 114631 metoda niskociśnieniowa z zastosowaniem fluorku boru jako katalizatora oraz metody znane z opisu patentowego RFN nr 1099174 i z opisu patentowego ZSRR nr 434090 stosujące podwyższone ciśnienie, jak również znane są sposoby przebiegające w temperaturze podwyższonej. Ten ostatni sposób wytwarzania spoiwa lakierniczego polega na wprowadzeniu technicznego dwucyklopentadienu do oleju rybiego, lnianego lub innego, zawierającego nienasycone kwasy tłuszczowe i podgrzewaniu otrzymanej mieszaniny do temperatury 150—300°C w ciągu kilku do kilkunastu godzin. W tych warunkach w re-

2

akcję z olejem wchodził głównie dwucyklopentadien, natomiast cyklopentadien jako gaz opuszczał zbyt szybko środowisko reakcji przechodząc do fazy gazowej.

5 W procesie wytwarzania spoiwa lakierniczego z oleju i komponentu dienowego zachodzi szereg równoległych reakcji, z których korzystne dla własności otrzymanego spoiwa dominują przy odpowiednio dobranych warunkach ciśnienia i temperatury. Parametry te determinują stosunek ilościowy cyklopentadienu do dwucyklopentadienu w środowisku reakcji.

10 W badaniach nad uzyskiwaniem spoiw lakiernich z olejów nieschnących stwierdzono, że o korzystnych własnościach spoiwa, takich jak krótki czas schnięcia przy stosunkowo niskiej lepkości, przyczepność i twardość powłoki oraz zdolność emulgowania wilgoci, decyduje zawartość w środowisku reakcji większych ilości cyklopentadienu, co osiąga się przez stosowanie wyższych temperatur i umiarkowanego ciśnienia zgodnie ze stanem równowagi odwracalnej reakcji dimeryzacji cyklopentadienu — monomeryzacji dwucyklopentadienu.

15 Istota wynalazku polega na cyrkulacji oleju, do którego dozuje się dwucyklopentadien, w szeregowym, zamkniętym układzie reaktorów, przy czym jeden z reaktorów wypełniony jest w całości lub w części fazą gazową, zawierającą pary cyklopentadienu i dwucyklopentadienu w proporcjach regulowanych temperaturą i ciśnieniem w zakresie

1—1,5 ata ciśnienia i w temperaturze fazy ciekłej w reaktorach rzędu 230—250°C. Cyrkulujący olej doprowadza się do fazy gazowej reaktora a ciekły produkt końcowy odprowadza z reaktora wypełnionego fazą ciekłą. Ciśnienie zbliżone do atmosferycznego utrzymuje się przez regulację zaworem odprowadzając w razie potrzeby nadmiar fazy gazowej z układu.

Na podstawie obserwacji przebiegu procesu i jakości otrzymanych produktów można przypuszczać, że w fazie ciekłej, jednorodnej, przeważa reakcja oleju z dwucyklopentadienem, natomiast w układzie dwufazowym istnieją korzystniejsze warunki dla reakcji z cyklopentadienem.

Przez podwyższenie temperatury środowiska reakcji i podgrzanie oleju uzyskuje się przyspieszenie monomeryzacji dwucyklopentadienu do cyklopentadienu, jednakże lotny cyklopentadien szybko odparowuje a w środowisku reakcji pozostaje dwucyklopentadien, poza tym dłuższe przetrzymywanie oleju w temperaturze powyżej 240°C powoduje pociemnienie produktu końcowego.

Otrzymane sposobem według wynalazku spoiwo lakiernicze charakteryzuje się dobrymi własnościami użytkowymi. Posiada stosunkowo niską lepkość i krótki czas schnięcia oraz dobrą przyczepność do podłoża, daje przy tym twarde powłoki i łatwo emulguje się z wilgocią.

Sposobem według wynalazku reaktory połączone szeregowo napełnia się olejem z wyjątkiem jednego, w którym pozostawia się wolną przestrzeń. Do cyrkulującego w obiegu, ogrzanego oleju, dozują się dwucyklopentadien. Wolna przestrzeń reaktora, niewypełniona fazą ciekłą w wyniku cyrkulacji przez układ cieczy reakcyjnej napełnia się po krótkim czasie parami cyklopentadienu i dwucyklopentadienu.

Prowadząc cyrkulację fazy ciekłej przez układ wttryskuje się ją do fazy gazowej stwarzając korzystne warunki kontaktu oleju z cyklopentadienem. Proces prowadzi się w ciągu kilkunastu godzin otrzymując spoiwo lakiernicze o korzystnych własnościach użytkowych.

Przykład I. Do układu reaktorów, połączonych szeregowo w zamknięty obieg, wprowadzono 4 tony oleju rybiego i po ogrzaniu do 240°C rozpoczęto dozowanie dwucyklopentadienu z szybko-

cią 100 l/h. Dozowanie prowadzono w ciągu 18 godzin z jednoczesną cyrkulacją oleju przez wypełnioną fazą gazową wolną od oleju przestrzeń jednego z reaktorów. Uzyskano spoiwo lakiernicze w czasie schnięcia 16 godzin, emulgujące wilgoć, dające powłoki o dobrej przyczepności i o twardości względem szkła równej 0,4.

Przykład II. Przeprowadzono syntezę jak w przykładzie I wprowadzając do reaktorów olej rzepakowy, i dozując dwucyklopentadien w ilości 150 l/h. Uzyskano spoiwo lakiernicze o czasie schnięcia wynoszącym 35 godzin, dające powłoki o twardości względem szkła równej 0,45.

Przykład III. Przeprowadzono syntezę jak w przykładzie I wprowadzając do reaktorów olej sojowy i dozując z szybkością 150 l/h dwucyklopentadienu w postaci 75 procentowego roztworu w mieszaninie węglowodorów, złożonej głównie z benzenu i z nieznacznych ilości CS₂ oraz węglowodorów nienasyconych i nasyconych alifatycznych i cykloalifatycznych. Otrzymano spoiwo o czasie schnięcia, wynoszącym 18 godzin, dające powłoki o dobrej przyczepności i o twardości równej 0,35.

Przykład IV. Przeprowadzono syntezę jak w przykładzie I. Do układu reaktorów dozowano dwucyklopentadien, uruchamiając równoczesne dozowanie oleju rybiego i odbierając spoiwo w sposób ciągły. Proces prowadzono w ciągu 50 godzin uzyskując spoiwo o własnościach jak przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania spoiwa lakierniczego z nieschnących i schnących olejów pochodzenia zwierzęcego i roślinnego na drodze reakcji tych olejów z cyklopentadienem i dwucyklopentadienem w układzie zamkniętym połączonych szeregowo reaktorów zawierających olej, do którego dozuje się dwucyklopentadien, znamienny tym, że jeden z reaktorów wypełniony jest w całości lub w części fazą gazową, zawierającą pary cyklopentadienu i dwucyklopentadienu w proporcjach regulowanych temperaturą i ciśnieniem, przez którą cirkuluje się rozproszoną fazą ciekłą, przy czym ciśnienie fazy gazowej zawiera się w granicach 1,0—1,5 ata, a temperatura fazy ciekłej wynosi 230—250°C.