

Warszawa, 21 sierpnia 1933 r.

2

URZĄD PATENTOWY

C09d 3/74



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

22g, 3/74

Nr 18204.

Kl. ~~22 h, j.~~

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

22g, 3/74

Sposób wytwarzania lakierów, kleiwa, środków impregacyjnych i podobnych.

Zgłoszono 6 lipca 1931 r.

Udzielono 27 marca 1933 r.

Pierwszeństwo: 7 lipca 1930 r. (Niemcy).

Wszystkie znane dotychczas związki wielowinylowe, o ile są dobrze rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach i wskutek tego mogą znaleźć zastosowanie do celów lakierniczych, wykazują stosunkowo niski punkt mięknięcia.

Obecnie stwierdzono, że rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach produkty kondensacji związków wielowinylowych i aldehydów dają znakomite powłoki, błony, materiały do gruntowania, kleiwo, środki impregacyjne i środki podobne. Produkty kondensacji związków wielowinylowych i aldehydów różnią się od znanych dotychczas związków wielowinylowych, jak octan wielowinylowy, chlorooctan wielowinylowy, eter wielowinylowy, dalej fenyl

wielowinylowy (wielostyrol), ester kwasu wieloakrylowego, przede wszystkim tem, że wykazują w porównaniu z wymienionymi związkami znacznie wyższy punkt mięknięcia. Produkty kondensacji, otrzymywane w drodze reakcji pomiędzy alkoholami wielowinyłowymi oraz aldehydami, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika organicznego, a które prawdopodobnie należy uważać za acetale alkoholu wielowinylowego, posiadają ponadto, w porównaniu do znanych wcześniej już bardzo elastycznych produktów, jeszcze większą elastyczność, tak iż filmy z nich wykonane wykazują nadzwyczajną wytrzymałość. W porównaniu z wielowinylochlorowcami, które również są odporniejsze na działanie ciepła

od wspomnianych powyżej związków wielowinylowych, wykazują tę wyższość, iż są lepiej rozpuszczalne w stosowanych zwykle rozpuszczalnikach i posiadają wyższą elastyczność.

Produkty kondensacji alkoholi wielowinylowych i aldehydów rozpuszczają się w znacznej ilości rozpuszczalników organicznych, zwłaszcza w węglowodorach chlorowanych, eterach glikolowych, jak np. eter glikolodwumetylowy, dalej dwuoksan, jak również w mieszaninie tych związków. Przeciwnie w estrach, alkoholach i węglowodorach są one wogóle mniej rozpuszczalne, które to związki jednak pomimo to mogą być zawarte w mieszaninie rozpuszczalników i zmieszane z sobą często mogą być nawet dobrymi rozpuszczalnikami. Np. mieszaniny alkoholu etylowego i benzenu wykazują często dobrą zdolność rozpuszczania wspomnianych produktów kondensacji. Ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych jest nieco różna zależnie od sposobu ich otrzymywania; nadający się najbardziej rozpuszczalnik daje się łatwo dobrać zapomocą prób wstępnych. Lepkość roztworów tych produktów kondensacji może się wahać w szerokich granicach.

Roztwory produktów kondensacji nadają się do wyrobu przezroczystych, bezbarwnych lakierów, filmów, środków do gruntowania kleiwa, środków impregnacyjnych i środków podobnych. Dają one przezroczyste, połyskujące powłoki o wysokiej wytrzymałości. Laki (powłoki) wytwarzane zapomocą wzmiankowanych produktów kondensacji odróżniają się od laków z estrów błonnikowych pewnością przylegania, tudzież odpornością na czynniki mechaniczne oraz chemiczne, a w szczególności swą odpornością na zmydlenie, a od laków nitrocelulozowych ponadto odpornością na działanie światła, przyczem wytrzymałość powłok wytworzonych zapomocą ich roztworów jest nadspodziewanie wysoka. I tak np. wytrzymałość na zgniecenie tych

powłok jest znacznie wyższa od powłok wytworzonych zapomocą estrów błonnikowych, np. octanu błonnika. W porównaniu z powłokami wytworzonymi zapomocą eterów błonnikowych, np. błonnika etylowego, powłoki wytworzone zapomocą wspomnianych produktów kondensacji wykazują znacznie większy połysk.

Na elastyczność powłok, wytworzonych z tych lakierów, można oddziaływać w znacznym stopniu, dodając do lakierów odpowiednich środków zmiękczających. Do tego celu dają się stosować najrozmaitsze, znane same przez się produkty, np. trudnoletne ciała, które również stosują się jako ciała zmiękczające zwłaszcza do octanu błonnika, jak np. pochodne toluenosulfamidu, ester kwasu fosforowego, trudnoletne estry, jak ester kwasu ftalowego, ester kwasu bursztynowego, dalej acetanilid etylowy i ciała podobne.

Lakiery i środki do gruntowania mogą również zawierać ponadto żywice, pochodne błonnika i ciała podobne, np. żywicowate produkty kondensacji aromatycznych oksywiązków, cykliczne ketony i aldehydy, dalej estry żywicowe, żywice z cyklicznych ketonów, kalafonja i inne. Ponadto mogą one zawierać pigmenty, ciała wypełniające, rozpuszczalne barwniki i ciała podobne. Przez odpowiedni dobór domieszek można zmieniać w szerokich granicach i dostosować do każdorazowych wymagań własności lakierów i środków do gruntowania względnie wytworzonych z nich powłok, np. zdolność przywierania, odporność na działanie wody, twardość i t. d.

Produkty, otrzymane z acetalu wielowinylowych, np. lakiery mogą mieć bardzo różnorodne zastosowanie. Nadają się one do wyrobu wszelkiego rodzaju politur i środków do gruntowania, lakierów do zanurzania, dalej lakierów do skór zarówno do wyrobu czarnych lakierów do skór, jak i do wyrobu skór srebrnych i złotobrokatowych. Lakiery te nadają się do zabezpiecza-

nia powierzchni metalowych od niszczących wpływów atmosferycznych, zwłaszcza one znakomitemi lakierami zabezpieczającymi od rdzy, gdyż otrzymane zapomocą nich błony lakierowe, dzięki swej odporności na działanie chemiczne, trudno ulegają uszkodzeniu i dzięki swej elastyczności nie wykazują skłonności do tworzenia rys i innych zjawisk starzenia się. Ponadto są one szczególnie odporne na wpływy mechaniczne, jak uderzenia, wstrząsy i tarcie. Lakierzy otrzymane według wynalazku można wprowadzać zapomocą metod zwykle stosowanych, np. natryskiwania, zanurzania, malowania, na najrozmaitsze podłoża, przede wszystkim na drzewo, dalej na metal, skórę, papier, wyroby włókiennicze, mury i przedmioty podobne. Do natryskiwania nadają się wogóle najlepiej produkty kondensacji, które wytwarzają roztwory o małej wiskozności. Podłoża mogą być pokryte uprzednio lakierami z pochodnych błonnika, lub innymi warstwami, np. lakierami olejnymi, żywicowymi, farbami olejnymi; z drugiej zaś strony powłoki otrzymane zapomocą wspomnianych lakierów i środków do gruntowania (powłoki lakierowe, warstwy szpachlowe i podobne) dają się pokrywać innymi lakierami, np. olejowymi, lakierami z pochodnych błonnikowych lub lakierami podobnymi, lakierami z elastycznych żywic i ciał podobnych. Tego rodzaju powłoki wykazują często gładką, połyskującą powierzchnię, ponieważ warstwa z materiału do gruntowania naogół mięknie tylko powoli lub nie mięknie wcale pod działaniem rozpuszczalników, zawartych w lakierze na niej nałożonym.

Zapomocą produktów kondensacji z alkoholi wielowinylowych i aldehydów można na materiałach wszelkiego rodzaju wytwarzać również efekty w rodzaju żył. W tym celu roztwór lakieru o potrzebnym stężeniu, który może zawierać rozpuszczone lub dokładnie rozdzielone barwniki, pigmenty, brzozy lub inne substancje zastępcze

(substraty), rozpryskuje się zapomocą zaopatrzonego w odpowiednią dyszę aparatu (pistoletu rozpryskującego) na powierzchniach, drzewie, papierze, szkłe, porcelanie i t. d., przyczem lakier, częściowo wskutek odparowywania rozpuszczalnika tuż po wyjściu z dyszy wytwarza nitki, dzięki czemu, poruszając odpowiednio pistoletem rozpryskującym, można na powierzchni wytworzyć żądane efekty.

Roztwory acetały wielowinylowych dają się ponadto stosować do impregnowania, przyczem materiały impregnowane odznaczają się wysoką wytrzymałością. I tak roztwory te nadają się bardzo dobrze do wyrobu usztywnień do kapeluszy i kapek do obuwia i t. d., dalej dzięki swej zdolności przywierania i sile klejącej jako spoiwo do wyrobów wszelkiego rodzaju, np. do włókien roślinnych i zwierzęcych, papieru, błonnika i innych przetworów błonnikowych, dalej do łączenia względnie sklejanie powierzchni, jak drzewa z drzewem, szkła ze szkłem, skóry z drzewem i materiałów podobnych.

Przykład I. Drzewo pokrywa się roztworem 25 części wagowych produktu, otrzymanego zapomocą kondensacji w roztworze alkoholowym alkoholu wielowinylowego z aldehydem octowym w 75 częściach wagowych spirytusu. Otrzymana warstwa posiada nadzwyczajną siłę przywierania i własności tej po dłuższym czasie nie traci, nawet gdy jest wystawiona na wpływy atmosferyczne, wilgoć i t. d. Nawet wówczas, gdy pod działaniem wody spęcznieje w pewnym stopniu, warstwa ta zachowuje swą siłę przywierania.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I i po wyschnięciu warstwy lakieru winylowego, pokrywa się ją warstwą lakieru olejnego, malując kilkakrotnie. Warstwa lakieru olejnego przywiera nadzwyczaj mocno do warstwy lakieru winylowego i dzięki temu jest związana mocno z podłożem drzewnym.

Tego rodzaju powłoki wykazują w porównaniu ze zwykłymi powłokami lakieru olejnego tę wyższość, iż nie mają skłonności do tworzenia rys oraz nie łuszczą się. Powłoki te dają się wytwarzać na podłożach wszelkiego rodzaju. Jako takie np. należy przytoczyć najrozmaitsze metale, szkło, kamień, papier, drzewo sztuczne i inne masy sztuczne, dalej materiały mające

własność pęcznienia lub wchłaniania, jak skóra, materiały włókiennicze, mur i t. d.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I i po wyschnięciu warstwy lakieru winylowego nakłada na nią warstwę lakieru z nitrocelulozy, która łączy się mocno z gruntem z żywicy winylowej. Odpowiednim lakierem jest lakier następujący.

15	części	wagowych	wełny	kolodjumowej	o niskiej	wisności
3	"	"	"	fosforanu	trójkrezyłowego	
7	"	"	"	estru	glicerynowego	kalafonji
25	"	"	"	octanu	butylowego	
15	"	"	"	butanolu		
15	"	"	"	octanu	etylowego	
20	"	"	"	lekkiej	benzyny	lub benzenu.

Tak samo nadają się również lakiery z najrozmaitszych pochodnych błonnikowych, lakiery olejne, lakiery kauczukowe i t. d.

Przykład IV. Do 70 części wagowych chlorku metylenowego wprowadza się, mieszając, 30 części wagowych produktu kondensacji, otrzymanego z alkoholu wielowinyłowego i aldehydu mrówkowego. Po rozpuszczeniu składników masę tę zagniata się z 6 częściami wagowymi czerwieni tlenku żelazowego i 1 częścią wagową sadzy i mieszaninę tę stosuje jako usztywnienie do kapek do obuwia.

Przykład V. Tarczę szklaną pokrywa się roztworem stężonym produktu kondensacji alkoholu wielowinyłowego i aldehydu mrówkowego, a po odparowaniu rozpuszczalnika zdejmuje wytworzoną jasną przezroczystą jednolitą błonę. Zależnie od ilości użytego acetalu wielowinyłowego, otrzymuje się więcej lub mniej grubą błonkę, którą można stosować podobnie jak i znane w przemyśle filmy z pochodnych błonnika, jako przezroczyste i wytrzymały papier. Błony te mogą zawierać domieszki różnego rodzaju, jak fosforan trójkrezyłowy, olej rycynowy, i można je ponadto barwić, dodając do nich barwników.

Przykład VI. Na tarczy szklanej o grubości około 4 mm wytwarza się jak w przykładzie poprzednim warstwę acetalu wielowinyłowego. Następnie na tarczę tę nakłada się zaopatrzoną w taką samą warstwę lakieru tarczę szklaną, a mianowicie w ten sposób, iż obie warstwy lakieru są zwrócone ku sobie, i tarcze te dociska do siebie pod ciśnieniem stosunkowo umiarkowanym (10 — 15 atm) w temperaturze 90 — 120°C, wskutek czego obie tarcze równomiernie równolegle do siebie przylegają do warstwy żywicy, przyczem należy baczyć, aby powierzchnia zetknięcia była pozbawiona luk i aby żywica nie zawierała wcale pęcherzyków powietrza. Osiąga się to zapomocą dodatkowego ogrzewania i utrzymywania materiału pod ciśnieniem. Po ochłodzeniu otrzymuje się jasną przezroczystą tarczę, która w porównaniu ze zwykłymi tarczami szklanymi wykazuje tę wyższość, iż przy uderzeniu i innych wstrząsach nie rozpryskuje się, lecz co najwyżej pęka.

Przykład VII. Wytwarza się produkt kondensacji alkoholu wielowinyłowego i aldehydu mrówkowego, zmydlając stężonym kwasem siarkowym w roztworze alko-

holowym octan wielowinylowy i działając jednocześnie aldehydem paraformaldehydowym na utworzony alkohol wielowinylowy. Ten produkt kondensacji rozpuszcza się w czterokrotnej ilości spirytusu i miesza z 5 częściami wagowymi estru dwubutyłowego kwasu ftalowego. Powstały roztwór stosuje się do impregnacji. Nada się on do wszelkich celów, które wymagają szczególnej elastyczności materiałów włókienniczych. I tak np. w roztworze tym zanurza się bawełnę, dopóki nie przesiąknie całkowicie, poczem odciska i suszy. Materiał w stosunku do wody jest całkowicie nieprzenikliwy i wykazuje wysoką zdolność elastycznego izolowania.

Przykład VIII. Ogrzewa się roztwór alkoholowy wysokowisnego octanu wielowinylowego z aldehydem octowym i 10%-ym kwasem solnym do całkowitego zmydlenia i jednoczesnej acetalizacji. Otrzymanym w ten sposób zobojętnionym roztworem acetalu wielowinylowego napawa się kilka taśm papieru, poczem te ostatnie suszy, nakłada jedną na drugą i sprasowuje w temperaturze umiarkowanej. Po ochłodzeniu otrzymuje się bardzo mocną jednolitą płytę, która jest bardzo odporna na działanie chemiczne i posiada wysoką zdolność izolowania elektrycznego.

Przykład IX. Zmydla się w roztworze benzenowym octan wielowinylowy stężonym kwasem fosforowym i jednocześnie działa benzaldehydem. W otrzymanym w ten sposób roztworze zobojętnionym acetalu wielowinylowego zanurza się kapelusze włosiowe lub filcowe dopóty, dopóki nie zostaną one przez roztwór przepojone. Czas potrzebny do tego celu zależy od grubości podlegającego napawaniu materiału. Następnie kapelusze suszy się na powietrzu lub przy użyciu umiarkowanego ciepła i zaraz potem formuje i prasuje. Po ochłodzeniu do temperatury zwykłej kapelusze zachowują kształt im nadany i można im jednak zapomocą ponownego ogrzewania do

temperatury około 80 — 100°C nadać ponownie inny kształt.

Opisane powyżej usztywnianie zapomocą estru wielowinylowego można stosować z takim samym dobrym skutkiem do usztywniania plecionek słomianych i filców i do napawania i usztywniania podszewek i materiałów podobnych.

Przykład X. Taśmę hamulcową, wytworzoną z włókien azbestowych o długości 60 cm, szerokości 5 cm i 4 mm grubości napawa się 20%-ym roztworem wspomnianego w przykładzie I acetalu wielowinylowego w spirytusie i nadmiar roztworu usuwa zapomocą wyciskania, poczem taśmę hamulcową suszy się na powietrzu.

Przykład XI. W celu wytworzenia doskonałego lakieru zabezpieczającego od rdzy rozpuszcza się 20 części wagowych acetalu wielowinylowego, otrzymanego zapomocą kondensacji w roztworze alkoholowym wysokowisnego alkoholu wielowinylowego z aldolem, w 60 częściach wagowych spirytusu, 10 częściach wagowych toluenu i 10 częściach wagowych nafty C (składającej się z mieszaniny 10 części wagowych toluenu z 90 częściami wagowymi węglowodorów, wrzących powyżej punktu wrzenia toluenu) i otrzymany roztwór zarabia 90 częściami wagowymi minji dopóty, dopóki nie otrzyma się stale trwałej zawiesziny minji w lakierze.

Przykład XII. Podobnie dobry lakier zabezpieczający od rdzy wytwarza się w sposób następujący: 25 części wagowych wspomnianego w przykładzie I acetalu wielowinylowego rozpuszcza się w 60 częściach wagowych acetonu i 40 częściach wagowych cykloheksanu i zarabia 30 częściami wagowymi bardzo miałkiego tlenku tytanowego.

Przykład XIII. W temperaturze zwykłej miesza się 0,25 cz. wag. 1,4-dwuamino-2,3-dwufenoksy-antrachinonu w 100 częściach wagowych 20%-ego roztworu żywicy winylo-acetalowej w mieszaninie rozpu-

szczalników, zawierającej benzen i etanol. Otrzymuje się przytem pięknie zabarwiony na czerwono lakier barwny, który po nałożeniu go zapomocą malowania na drzewo daje piękną czerwoną powłokę lakierową o dużej sile przywierania, odporną na działanie światła i wilgoci.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania lakierów, kleiwa,

środków impregacyjnych i podobnych produktów, znamienny tem, że stosuje się rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach produkty kondensacji związków wielowinylowych i aldehydów.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.