



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58467

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.X.1966 (P 116 949)

Pierwszeństwo: 26.IV.1966 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 15.XI.1969

Kl. 22 g, 3

22g, 3/58

MKP C 09 d, 3/58

UKD

Współtwórcy wynalazku: Günther Schönsee, mgr Eberhard Schrötter,
dr mgr Heinz Magdanz, dr mgr Karl Berger,
mgr Werner Müller

Właściciel patentu: Institut für Lacke und Farben, Magdeburg (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnych spoiw

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wodorozcieńczalnych spoiw, na bazie modyfikowanych poliestrów i epoksydowanych estrów kwasów tłuszczowych, do wyrobu farb malarskich.

Znane jest łączenie poliestrów wytworzonych z kwasów wielokarboksylowych, kwasów jednoroboksylowych i wielowodorotlenowych alkoholi, o liczbach kwasowych w granicach 80—120, z epoksydowanymi nienasyconymi estrami kwasów tłuszczowych.

W tym celu wytwarza się w procesie dwustopniowym poliester o wymienionej liczbie kwasowej i chłodząc miesza go się z epoksydowanymi estrami kwasów tłuszczowych. Przed lub w czasie mieszania kwaśne poliestry zobojętnia się za pomocą amin lub amoniaku. Powyższym sposobem otrzymuje się mieszaniny, które są rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach jednak są nie wystarczająco rozpuszczalne w wodzie. Fakt ten spowodowany wysoką liczbą kwasową poliestrów, która wymaga stosowania dużych dodatków epoksydowanych kwasów tłuszczowych.

Znane jest ponadto przeprowadzenie częściowego estru alkidowego o dużej liczbie kwasowej otrzymanego w procesie dwustopniowym i w związku międzycząsteczkowy za pomocą epoksydowanych estrów kwasów tłuszczowych. W tym celu składniki miesza się w temperaturze podwyższonej najlepiej w granicach 70—80°C, przy czym jeden ze składników stosuje się w stanie rozpuszczonym

2

w odpowiednim organicznym rozpuszczalniku mieszającym się z wodą. Grupy karboksylowe częściowego poliestru poddaje się częściowej reakcji z bardzo reaktywnymi w porównaniu do grup karboksylowych grupami epoksydowymi estru kwasu tłuszczowego. Wada tego sposobu polega na tym, że stosuje się poliester wytwarzany skomplikowanym sposobem dwustopniowym w trudnym do opamiętania procesie technologicznym. Ponadto konieczny jest trzeci stopień reakcji, wymagający bardzo dokładnego ciągłego kontrolowania przebiegu reakcji, w celu uzyskania częściowej przemiany, uniknięcia żelatynizacji produkcji, a także w celu zachowania wystarczającej kwasowości końcowej poliestru częściowego.

Wystarczającą wodoodporność powłok otrzymanych z rozpuszczalnych w wodzie spoiw można uzyskać tylko wtedy, jeśli grupy karboksylowe, niezbędne do nadania spoiwu rozpuszczalności w wodzie, w czasie tworzenia się powłoki zostają chemicznie związane z grupami epoksydowymi epoksydowanego estru kwasu tłuszczowego. Dlatego też przy zastosowaniu poliestru wyżej opisanego, posiadającego dużą liczbę kwasową, niezbędny jest znaczny udział epoksydowanego estru kwasu tłuszczowego. Ten znaczny dodatek estrów obniża w dużym stopniu wodorozcieńczalność takich spoiw i jednocześnie prowadzi do otrzymywania bardzo miękkich powłok malarskich.

Celem wynalazku jest usunięcie tych wad i

uproszczenie sposobu wytwarzania spoiw wodorozcieńczalnych.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania wodorozcieńczalnych spoiw, który pozwala na osiągnięcie celu wynalazku.

Według wynalazku w jednostopniowym procesie wytwarza się zubożniony poliester o liczbie kwasowej 30—75 mg KOH/g, najlepiej 40—65 mg KOH/g, a następnie w obecności rozpuszczalnika mieszającego się z wodą najlepiej w obecności jednego z eterów glikoli, miesza w temperaturze 20—70°C z epoksydowanymi estrami kwasów tłuszczowych korzystnie z epoksydowanymi olejami.

Proces prowadzi się w taki sposób, że wytwarza się poliester przez kondensację kwasu dwukarboksylowego, alkoholu wielowodorotlenowego i kwasu jednokarboksylowego w procesie jednostopniowym w temperaturach 180—200°C. Skład poliestru dobiera się w taki sposób, aby molarny stosunek alkoholu wielowodorotlenowego do kwasu dwukarboksylowego odpowiadał wartości 0,5—1,0 korzystnie 0,8 a stosunek molarny kwasu jednokarboksylowego do kwasu dwukarboksylowego odpowiadał wartości 0,4 = 0,8, korzystnie 0,6. Proces kondensacji przerywa się gdy produkt reakcji osiągnie liczbę kwasową 30—75, korzystnie 40—65.

Produkt kondensacji rozpuszcza się w rozpuszczalniku mieszającym się z wodą, korzystnie w jednym z eterów glikoli. Wolne grupy karboksylowe poliestru zubożniają się amoniakiem albo aminą. Środek zubożniający można dodawać przed lub w czasie dodawania epoksydowanego estru kwasu tłuszczowego lub oleju epoksydowanego do roztworu poliestru w temperaturze normalnej lub nieznacznie podwyższonej na przykład 20—70°C. Korzystnie jest wprowadzać do poliestru epoksydowane estry kwasów tłuszczowych o zawartości co najmniej 7% tlenu zawartego w grupach epoksydowych. Dodawana ilość tych estrów zależy od jego liczby kwasowej modyfikowanego poliestru i zawartości tlenu epoksydowego w epoksydowanym estrze oraz od żądanych właściwości produktu końcowego.

Sposób według wynalazku ma w porównaniu do znanych sposobów tę zaletę, że do mieszaniny stosuje się poliestry, które wytwarza się w jednostopniowym nieskomplikowanym procesie przy czym posiadają one znacznie niższe liczby kwasowe. Składnik poliestrowy sam posiada właściwości spoiwa. Przez łączenie go ze związkami epoksydowymi otrzymuje się według wynalazku farby malarskie, wodorozcieńczalne, bez konieczności stosowania jak w znanym sposobie reakcji addycji pomiędzy obu składnikami. Ponadto stosunek grup karboksylowych do grup epoksydowych można zmieniać w taki sposób, aby pewne właściwości powłok, jak wodoodporność, przyczepność i trwałość osiągnęły optymalne wartości.

Osiąga się to głównie dzięki temu, że wobec mniejszej liczby kwasowej składników poliestrowych, do związania grup karboksylowych potrzebne są mniejsze ilości epoksydowanych estrów kwasów tłuszczowych. W produktach wytworzonych według wynalazku następuje rozdzielenie warstw

przy rozrzedzaniu wodą dopiero przy takim rozcieńczeniu, które z punktu widzenia praktycznego nie ma znaczenia.

Jako kwasy wielokarboksylowe stosuje się w sposobie według wynalazku nasycone lub nienasycone, alifatyczne albo aromatyczne kwasy dwu trój — lub czterokarboksylowe, na przykład kwas adypinowy, kwas sebacynowy, kwas maleinowy, kwas ftalowy, kwas trójmelitowy, kwas piromelityowy, kwas fumarowy, kwas ftalowy, kwas izoftalowy, kwas tereftalowy i inne.

Jako kwasy jednokarboksylowe stosuje się nienasycone lub nasycone alifatyczne albo aromatyczne kwasy na przykład kwasy tłuszczowe występujące w naturalnych olejach schnących, półsuchnych lub nieschnących, syntetyczne kwasy karboksylowe o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych otrzymywane przez utlenianie parafiny lub kwasy karboksylowe otrzymane przez karboksylację nienasyconych węglowodorów, kwasy tłuszczowe oleju talowego, kwasy żywiczne, kwas benzoowy albo pochodne otrzymane przez podstawienie kwasu benzoowego.

Jako wielowodorotlenowe alkohole stosuje się glikole, triole, arytryty a także związki o więcej niż czterech grupach hydroksylowych jak też niższe związki z grupami epoksydowymi, na przykład glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol propylenowy, glikol neopentylenowy, gliceryna, trójmetylolektan, trójmetylolepropan, pentaerytryt, dwupentaerytryt, i inne, oraz mieszaniny tych związków.

Jako organiczne rozpuszczalniki mieszające się z wodą stosuje się zwłaszcza etery glikoli.

Stosowane według wynalazku epoksydowane estry kwasów tłuszczowych lub inne związki epoksydowe powinny zawierać możliwie dużo tlenu epoksydowego. Zwykle stosuje się epoksydowane schnące i półsuchne oleje naturalne, na przykład olej lniany i sojowy o zawartości tlenu epoksydowego 7—12%.

Powłoki z farb malarskich wypala się w temperaturach 140—175°C. Czas wypalania zależy od temperatury. Korzystnie stosuje się temperaturę wypalania 160°C i czas wypalania 30 minut. Przy wypalaniu uwalniają się ze spoiwa lotne w temperaturze wypalania substancje zubożniające. Wolne grupy karboksylowe reagują z reaktywnymi grupami epoksydowymi tworząc związki estrowe.

Spoiwa otrzymane według wynalazku tworzą powłoki o dużej wodoodporności i zdolności ochronnej przed korozją. Powłoki te mają bardzo dobrą elastyczność i przyczepność. Przez kombinację modyfikowanych poliesterów ze związkami epoksydowymi uzyskuje się wzmoczoną zdolność przyjmowania pigmentu i zwiększoną odporność na zółknięcie. Nawet przy bardzo wysokich zawartościach pigmentów uzyskuje się powłoki o bardzo dobrej przyczepności i elastyczności. Trwałość farb malarskich wytworzonych ze spoiwa według wynalazku jest doskonała zarówno przy magazynowaniu w stanie suchym jak również po zmieszaniu z wodą.

Wynalazek objaśniają niżej podane przykłady.

Przykład I. Mieszaninę składającą się z 237,5 g pentaerytrytu, 322,5 g bezwodnika kwasu ftalowego i 495,0 g kwasu tłuszczowego oleju talowego (liczba zmydlenia 197 mg KOH/g) ogrzewa się do 185°C i prowadzi się kondensację do momentu otrzymania poliestru o liczbie kwasowej 49 mg KOH/g oraz zawartości kwasów tłuszczowych 49%. Następnie ochładza się mieszaninę reakcyjną do 120°C i dodaje silnie mieszając 250 g eteru jednoetylowego glikolu etylenowego. Alkoholewowy roztwór poliestru ochładza się do około 70°C i zadaje 88 g trójetyloaminy w celu zobojętnienia wolnych grup karboksylowych. Zobojętniony roztwór poliestru miesza się z 226 g epoksydowanego oleju sojowego (zawartość tlenu epoksydowego około 7%). Po dodaniu, przed lub razem z epoksydowanym olejem sojowym dodaje się do roztworu poliestru 200 g tetraliny i 1350 g eteru jednoetylowego glikolu etylenowego. Dodawanie poszczególnych składników odbywa się przy intensywnym mieszaniu. Szczególną uwagę należy zwrócić na mieszanie przy dodawaniu wody.

Rozrzedzanie roztworu lepszycza do konsystencji roboczej następuje przez stopniowe dodawanie około 3250 g wody; ilość wody zależy od stosowanej metody nakładania powłok.

Przez zanurzenie powłoka się blachy wzorcowe farbą rozcieńczoną wodą. Powłoki suszy się przez krótki okres czasu na powietrzu i w ciągu 30 minut wypala w temperaturze 160°C. Badane powłoki wykazały następujące cechy:

próba twardości ołówkowa	3H
próba przyczepności (próba prostopadłych nacięć)	1
próba tłoczności Erichsena 10 (zerwanie blachy)	
próba na zginanie wzdłuż pręta żelaznego 2 mm	
odporność na działanie wody pęcherzyki tworzą się po 16 dniach.	

Przykład II. Poliester, którego skład i sposób wytwarzania odpowiada przykładowi I, otrzymuje się w postaci roztworu o następującym składzie:

1000 g żywicy poliestrowej
441 g eteru jednoetylowego glikolu etylenowego
88 g trójetyloaminy.

Około 550 g roztworu poliestru rozciera się z 226 g epoksydowanego oleju sojowego zawartość tlenu epoksydowego około 7%), 820 g dwutlenku tytanu (Kronos RN 56), 605 g talku i 5 g sadzy w młynie trójwalcowym stożkowym do rozcierania zawieszin do wielkości ziaren 15 µm. Do otrzymanej pasty dodaje się około 390 g roztworu poliestru, 693 g węgla krzemowego, 897 eteru jednoetylowego glikolu etylenowego i 344 g tetraliny. Miesza się najlepiej w mieszalniku szybkoobrotowym.

Pigmentowane spoiwo rozcieńcza się dodając około 3300 g wody. Farba malarska otrzymana według opisanej receptury, nadaje się do gruntowania przez zanurzanie, przy czym otrzymuje się powłoki o doskonałej wodoodporności, elastyczności i przyczepności, pomimo wysokiej zawartości pigmentu.

Cechy charakterystyczne farby do gruntowania: lepkość 20 sek/DIN — kubek z dyszą 4 mm/20°C temperatura zapłonu 69°C

Badanie powłok wypalanych w ciągu 30 minut w temperaturze 160°C wykazało następujące cechy:
przyczepność (próba prostokątnych nacięć) 1
próba tłoczności Erichsena 8 (blacha zrywa się)
próba na zginanie wzdłuż pręta żelaznego 2 mm
odporność powłoki na uderzenie 100 cm
odporność na działanie wody pęcherzyki tworzą się po 31 dniach.

Farby nierozcieńczone i rozcieńczone wodą są bardzo trwałe podczas magazynowania.

Przykład III. 237,5 g pentaerytrytu, 322,5 g bezwodnika kwasu ftalowego i 495,0 g kwasu tłuszczowego oleju rącznikowego (liczba kwasowa 197 mg KOH/g) miesza się i ogrzewa w 180°C w celu otrzymania modyfikowanego poliestru o liczbie kwasowej 49 mg KOH/g i zawartości kwasów tłuszczowych 43%. Z chwilą osiągnięcia wymaganej liczby kwasowej ochładza się mieszaninę reakcyjną do 120°C i zadaje mieszając 250 g jednobutyloвого eteru glikolu. Roztwór poliestru ochładza się do około 70°C i zadaje 88 g etyloaminy w celu zobojętnienia wolnych grup karboksylowych. Do zobojętnionego roztworu poliestru dodaje się mieszając 226 g epoksydowanego oleju sojowego (zawartość tlenu epoksydowego około 7%) w temperaturze pokojowej.

W czasie dodawania epoksydowanego oleju sojowego lub po jego dodaniu można do roztworu poliestru dodać 200 g jednobutyloвого eteru glikolu.

Roztwór spoiwa rozcieńcza się do konsystencji roboczej przez dodanie 2400 g wody przy intensywnym mieszaniu.

Przez zanurzenie blach doświadczalnych wytwarza się na nich powłoki z farby wodorozcieńczalnej i wypala w ciągu 30 minut w temperaturze 160°C. Badanie powłok wykazało co następuje:

Próba twardości ołówkowa	4H
przyczepność (próba prostokątnych nacięć) 1	
próba tłoczności Erichsena 10 (blacha zrywa się)	
próba na zginanie 2 mm	
odporność na działanie wody pęcherzyki tworzą się po 19 dniach.	

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnych spoiw ze zobojętnionych poliestrów, otrzymanych przez kondensację kwasów dwukarboksylowych, alkoholi wielowodorotlenowych i kwasów jednokarboksylowych, oraz z epoksydowanych estrów kwasów tłuszczowych, **znamienny tym**, że zobojętniony poliester o liczbie kwasowej 30—75 mg KOH/g, korzystnie 40—65 mg KOH/g i o stosunku molowym kwasu jednokarboksylowego do dwukarboksylowego 0,4 — 0,8, korzystnie 0,6 miesza się w temperaturze 20—70°C z epoksydowanymi estrami kwasów tłuszczowych, korzystnie epoksydowanymi olejami, w obecności rozpuszczalnika mieszającego się z wodą, korzystnie jednego z eterów glikoli.