

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 96767

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

MKP C08f 27/00

Zgłoszono: 18.03.74 (P. 169635)

Pierwszeństwo: 20.03.73 Wielka Brytania

Int. Cl.<sup>2</sup>  
C08F 210/14

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.75

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1978

CATIELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,  
Haga (Holandia)

## Sposób wytwarzania nowych adduktów polipentenamerów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych polimerycznych adduktów zawierających ugrupowanie karboksylowe, stosowanych jako składniki wiążące do farb i lakierów, na przykład wodnych farb osadzonych elektrolitycznie.

Polipentenamery (zwane także poli/1-pentenyleny) są znanymi związkami, które można preparować na drodze stereospecyficznej polimeryzacji cyklopentenu w obecności odpowiednich katalizatorów korzystnie w obecności alifatycznych alkenowych nienasyconych modyfikatorów. Konsystencja polipentenamerów może różnić się od cieczy do związków gumowatych tych o super wysokim ciężarze cząsteczkowym, zależnie od parametrów polimeryzacji.

Konfiguracja może różnić się od wysokiej zawartości izomeru trans do 100% izomeru cis, na przykład przez wybór typu katalizatora. Odpowiednimi katalizatorami polimeryzacji są metale VB, VIB i VIIB grupy układu okresowego, jak również związki takich metali, jak V, Cr, Mn, Nb, Mo, Te, W i Re.

Lepszymi katalizatorami są produkty reakcji związków molibdenu lub wolframu ze związkami metaloorganicznymi, w szczególności związkami glinoorganicznymi.

Stosowane w opisie określenie „ciekły polipentenamer” oznacza polipentenamer, który jest cieczą w temperaturze 20°C i obejmuje wybrane polipentenamery o lepkości pomiędzy 10 i 10000 cP

2

w 20°C. Ciężar molekularny ( $M_n$ ) tych polipentenamerów jest przeważnie pomiędzy 500 i 15000, korzystnie pomiędzy 1000 i 5000.

Z niemieckich opisów patentowych nr 2 028 716 i 2 028 935 oraz francuskich opisów patentowych nr 2 039 195 i 2 072 653 znane są metody otrzymywania ciekłych polipentenamerów, obejmujące ogólnie obecność alkenylowych nienasyconych modyfikatorów podczas polimeryzacji w ilości aż do 50% wagowych, na przykład do 25% wagowych, korzystnie od 1—10% wag., licząc na cyklopenten. Odpowiednimi modyfikatorami są na przykład eten, propen, izobuten, penten-1, styren, trans-heksen-2-allylobenzen, chlorek winylu, octan winylu, heksadien-1,5-dwuwinylobenzen itp.

Modyfikator można dodawać przed lub podczas polimeryzacji, która trwa tak długo, jak długo aktywny jest jeszcze katalizator. Wyższe temperatury polimeryzacji na przykład powyżej 30°C faworyzują produkcję polipentenamerów o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Według wynalazku, sposób wytwarzania nowych polimerycznych adduktów zawierających ugrupowanie karboksylowe poprzez reakcję alkenowego nienasyconego kwasu dwukarboksylowego lub jego bezwodnika i nienasyconego polimeru polega na reakcji alkenowego nienasyconego kwasu dwukarboksylowego lub jego bezwodnika z ciekłym polipentenamerem w temperaturze 130—230°C.

Korzystnie jest, jeśli alkenowym nienasyconym kwasem dwukarboksylowym (lub jego bezwodnikiem) jest jeden z alkenowych nienasyconych kwasów dwukarboksylowych klasy alfa-beta o 4—5 atomach węgla w cząsteczce, przykładami których są kwas maleinowy, fumarowy metylomaleinowy, metylenobursztynowy. Preferowany jest kwas maleinowy lub jego bezwodnik.

Przypuszcza się, że addukty powstają w reakcji podwójnego wiązania kwasu dwukarboksylowego lub jego bezwodnika, z podwójnym wiązaniem polipentenameru, głównie przez reakcje podstarawiania i addycji. Reakcję addycji dobrze prowadzić jest w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze pomiędzy 130°C i 230°C, korzystnie pomiędzy 160°C i 200°C, i bez rozpuszczalników.

Niskie temperatury reakcji sprzyjają powstawaniu produktów o niskiej lepkości. Czas reakcji waha się przeważnie od 1 do 5 godzin. Przebieg reakcji jest kontrolowany takimi metodami, jak chromatografią gazową, analizą wolnego bezwodnika maleinowego lub przez pomiar lepkości. Ilość stosowanego alkenowego nienasyconego kwasu dwukarboksylowego lub jego bezwodnika waha się pomiędzy 1 a 50% wagowymi, licząc na polipentenamer, przy czym korzystniej jest stosować ilości pomiędzy 2 a 15% wagowymi, zwłaszcza gdy addukt będzie stosowany w zestawie farb. Podczas reakcji może być obecny inhibitor, aby zapobiec żelowaniu i nadmiernemu wzrostowi lepkości. Odpowiednimi inhibitorami są na przykład związki miedziowe talkie, jak naftenian miedziowy i kaprylan miedziowy, kwas etylenodwuamino-czterooctowy i acetyloacetone. Inhibitor można stosować w ilości 0,005—5% wagowych korzystnie 0,01—0,5% wagowych, licząc na polipentenamer plus kwas dwukarboksylowy lub jego bezwodnik.

Nowe dotychczas nieznanne addukty mogą być stosowane do wielu celów, w szczególności jako spoiwa do powierzchniowych mieszanek pokrywających. Addukty spreparowane z polipentenamerów z małymi ilościami np. 1 do 4% wagowych alkenowych nienasyconych kwasów dwukarboksylowych lub ich bezwodników, mogą być stosowane jako komponenty, w opartych na rozpuszczalniku, suszonych na powietrzu lub termoutwardzalnych mieszanek albo (częściowo lub całkowicie zobojętnione) jako składniki wodnych farb emulsyjnych. Addukty spreparowane z 4 do 15% wagowymi licząc na polipentenamer alkenowych nienasyconych kwasów dwukarboksylowych lub ich bezwodników, mogą być stosowane w formie częściowo lub całkowicie zobojętnionej, jako składniki wiążące w wodnych zestawach farbiarskich np. do celów elektrolitycznego osadzania.

Mogą być dodawane takie rozpuszczalniki liotropowe, jak eter monobutyłowy glikolu etylenowego, lepiej w ilości do 50% wagowych adduktu. Preferowanymi środkami neutralizującymi są zasady azotowe takie, jak amoniak lub aminy np. trójetyloamina. Mogą być dodawane pigmenty, wypełniacze, środki dyspersyjne i inne komponenty znane w farbiarstwie oraz takie dodatkowe oddzielne komponenty wiążące, jak żywice np. żywice fenolowo-formaldehydowe, żywice moczni-

kowo-formaldehydowe, żywice melaminowo-formaldehydowe, żywice alkidowe, żywice epoksydowe i ich pochodne, żywice alkidowe itd.

Substancje wiążące (lepiszcza) oparte na adduktach wytwarzanych sposobem według wynalazku mają doskonałą przyczepność do gołej stali a także stali bondaryzowanej (fosfatyzowanej). W stosunku do polibutadienu o niskim ciężarze cząsteczkowym można uzyskać lepszą odporność na tlen i większy efektywny wpływ inhibitorów na utlenianie. Wymuszone starzenie adduktu zawierającego lepiszcze (np. 24 godz. w 50°C) może być użyteczne dla polepszenia odporności na korozję utwardzonych powłok.

Niżej podane przykłady ilustrują wynalazek. Części i procenty podane są wagowo, o ile nie zaznaczono inaczej. Ciężary cząsteczkowe oznaczono specjalną metodą chromatograficzną kalibrowaną polistyrenem. Stal bondaryzowana jest stalą fosfatyzowaną znaną jako „bonder 97”; stal goła jest stalą odtuszczonej. W próbie w komorze solnej wartości dla rdzewienia były oznaczone próbą taśmową.

Przykład I. Polipentenamer (135 g) o ciężarze cząsteczkowym ( $M_w$ ) 7500 i lepkości 2760 cP w 20°C (Hoeppler DIN 53015) i naftenian miedzi (0,34 g) umieszczono w 500 ml szklanym reaktorze i mieszano przez 1 godzinę w temperaturze 110°C w atmosferze azotu. Temperatura wzrosła do 120°C po czym podano bezwodnik maleinowy (15 g).

Mieszaninę utrzymywano w temperaturze 180°C przez 3 godziny. Po oziębieniu do 80°C dodano 20 części wagowych eteru monobutyłowego glikolu etylenowego do 80 części wagowych zmaleinowanego polipentenameru. Taka mieszanina adduktu posiada lepkość 2200 cP w 23°C. Zobojętniono ją trójetyloaminą w ilości 50% ilości teoretycznej i rozcieńczono odmineralizowaną wodą, aby uzyskać roztwór zawierający 25% wagowych stałego produktu.

Mieszaninę pigmentową spreparowano z 7 części wagowych  $TiO_2$ , 1 części wagowej glinki i 12 części wagowych czerwonego tlenku żelaza. W młynie kulowym mieszaninę pigmentową i część 25%-owego roztworu połączono w stosunku wagowym 1:2. Pastę w młynie kulowym mieszano z dalszą ilością 25%-owego wagowego roztworu aby uzyskać stosunek pigmentu do lepiszcza 0,4 i następnie łatwo rozcieńczono odmineralizowaną wodą uzyskując trwały roztwór zawierający 15% wagowych stałego produktu i pH 9,5.

Ten 15%-owy roztwór osadzono elektrolitycznie na bondaryzowanych i odtuszczonych płytach stalowych (powierzchnia 330 cm<sup>2</sup>) przez 2 minuty przy stałym napięciu 150V i temperaturze 25°C. Opór właściwy wynosił 1050 om cm, napięcie przebicia 250V grubość filmu 25 mikronów. Filmy nagrzewano w temperaturze 180° przez 30 min. Własności filmu były następujące (dla płyty z obu stali):

Twardość Bucholz'a (DIN 53153) 85  
Odporność na uderzenie (BS 1361—1952) proste pierwsze zniszczenie przy 56 cm kg

Odporność na uderzenie przemiennie pierwsze zniszczenie przy 34 cm kg

Wygląd filmu dobry

Podczas badania w komorze solnej (ASTM B 117—64) pełzanie podrdzewieniowe było następujące:

Płyta ze stali bonderyzowanej po 96 godzinach 1—2 mm

Płyta ze stali bonderyzowanej po 240 godzinach 1—5 mm

Płyta ze stali odtłuszczonej po 96 godzinach 2—5 mm

Z danych tych można wnioskować, że nowe i dotychczas nieznanne addukty wg tego wynalazku dają dobrą odporność na korozję, zarówno na stali bonderyzowanej jak i odtłuszczonej.

Przykład II. Powtórzono przykład I z tym wyjątkiem, że stosowano polipentenamer o ciężarze cząsteczkowym ( $M_w$ ) 5000. Stosowane napięcie dla stali bonderyzowanej i dla stali gołej wynosiło odpowiednio 40 i 50 Volt, a własności filmu były następujące:

Twierdność Bucholza 95

Odporność na uderzenie proste pierwsze zniszczenie przy 79 cm kg

Odporność na uderzenie przemiennie pierwsze zniszczenie przy 56 cm kg

Podczas badania w komorze solnej pełzanie podrdzewieniowe wynosiło:

na stali bonderyzowanej po 96 godz. 4—7 mm

na stali bonderyzowanej po 240 godz. 7—8 mm

na stali odtłuszczonej po 96 godz. 3—4 mm

na stali odtłuszczonej po 240 godz. 2—4 mm

Przykład III. Powtórzono przykład I z tym wyjątkiem, że stosowano polipentenamer o ciężarze cząsteczkowym ( $M_w$ ) 2400. Stosowane napięcie dla stali bonderyzowanej i dla stali gołej wynosiło, odpowiednio, 35 i 45 Volt a własności filmu były następujące:

Twierdność Bucholza 90

Odporność na uderzenie proste pierwsze zniszczenie przy 79 cm kg

Odporność na uderzenie przemiennie pierwsze zniszczenie przy 79 cm kg

Podczas badania w komorze solnej pełzanie podrdzewieniowe wynosiło:

na stali bonderyzowanej po 96 godz. 3—4 mm

na stali bonderyzowanej po 240 godz. 1—3 mm

na stali odtłuszczonej po 96 godz. 3—5 mm

na stali odtłuszczonej po 240 godz. 3—5 mm

Gdy polipentenamer zastąpiono handlowym polibutadieniem o niskim ciężarze cząsteczkowym całkowitą utratę przyczepności podczas badania w komorze solnej uzyskano po 240 godz.

Przykład IV. Lepszą odporność na utlenia-

nie wykazano na podstawie eksperymentu porównawczego:

Lepkość próbki polipentenameru (mierzona wg ASTM D-445 w 25°C) wzrasta od wartości początkowej 685 cP do 781 cP po 1 tygodniowym mieszaniu w temperaturze 60°C na otwartym powietrzu: wzrost lepkości 15,5%.

Lepkość próbki handlowego polibutadienu o niskim ciężarze cząsteczkowym wzrosła w tych samych warunkach od 640 cP do 955 cP tj. wzrost lepkości o 49%.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych adduktów polipentenamerów zawierających ugrupowanie karboksylowe przez reakcję alkenowego nienasyconego kwasu dwukarboksylowego lub jego bezwodnika z nienasyconym polimerem, **znamienny tym**, że alkenowy, nienasycony kwas dwukarboksylowy lub jego bezwodnik poddaje się reakcji z ciekłym polipentenamerem w temperaturze 130°—230°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ciekły polipentenamer o lepkości pomiędzy 10 a 10 000 cP w temperaturze 20°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ciekły polipentenamer o ciężarze cząsteczkowym ( $M_w$ ) w granicach 500 i 15 000.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się ciekły polipentenamer o ciężarze cząsteczkowym ( $M_w$ ) w granicach 1000 a 5000.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkenowy nienasycony kwas dwukarboksylowy stosuje się kwas dwukarboksylowy o 4—5 atomach węgla w cząsteczce.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako alkenowy nienasycony kwas dwukarboksylowy stosuje się kwas maleinowy lub jego bezwodnik.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciekły polipentenamer reaguje z alkenowym nienasyconym kwasem dwukarboksylowym lub jego bezwodnikiem w temperaturze w granicach 160°C i 200°C.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkenowy nienasycony kwas dwukarboksylowy lub jego bezwodnik stosuje się w ilości 1—50% wagowych ciekłego polipentenameru.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że alkenowy nienasycony kwas dwukarboksylowy lub jego bezwodnik stosuje się w ilości 2—15% wagowych ciekłego polipentenameru.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności inhibitora.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że jako inhibitor stosuje się związek miedzi.