



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.III.1967 (P 119 342)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.VII.1970

Kl. 22 g, 3/66

MKP C 09 d, 3/66

UKD

Twórca wynalazku: mgr inż. Helena Rakowska

Właściciel patentu: Instytut Badawczo-Projektowy Przemysłu Farb i Lakierów, Gliwice (Polska)

Wodorozpuszczalne spoiwo lakiernicze schnące w podwyższonej temperaturze

1

Przedmiotem wynalazku jest wodorozpuszczalne spoiwo lakiernicze, otrzymywane przez modyfikację wodorozpuszczalnej żywicy poliestrowej żywicą fenolową typu rezolu.

Znane spoiwa wodorozpuszczalne tego typu, schnące w podwyższonej temperaturze, składają się z wodorozpuszczalnych żywic poliestrowych, modyfikowanych wodorozpuszczalnymi żywicami fenolowymi typu rezoli, otrzymywanymi w obecności wodorotlenków metali jako katalizatorów.

Wodorozpuszczalne żywice poliestrowe otrzymuje się z olejów posiadających wiązania nienasycone izolowane, względnie sprzężone, zdolne do reakcji Dielsa-Aldera oraz alkoholi dwuwodorotlenowych lub wielowodorotlenowych, szczególnie pierwszorzędowych.

Zamiast olejów stosowane są również kwasy tłuszczowe tych olejów albo alifatyczne lub aromatyczne kwasy dwu- lub wielokarboksylowe, względnie ich bezwodniki.

Żywice fenolowe typu rezoli otrzymuje się z fenoli i aldehydów, zwłaszcza formaldehydu, w obecności takich katalizatorów jak: wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, wodorotlenek litu, wodorotlenek wapnia, wodorotlenek baru, węglan baru, chlorek manganu, amoniak, mono-, dwu-, i trójmetyloamina, mono-, dwu- i trójetyloamina, mono-, dwu- i trójetanoloamina, butyloamina, cykloheksyloetanolamina, tetrahydroksyetyloamina.

2

Żywice fenolowe typu rezoli, przeznaczone do modyfikacji lakierniczych żywic poliestrowych, wytwarzane są w obecności wodorotlenku sodu, wodorotlenku wapnia lub wodorotlenku baru jako katalizatorów. Po zakończeniu reakcji syntezy rezolu, katalizatory usuwane są z żywicy. W przeciwnym przypadku związki te wprowadzone zostają do spoiwa, a następnie do powłoki lakierniczej, wywierając niekorzystny wpływ na jej własności, jak zmniejszenie odporności na działanie wody i obniżenie własności przeciwrzecznych.

Rezole, otrzymywane znanymi dotychczas sposobami w obecności amin jako katalizatorów, nie posiadają własności powłokotwórczych.

Celem wynalazku jest otrzymywanie wodorozpuszczalnego spoiwa lakierniczego, nie posiadającego wyżej wymienionych wad.

W spoiwie według wynalazku stosuje się rezol, otrzymany przez reakcję 1 mola fenolu, z formaldehydem w ilości 1 do 3 moli, najkorzystniej 1,1 mola. Jako katalizator stosuje się dwuetanoloaminę w ilości 0,02—0,09 mola lub trójetanoloaminę, względnie mieszaninę tych amin w dowolnej proporcji. Reakcję prowadzi się w temperaturze poniżej 100°C w czasie 1 do 3 godzin, przy pH powyżej 7,2. Otrzymany rezol, o barwie słomkowej zawierający około 50% substancji suchej, rozpuszcza się częściowo w wodzie i nieograniczenie w mieszaninie, składającej się z 1 części objętościowej monoeteru etylowego glikolu etylenowego

i 4 części objętościowych wody. Rezol ten charakteryzuje się dobrą stabilnością przez okres 8—16 tygodni.

Dwuetanoamina, trójetanoamina, względnie mieszanina tych związków, stosowana przy syntezie żywicy fenolowej, daje duże korzyści: katalizuje reakcję fenolu z formaldehydem, eliminuje pracochłonny i kłopotliwy proces usuwania katalizatora z rezolu przy modyfikacji żywicy poliestrowej, zwiększa rozpuszczalność otrzymanych spoiw w wodzie, polepsza stabilność spoiw, a także rozlewność oraz wygląd zewnętrzny wytworzonych z nich powłok. Wodorozpuszczalne spoiwo lakiernicze otrzymuje się przez zmieszanie 1 części wagowej rezolu, wytworzonego według opisanego sposobu z 1—4 częściami wagowymi żywicy poliestrowej, wytworzonej znanymi metodami.

Otrzymane spoiwo posiada barwę słomkową i pH powyżej 7,2; jest ono nieograniczenie rozcieńczalne wodą i stabilne przez okres około 6 miesięcy.

Powłoka, wytworzona przez naniesienie spoiwa na powierzchnię metalową, wysuszona w temperaturze 130—180°C w czasie 30—120 minut, posiada korzystne własności fizyko-chemiczne. Elastyczność powłoki o grubości około 30 μ , oznaczona metodą według normy PN-53/C-81526 wynosi 1 mm. Odporność na uderzenie, oznaczona według normy PN-54/C-81526 osiąga 50 cm, twardość względna oznaczona według normy PN-53/C-81530 wykazuje wartość powyżej 0,18. Powłoka zanurzona w wodzie przez 72 godziny nie ulega zmianom.

Własności spoiw i otrzymanych z nich powłok zależne są od stosunku wagowego żywicy poliestrowej do rezolu. Wzrost zawartości żywicy poliestrowej w spoiwie wpływa na podwyższenie elastyczności powłoki, natomiast wzrost zawartości rezolu powoduje powiększenie twardości powłoki.

Przykład. Otrzymywanie wodorozpuszczalnej żywicy poliestrowej: kwasy tłuszczowe zdehydratowanego oleju rycynowego w ilości 0,35 mola ogrzewa się w temperaturze 180°C w ciągu 3 go-

dzin, z bezwodnikiem maleinowym w ilości 0,29 mola, po czym wprowadza się 0,54 mola glikolu etylenowego oraz 0,18 mola trójmetylopropanu. Mieszaninę ogrzewa się następnie w temperaturze 150°C do osiągnięcia wartości liczby kwasowej 115 mg KOH/g.

Otrzymany poliester neutralizuje się do pH 7,2 mieszaniną 25%-owego wodnego roztworu amoniaku i trójetanoaminy w stosunku objętościowym 2:1, a następnie rozcieńcza n-butanołem do zawartości 50% substancji suchej.

Otrzymywanie żywicy rezolowej: 1 mol fenolu miesza się z formaliną w ilości 1,1 mola oraz dwuetanoaminą w ilości 0,02 mola i ogrzewa w temperaturze 98°C w ciągu 80 minut, a następnie szybko ochładza do temperatury pokojowej.

Otrzymywanie spoiwa: wodorozpuszczalną żywicę poliestrową miesza się z żywicą rezolową w stosunku wagowym 4 części żywicy poliestrowej na 1 część żywicy rezolowej, w przeliczeniu na substancję suchą.

Otrzymane spoiwo posiada barwę słomkową i wartość pH 7,4; jest ono nieograniczenie rozcieńczalne wodą i stabilne przez okres 6 miesięcy. Powłoka o grubości 30 μ otrzymana ze spoiwa, wysuszona w temperaturze 170°C w czasie 20 minut, wykazuje następujące własności: elastyczność według normy PN-53/C-81526 — 1 mm; odporność na uderzenie według normy PN-54/C-81526 — 50 cm; twardość względna według normy PN-53/C-81530 — 0,20. Powłoka zanurzona w wodzie przez okres 72 godzin nie wykazuje zmian.

Zastrzeżenie patentowe

Wodorozpuszczalne spoiwo lakiernicze schnące w podwyższonej temperaturze, składające się z zobojętnionej żywicy poliestrowej i żywicy fenolowej typu rezolu, **znamiennie tym**, że zawiera żywicę rezolową otrzymaną przez reakcję fenolu z formaldehydem w obecności dwuetanoaminy i/lub trójetanoaminy.