



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.11.74. (P. 176010)

Pierwszeństwo: 30.11.73 Austria

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1978

MKP C09d 3/60

Int. Cl.² C09D 3/60

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft, Wiedeń
(Austria)

Sposób wytwarzania środków wiążących rozpuszczalnych w wodzie

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środków wiążących, rozpuszczalnych w wodzie po całkowitym lub częściowym zobojętnieniu.

Z austriackiego opisu patentowego nr 303920 znane są środki powłokowe rozpuszczalne w wodzie, które stanowią kompozycję częściowo zestryfikowanych adduktów bezwodnika maleinowego z polimerami dienowymi i produktów kondensacji formaldehydu i kwasów fenolokarboksylowych i fenoli, oraz ewentualnie związku wielohydroksylowego o co najmniej dwóch grupach hydroksylowych. Te środki wiążące zaleca się do anodowego osadzania sposobem lakierowania elektrozanurzeniowego, w którym powlekanym półwyrobem nadaje się ochronną warstwę przeciwkorozyjną odporną na obciążenie mgłą solną i atmosferą przemysłową.

Wytwarzanie produktów kondensacji formaldehydu i pochodnych fenolu jest związane z powstawaniem podczas syntez znacznych ilości ścieków o poważnej zawartości soli nieorganicznych. Poza tym ścieki te zawierają ślady składników fenolowych, wskutek czego niezbędna jest kosztowna obróbka następcza. Również przy bezśladowym usunięciu fenolowych substancji towarzyszących, ścieki zawierające sole obciążają kolektor kanalizacyjny, stanowiąc tym samym problem dla ochrony środowiska.

Współstosowanie zmodyfikowanej żywicy obok

2 zawierającego grupy karboksylowe polimeru dienowego jest niezbędne, gdyż inaczej powłoki wykazują zbyt małe utwardzenie.

W przypadku nie zawierających kondensatu fenolowego środków wiążących można osiągnąć podwyższenie stopnia utwardzenia na drodze addycji α , β -nienasyconych kwasów dwukarboksylowych i bezwodników dwukarboksylowych do mieszanek polimerów dienowych z innymi, zdolnymi do addycji związkami, korzystnie estrami kwasów tłuszczowych.

Przykładowo w ujawnionym przez wyłożenie opisie patentowym Republiki Federalnej Niemiec DOS nr 2 016 223 zaproponowano poddawanie reakcji 10—70% nienasyconego estru kwasu tłuszczowego, na przykład oleju sojowego, razem z polimerem butadienowym i bezwodnikiem maleinowym.

Można łatwo pojąć, iż stosowany ester kwasu tłuszczowego praktycznie musi być wolny od grup hydroksylowych, gdyż inaczej wskutek możliwości estryfikacji bezwodnikiem maleinowym wystąpi żelowanie.

Podobny tok procesu opisuje się w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 489 704, gdzie kwas fumarowy przyłącza się do mieszanek kopolimerów butadien/styren z naturalnymi kwasami tłuszczowymi lub olejami.

Łatwo widocznym jest to, iż wskutek silnie różniącej się reaktywności oleju naturalnego lub po-

limeru dienowego w porównaniu z α , β -nienasyconym kwasem dwukarboksylowym, wyrażonej liczbami jodowymi 140 lub około 370—400, istnieje niebezpieczeństwo, że nienasycony kwas dwukarboksylowy lub bezwodnik przede wszystkim

przyłączy się do polimeru dienowego a mniej do oleju naturalnego, wskutek czego nie jest zapewnione jednorodne rozmieszczenie grup kwasowych. Stwierdzono, że możliwe jest wytwarzanie środków wiążących, rozpuszczalnych w wodzie po zobojętnieniu, które mają podobne właściwości, ale w przeciwieństwie do środków opisanych w stanie techniki nie zawierają żadnych produktów kondensacji formaldehydu i związków o charakterze fenolu i nie wykazują wad produktów znanych ze stanu techniki. Te środki wiążące można wytwarzać w prostszy sposób, a podczas ich produkcji nie otrzymuje się żadnych ścieków zawierających sole lub fenole.

Sposób wytwarzania środków wiążących, rozpuszczalnych w wodzie po całkowitym lub częściowym zobojętnieniu i przeznaczonych do lakierów oraz środków powłokowych, na podstawie produktów reakcji, wytworzonych z 70—90% wagowych polimeru dienowego, otrzymanego z alifatycznych lub alicyklicznych dienów o 4—6 atomach węgla a stanowiącego w przeważającej części homopolimer butadienowy o ciężarze cząsteczkowym 500—5000 i o udziale co najmniej 40% konfiguracji cis-1,4- a co najwyżej 40% konfiguracji 1,2-(winyl-), oraz wytworzonych z 10—30% wagowych bezwodnika maleinowego w temperaturze 150—250°C, przy czym następuje co najwyżej 70% obecnych lub potencjalnie obecnych grup karboksylowych estryfikuje się alkoholem-jednowodorotlenowym o 1—8 atomach węgla, polega według wynalazku na tym, że 60—95% wagowych tak otrzymanego, częściowo zestryfikowanego adduktu razem z 5—40% wagowymi żywcowatego kwasu wielohydroksywielokarboksylowego i liczbie kwasowej 30—250 mg KOH/g i o liczbie hydroksylowej 10—500 mg KOH/g, ewentualnie po częściowej reakcji w temperaturze co najwyżej 160°C, przeprowadza się w postaci soli, rozpuszczalną w wodzie.

Dzięki ich strukturze zabezpieczenie przeciwkorozyjne powłokami z tych materiałów, nałożonymi za pomocą lakierowania elektrozanurzeniowego na wstępnie nieobrabianej blaszce żelaznej jest wyraźnie lepsze niż w przypadku wiążących środków według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 489 704 omówionego w stanie techniki. Po pierwsze na drodze oddzielnego wytworzenia obu składników cząstkowych jest mianowicie możliwe odtwarzalne nastawianie w każdym z obu składników żywicy optymalnej zawartości grup karboksylowych dla lakierowania elektrozanurzeniowego, a nadto zawartość grup hydroksylowych w kwasie wielohydroksywielokarboksylowym stanowi dodatkową możliwość sieciowania podczas utwardzania błon, dzięki czemu podwyższa się ich odporność.

Częściowo zestryfikowany addukt tworzy się w znany sposób na drodze reakcji polimerów dienowych z α , β -nienasyconymi kwasami karboksylowymi i/lub kwasami dwukarboksylowymi i/lub

ich bezwodnikami i/lub półestrami oraz następnej reakcji z monoalkoholami. Jako polimery dienowe są w dalszej części opisu rozumiane niskocząsteczkowe, korzystnie ciekłe w temperaturze pokojowej oligomery sprzężonych dwuolefin, takich jak butadien-1,3, 2-metylobutadien-1,3, 2,3-dwumetylobutadien, cyklopentadien lub ich chlorowcowe pochodne, ewentualnie w postaci kopolimerów ze styrenem, α -metylostyrenem, winylo toluenem, octanem winylu, estrami kwasu (met)akrylowego lub (met) akrylonitrylem. Oligomery te mają ciężar cząsteczkowy 500—20000 i przeważnie zawierają izolowane wiązania podwójne, które mogą być ewentualnie częściowo uwodornione. Ich liczba jodowa (Wijs'a) wynosi 200—480. Możliwe jest także między innymi następne modyfikowanie polimerów dienowych na drodze polimerizacji szczepionej ze styrenem, winylo toluenem, α -metylostyrenem, estrami kwasu (met) akrylowego, akrylonitrylem.

Jako α , β -etylenowo nienasycone kwasy karboksylowe można stosować kwas (met) akrylowy, kwas meleinowy, bezwodnik maleinowy, półester kwasu maleinowego, kwas fumarowy lub kwas itakonowy. Przy stosowaniu półestrów kwasu maleinowego występuje w temperaturze reakcji z polimerem dienowym recykliczacja do bezwodnika maleinowego wobec równoczesnego odszczepienia alkoholu.

Reakcję między polimerem dienowym a korzystnie stosowanym bezwodnikiem maleinowym przeprowadza się aż do zupełnego związania bezwodnika. Następnie otrzymany produkt reakcji poddaje się reakcji z monoalkoholem w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. W celu przyspieszenia reakcji estryfikacji można stosować katalizatory, korzystnie aminy trzeciorzędowe. Za pomocą liczby kwasowej stwierdza się, że zestryfikowane jest co najwyżej 70% obecnych lub potencjalnie obecnych grup karboksylowych.

Odpowiednimi monoalkoholami są wszystkie alkanole, np. metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol, izobutanol, II-rz.-butanol itd., nadto półeter glikolu etylenowego, dwuetylenowego, polietylenowego lub propylenowego, np. eter jednometylowy glikolu etylenowego, eter jednoetylowy glikolu etylenowego, eter jednobutyłowy glikolu etylenowego, eter jednoetylowy glikolu dwuetylenowego, eter jednobutyłowy glikolu propylenowego itd.

Drugi składnik środka wiążącego wytwarzanego sposobem według wynalazku składa się z żywicznych kwasów wielohydroksywielokarboksylowych o liczbie kwasowej 30—250 mg KOH/g (według niemieckiej normy DIN nr 53402) i o liczbie wodorotlenowej 10—500 mg KOH/g (według niemieckiej normy DIN nr 53240)

Składniki te można wytworzyć rozmaitymi sposobami, np. na drodze niezupełnej estryfikacji kwasów mono-, dwu- lub wielokarboksylowych polialkoholami. Tego rodzaju kompozycje są dobrze znane w chemii nasyconych i nienasyconych żywic alkidowych. Także addukty bezwodnika maleinowego z nienasyconymi kwasami tłuszczowymi lub kwasami żywicznymi albo ich estry stanowią

takie kwasy wielokarboksylowe, które następnie poddaje się reakcji z polialkoholami w nadmiarze.

Polialkohole, których najprostszymi przedstawicielami są: glikol etylenowy, gliceryna, trójmetylopropan lub pentaerytryt, mogą same posiadać charakter żywiczny, tak jak np. glicedyłowy eter bisfenolu lub kopolimery styrenu i alkoholu alilowego. Wreszcie pod pojęciem kwasów wielohydroksywielokarboksylowych należy rozumieć też polimery kwasu (met) akrylowego z mono(met) akrylanem glikolu etylenowego lub mono(met)akrylanami glikolu propylenowego, ewentualnie wobec kopolimeryzacji z innymi estrami kwasu (met) akrylowego, styrenem, winylotoluenem lub (met) akryloamidem.

Środki wiążące wytwarzane sposobem według wynalazku, rozpuszczalne w wodzie po zobojętnieniu, składają się z 95–60% poliestru adduktu i 5–40% kwasu wielohydroksywielokarboksylowego, w przeliczeniu na stałą substancję żywiczną. Składniki cząstkowe występują korzystnie w postaci mieszaniny, ale mogą być także w temperaturze nie przekraczającej 160°C poddane częściowej kondensacji, która jednakże nie powinna zmniejszać rozpuszczalności w wodzie zobojętnionego produktu kondensacji.

Produkt z połączenia obu składników cząstkowych można w celu łatwiejszego manipulowania rozcieńczać rozpuszczalnikami tak, aby ostatecznie otrzymywać roztwory żywicy o 60–95% zawartości składnik wiążącego.

Odpowiednimi rozpuszczalnikami są alkohole, np. metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol, II-rz. butanol, III-rz. butanol, izobutanol i inne, nadto etery glikoli, np. eter jednoetylowy glikolu etylenowego, eter jednopropylowy glikolu propylenowego, eter dwuetylowy glikolu dwuetylenowego itd. Również odpowiednimi są ketony, takie jak metyloetyloketon, metyloizobutyloketon, 4-metoksy-4-metylopentanon-2 i alkohol dwuacetonowy.

Korzystnymi są rozpuszczalniki, które po odparowaniu z powłoki powodują najmniejsze obciążenie otoczenia. Do takich zalicza się przede wszystkim wodę, którą stosuje się do dalszego rozcieńczenia i która w postaci przetwórczej wiążącego środka według wynalazku stanowi największą część składników lotnych.

Aby móc wiążący środek według wynalazku rozpuszczać w wodzie, należy zobojętnić co najmniej 40% jego grup karboksylowych.

Odpowiednimi jako środki zobojętniające są wodorotlenki metali alkalicznych, np. wodorotlenek potasu, ale przede wszystkim związki zawierające zasadowe atomy azotu, np. amoniak i alifatyczne aminy lub alkanoloaminy. Zaliczają się do nich np. dwuetyloamina, trójetyloamina i ich homologi, dwuetanoloamina, dwumetyloetanoloamina, dwuizopropanoloamina itd. Te przynajmniej częściowo zobojętnione środki wiążące są rozpuszczalne w wodzie lub dają się rozcieńczyć wodą. W tym określeniu rozumie się, że środek wiążący można rozpuścić w wodzie bez utworzenia nierozpuszczalnego osadu czy nierozpuszczalnej warstwy wypływającej podczas wielodniowego składowania

w temperaturze pokojowej. Nie jest jednak konieczne, aby te roztwory wodne były całkowicie klarowne, lecz mogą one także wykazywać lekkie lub średnie zmętnienie. Zawartość stałego środka wiążącego w roztworze wodnym w postaci przetwórczej wynosi 3–40%.

Środki wiążące można nanosić na powierzchnię półwyrobu z ich roztworów wodnych w postaci przezroczystej lub pigmentowej. W tym celu znana jest znaczna ilość pigmentów i napełniaczy, np. dwutlenek tytanu, tlenki żelaza, sadza, pigmenty krzemianowe, trudno rozpuszczalne chromiany metali ziem alkalicznych lub ołowiu, trudno rozpuszczalne fosforany metali, nadające zabarwienie pigmenty organiczne, pigmenty metaliczne i inne. Te ewentualnie pigmentowane roztwory środka wiążącego można nanosić na powierzchnię półwyrobu na drodze malowania pędzlem, zanurzania lub natryskiwania.

Szczególnie korzystne jest nanoszenie na drodze sposobu elektrozanurzeniowego, przy czym półwyrob jest włączony jako anoda. Środki wiążące po utwardzeniu w temperaturze nie przekraczającej 200°C dają błony o nadzwyczajnie wysokiej odporności wobec wpływów korozyjnych. To działanie ochronne rozwijają środki wiążące według wynalazku w dalekiej mierze, niezależnie od jakości obróbki wstępnej powierzchni półwyrobu. Oznacza to dla praktyki przemysłowej, że uciążliwe procesy fosforanowania i chromianowania, które zazwyczaj są niezbędne dla polepszenia odporności przeciwkorozyjnej, mogą być w znacznej mierze zaniechane.

Podane niżej przepisy omawiają szczegółowo sporządzanie kilku wyjściowych składników cząstkowych, stosowanych do wytworzenia wiążącego środka sposobem według wynalazku.

Wytwarzanie estru adduktu. Składnik cząstkowy I A.

500 g ciekłego polibutadienu o lepkości 8 puazów /20°C, liczbie jodowej (według wynalazku amerykańskiej normy ASTM D 2078) około 450 i o mikrostrukturze składającej się z 70% udziału 1,4-cis- części, 28% 1,4-trans-części i 2% części 1,2-winyli 1,5 g naftenianu miedzi o 9% zawartości metalu, oraz 100 g bezwodnika maleinowego mieszając w kolbie trójszyjnej wobec doprowadzenia gazu obojętnego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin w temperaturze 200°C. Po upływie 4 godzin reakcji w temperaturze 200°C nie stwierdza się już wolnego bezwodnika maleinowego. Po ochłodzeniu do temperatury 90°C dodaje się w ciągu 1 godziny 50 g metanolu pod chłodnicą zwrotną. Gotowy składnik cząstkowy I A zawiera 97% substancji stałej i ma liczbę kwasową około 80 mg KOH/g. Lepkość roztworu 58 g składnika cząstkowego I A i 42 g eteru jednoetylowego glikolu etylenowego wynosi około 160 sekund (według normy niemieckiej DIN 53211).

Składnik cząstkowy IB.

340 g ciekłego polibutadienu o lepkości 8 puazów /20°C liczbie jodowej (według normy amerykańskiej ASTM D 2078) około 450 i o mikrostrukturze składającej się z 70% 1,4-cis-części, 28% 1,4-trans-części i 2% części 1,2-winyli, 60 g nie-

nasyconej żywicy węglowodorowej stanowiącej kopolimer cyklopentadienu, metylocyklopentadienu i izoprenu o średnim ciężarze cząsteczkowym około 600 i o liczbie jodowej 190, 1,5 naftenianu miedzi o 9% zawartości metalu, oraz 100 g bezwodnika maleinowego mieszając w kolbie trójszyjnej wobec doprowadzenia gazu obojętnego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin w temperaturze 200°C. Po upływie 3 godzin reakcji nie stwierdza się już obecności wolnego bezwodnika maleinowego. W temperaturze 100°C dodaje się mieszaninę 99 g eteru jednoetylowego glikolu etylenowego i 2 g trójetiloaminy. Gotowy składnik cząstkowy I B zawiera 93% substancji stałej i ma liczbę kwasową około 85 mg KOH/g. Lepkość roz-
tworu 71 g składnika cząstkowego I B i 29 g oc-
tanu eteru jednoetylowego glikolu etylenowego wynosi około 115 sekund (według normy niemiec-
kiej DIN nr 53211).

Składnik cząstkowy I C.

600 g ciekłego polibutadienu o lepkości 7 pua-
zów/25°C i o mikrostrukturze składającej się z
10% 1,4-cis-części, 45% 1,4-trans-części i 45% czę-
ści 1,2-winyłu, oraz 100 g bezwodnika maleinowe-
go mieszając w kolbie trójszyjnej wobec doprowa-
dzenia gazu obojętnego ogrzewa się pod chłodni-
cą zwrotną w ciągu 3 godzin w temperaturze
200°C. Po upływie 3 godzin reakcji w temperatu-
rze 200°C nie stwierdza się już obecności wolnego
bezwodnika maleinowego. W temperaturze 90°C
dodaje się powoli 50 g metanolu. Liczba kwasowa
wynosi wtedy 75 mg KOH/g. Żywica zawiera 98%
substancji stałej.

Wytwarzanie kwasów wielohydroksywielokarbo-
ksylowych. Składnik cząstkowy II M.

250 g kwasu tłuszczowego z oleju talowego i
100 g bezwodnika maleinowego mieszając w kol-
bie trójszyjnej w atmosferze gazu obojętnego o-
grzewa się do temperatury 220°C. Po upływie 7 go-
dzin reakcji nie stwierdza się już obecności wol-
nego bezwodnika maleinowego. W temperaturze
90°C powoli poprzez chłodnicę zwrotną dodaje się
mieszaninę 35 g metanolu i 3 g trójetiloaminy.
Produkt ma liczbę kwasową około 230 mg KOH/g.
W temperaturze 100°C do niego dodaje się 420 g
kopolimeru styrenu i alkoholu allilowego, wyka-
zującego średni ciężar cząsteczkowy 1500 oraz
1 mol wolnych grup hydroksylowych w 300 g sub-
stancji. Całość utrzymuje się w temperaturze
105°C w ciągu około 5 godzin i rozcieńcza 165 g
eteru jednoetylowego glikolu etylenowego i 165 g
izopropanolu. Gotowy składnik cząstkowy II M
zawiera 70% substancji stałej. Bezrozpuszczalniko-
wa żywica ma liczbę kwasową 98 mg KOH/g i li-
czbę wodorotlenową 90 mg KOH/g.

Składnik cząstkowy II N.

W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w miesza-
dło, doprowadzenie gazu obojętnego i oddzielną w-
ody, ogrzewa się 300 g odwodnionego oleju rycy-
nowego, 75 g kalafonii i 25 g kwasu tłuszczowe-
go z oleju talowego ze 130 g bezwodnika maleino-
wego do temperatury 200°C i utrzymuje się w
ciągu około 6 godzin, aż już nie stwierdza się o-
becności wolnego bezwodnika maleinowego. W
temperaturze 150°C dodaje się 90 g glikolu etyle-

nowego i 50 g pentaerytrytu. Wnet po rozprowa-
dzeniu jednorodnym wieloalkoholu, prowadzi się
łagodną estryfikację wobec ciągłego usuwania two-
rzącej się wody, aż liczba kwasowa żywicy wynie-
sie około 80 mg/KOH g. Całość rozcieńcza się 200 g
eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego. Roz-
twór żywicy zawiera około 75% substancji stałej.
Bezrozpuszczalnikowa żywica ma liczbę kwasową
80 mg KOH/g i liczbę wodorotlenową 185 mg
KOH/g.

Składnik cząstkowy II P.

W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w miesza-
dło i oddzielną wody, ze 192 g bezwodnika trójmeli-
towego, 148 g bezwodnika ftalowego, 166 g kwa-
su izoftalowego, 210 g trójmetylopropanu i 500 g
glicydyłowego estru rozgałęzionego, nasyconego
kwasu karboksylowego o 9—11 atomach węgla w
cząsteczce i o 90% trzeciorzędowych grup kar-
boksylowych i o liczbie kwasowej 300 mg KOH/g.
(Cardura R E-produkt firmy Shell Chemical Com-
pany) wytwarza się w temperaturze 160°C żywicę
poliestrową, przy czym powstaje 30 g wody rea-
kcyjnej. Żywica ma liczbę kwasową 55 mg KOH/g
i liczbę wodorotlenową 140 mg KOH/g. Wyżej o-
mówioną szarzę rozcieńcza się 375 g eteru jedno-
butyłowego glikolu etylenowego do 75% zawartoś-
ci substancji stałej.

Składnik cząstkowy II R.

W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w miesza-
dło i oddzielną wody, 600 g kalafonii estryfikuje się
150 g glikolu trójetylenowego w temperaturze
270°C do liczby kwasowej 15 mg KOH/g, przy
czym oddestylowuje 36 g wody.

388 g tego estru i 100 g bezwodnika maleino-
wego ogrzewa się do temperatury 220°C. Po upły-
wie 3 godziny reakcji nie stwierdza się już obec-
ności wolnego bezwodnika maleinowego. W tem-
peraturze 140°C produkt rozcieńcza się 60 g al-
koholu dwuacetonowego. Do całości dodaje się
135 g trójmetylopropanu i miesza w temperatu-
rze 120—130°C, aż liczba kwasowa spadnie do
wartości 100 mg KOH/g. Żywicę rozcieńcza się
izopropanolem do 75% zawartości substancji sta-
łej. Bezrozpuszczalnikowa żywica ma liczbę kwa-
sową 83 mg KOH/g i liczbę wodorotlenową 180 mg
KOH/g.

Składnik cząstkowy II S. Sporządza się miesza-
ninę z:

- 210 g izopropanolu,
- 30 g kwasu akrylowego,
- 30 g jednometakrylanu glikolu etylenowego,
- 60 g akrylanu 2-etyloheksylowego,
- 180 g styrenu,
- 3 g nitylu kwasu azodwuzomasłowego, oraz
- 6 g dodekanoliolu.

Jedną trzecią części tej mieszaniny mieszając w
kolbie reakcyjnej ogrzewa się w temperaturze
wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Pozostałe dwie
trzecie części tej mieszaniny dodaje się w spo-
sób ciągły w ciągu 4 godzin. Późniejsze dodanie
nitylu kwasu azodwuzomasłowego doprowadza
polimeryzację monomerów do zakończenia. Otrzy-
mana żywica zawiera 55% substancji stałej oraz
ma liczbę kwasową 78 mg KOH/g i liczbę wodo-
rotlenową 45 mg KOH/g.

Składnik cząstkowy II T.

192 g bezwodnika trójmelitowego i 200 g trójmetylolopropanu w kolbie szklanej mieszając i usuwając utworzoną wodę reakcyjną ogrzewa się w tem. 220°C aż liczba kwasowa wyniesie około 150 mg KOH/g. Liczba wodorotlenowa wynosi wtedy 370 mg KOH/g. Całość rozcieńcza się eterem jednobutyłowym glikolu etylenowego do 70% zawartości substancji stałej.

W podanych niżej przykładach I—VI pierwsze fragmenty objaśniają bliżej sposób według wynalazku a drugie fragmenty omawiają zastosowanie otrzymanego środka wiążącego.

Przykład I. 650 g składnika cząstkowego I A i 250 g składnika cząstkowego II M w 70% roztworze miesza się w temperaturze 80°C i rozcieńcza 175 g izopropanolu do 75% zawartości całej substancji stałej. Liczba kwasowa kompozycji żywicznej wynosi 85 mg KOH/g. Składniki cząstkowe występują w stosunku 80:20, w przeliczeniu na żywicę bezrozpuszczalnikową.

266 g tej 75% kompozycji żywicznej z 32 g dwutlenku tytanu (rutylu), 26 g pigmentu glinokrzemianowego i 2 g sadzy farbiarskiej miele się na trójwalcowym agregacie mielącym. Otrzymane 326 g pasty barwiącej mieszając zobojętnia się 0,16 mola amoniaku i mieszając rozcieńcza się powoli i zdejonizowaną wodą do 10% wagowej zawartości substancji stałej (odniesionej do środka wiążącego). Rozcieńczony roztwór lakierniczy ma odczyn o wartości pH = 6,7 i przewodność elektryczną 2800 μScm^{-1} (25°C). Roztwór lakierniczy wprowadza się do zbiornika metalowego, który w obwodzie prądu stałego jest włączony jako katoda. Do roztworu lakierniczego zanurza się odtłuszczoną, niefosforanowaną blachę stalową o powierzchni 200 cm^2 , która jest zbiegunowana jako anoda. Po przyłożeniu napięcia prądu stałego 150 V osadza się w ciągu 90 sekund na anodzie powłoka, którą można zalać wodą nie naruszając jej przyczepności. Powłokę utwardza się w temperaturze 160°C w ciągu 30 minut a wtedy tworzy ona gładką, przyczepną błonę o 20 μm grubości warstwy. Identycznie powleczone blachy stalowe poddaje się różnym badaniom lakierniczym, których wyniki zebrano w tablicy.

Przykład II. 600 g składnika cząstkowego I B i 187 g składnika cząstkowego II R w 75% roztworze miesza się w temperaturze 80°C i rozcieńcza 210 g eteru jednoetyłowego glikolu etylenowego do 70% zawartości całej substancji stałej. Liczba kwasowa kompozycji żywicznej wynosi 85 mg KOH/g. Składniki cząstkowe występują w stosunku 80:20, w przeliczeniu na żywicę bezrozpuszczalnikową. 286 g tej 70% kompozycji żywicznej miele się z 50 g czerwieni żelazowej sztucznej, 14 g pigmentu glinokrzemianowego i 2 g chromianu strontu na trójwalcowym agregacie mielącym. Otrzymaną czerwoną pastę barwiącą zobojętnia się 0,18 mola amoniaku i rozcieńcza dejonizowaną wodą analogicznie jak w przykładzie I. Rozcieńczony roztwór lakierniczy ma odczyn o wartości pH = 6,9 oraz przewodność elektryczną 2500 μScm^{-1} (25°C). Blachy stalowe powleka się analogicznie jak w przykładzie I. Powłoki utwar-

dza się w ciągu 30 minut w temperaturze 180°C a mają one grubość warstwy równą 22 μm .

Przykład III. 650 g składnika cząstkowego I A i 152 g składnika cząstkowego II P w 75% roztworze miesza się w temperaturze 60°C i rozcieńcza 190 g eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego. Roztwór żywicy zawiera 75% substancji stałej. Oba składniki cząstkowe występują w stosunku 85:15, w przeliczeniu na nielotną substancję środka wiążącego. 130 g tej kompozycji żywicznej zobojętnia się 0,10 mola trójetyloaminy. Dalszą przeróbkę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I.

Przykład IV. 650 g składnika cząstkowego I A i 127 g składnika cząstkowego II S miesza się na zimno. Próbką na szkle jest mętna. Składniki cząstkowe występują w stosunku 90:10. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 120°C. Po upływie 2 godzin reakcji próbka na szkle, również w stanie ochłodzonym, pozostaje klarowna. Całość rozcieńcza się eterem jednoetyłowym glikolu etylenowego do 75% zawartości substancji stałej. 133 g tego 75% roztworu żywicy zobojętnia się 0,10 mola amoniaku i rozcieńcza wodą do 10% zawartości substancji stałej. Roztwór ma odczyn o wartości pH = 6,9 i przewodność elektryczną 2600 μScm^{-1} (25°C).

Powlekania próbne, przeprowadzone analogicznie jak w przykładzie I, dowodzą, że w zakresie napięć 120—220V otrzymuje się stale błonę o grubości 20 μm .

Przykład V. 600 g składnika cząstkowego I B i 173 g składnika cząstkowego II N mieszając ogrzewa się w temperaturze 130°C, aż lepkość według Gardner'a-Holdt'a dla 70% roztworu w eterze jednobutyłowym glikolu etylenowego wzrośnie z początkowego stopnia N do stopnia S—T (w skali Gardner'a). Całość chłodzi się do temperatury 80°C i rozcieńcza izopropanolem do 70% zawartości substancji stałej. Składniki cząstkowe występują w stosunku 70:30. 140 g tego roztworu żywicy zobojętnia się 0,12 mola wodorotlenku potasowego i analogicznie jak w przykładzie I rozcieńcza się destylowaną wodą. Roztwór jest klarowny i ma odczyn o wartości pH = 8,0.

Przykład VI. 610 g składnika cząstkowego I C 570 g składników cząstkowych II T w temperaturze 120°C poddaje się częściowej kondensacji, aż lepkość według Gardner'a-Holdt'a dla 70% roztworu w eterze jednobutyłowym glikolu etylenowego wzrośnie z początkowego stopnia K do N. Całość rozcieńcza się eterem jednobutyłowym glikolu dwuetylenowego do 80% zawartości substancji stałej. Składniki cząstkowe występują w stosunku 60:40. 125 g tego roztworu żywicy zobojętnia się 0,12 mola N,N-dwumetyloetanoloaminy i rozcieńcza wodą do 30% zawartości substancji stałej. Roztwór ten wylewa się na płytki z blachy stalowej i pozostawia w ciągu 15 minut w temperaturze pokojowej do odparowania. Po utwardzeniu w ciągu 30 minut w temperaturze 160°C, otrzymuje się przyczepną, twardą i elastyczną powłokę.

Przykład VII porównawczy. W celu udowodnienia postępowości niniejszego wynalazku, wy-

Tablica

Wyniki prób lakierniczych	Przykłady					Przykład VII porównawczy
	I	II	III	IV	V	
1	2	3	4	5	6	7
Najwyższe napięcie prądu stałego (w voltach)	180	200	210	220	180	250
Grubość warstwy (um)	25	28	22	20	21	24
Temperatura utwardzania (°C)	160	180	180	170	180	170
Czas utwardzania (min)	30	30	30	30	30	30
Powierzchnia	gładka	gładka	gładka	gładka	gładka	lekka struktura
Twardość w przyrządzie wahadłowym wg Persoz'a (s)	200	180	250	210	180	180
Wgłębność wg DIN 53156	8,0	8,2	7,5	6,7	8,0	7,8
Odporność na natrysk solny wg ASTM B 117—61 (godziny) na odtłuszczonej blasze stalowej	ponad 240	ponad 240	200	180	220	150
Odporność na starzenie +)	bardzo dobra	bardzo dobra	lekkie zakłócenia powierzchni	dobra	bardzo dobra	niedostateczna

+) Lakier badany miesza się w ciągu 10 dni w temperaturze 40°C w otwartym naczyniu, następnie powtarza się cykl próby a wyniki porównuje się z parametrami oryginału.

tworzą się środki wiążące według przykładu 1 ze strony 6 ujawnionego przez wyłożenie opisu patentowego RFN nr 2016223 (DOS), pigmentuje i rozcieńcza wodą. Aby umożliwić porównanie z przykładami niniejszego wynalazku, prowadzi się elektroforetyczne powlekanie nie na fosforanowanej blasze stalowej (metoda bonderyzacji-Bonder 125) lecz na odtłuszczonej, niefosforanowanej blasze stalowej o jakości dostępnej w handlu.

Wyniki prób lakierniczych są zestawione w tablicy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środków wiążących, rozpuszczalnych w wodzie po całkowitym lub częściowym zobojętnieniu i przeznaczonych do lakierów oraz środków powłokowych, na podstawie produktów reakcji wytworzonych z 70—90% wagowych polimeru dienowego, otrzymanego z alifatycznych lub alicyklicznych dienów o 4—6 atomach węgla i stanowiącego w przeważającej części homopolimer butadienowy o ciężarze cząsteczkowym 500—5000 i o udziale co najmniej 40% konfiguracji cis-1,4- a co najwyżej 40% konfiguracji 1,2-(winyl-), oraz wytworzonych z 10—30% wagowych bezwodnika maleinowego w temperaturze 150—250°C, przy czym następnie co najwyżej 70% obecnych lub potencjalnie obecnych grup karboksylowych estryfikuje się alkoholem jednowodorotlenowym o 1—8 atomach węgla, **znamienny tym**, że 60—95% wagowych tak otrzymanego, częściowo zestryfikowanego adduktu razem z 5—40% wagowymi żywicowatego kwasu wielohydroksywielokarboksylowego o liczbie kwasowej 30—250 mg KOH/g i o liczbie hydroksylowej 10—500 mg KOH/g, ewentualnie po częściowej reak-

cji w temperaturze co najwyżej 160°C, przeprowadza się w postaci soli rozpuszczalną w wodzie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwasy wielohydroksywielokarboksylowe stosuje się ewentualnie zmodyfikowane olejem poli-estry z polioli i kwasów mono-i/lub wielokarboksylowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwasy wielohydroksywielokarboksylowe stosuje się zestryfikowane polioli addukty bezwodnika maleinowego z nienasyconymi kwasami tłuszczowymi i/lub kwasami żywicznymi i/lub ich estrami nie zawierającymi grupy hydroksylowej.

4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że jako poliole stosuje się alkohole dwu-, trój- i czterowodorotlenowe.

5. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że jako poliole stosuje się żywicowate poliole o średnim ciężarze cząsteczkowym powyżej 200 i o przeciętnej zawartości trzech lub więcej grup hydroksylowych w cząsteczce.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako żywicowate poliole stosuje się kopolimery styrenu i alkoholu allilowego.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako żywicowate poliole stosuje się związki o więcej niż trzech potencjalnie obecnych grupach hydroksylowych w cząsteczce, korzystnie o postaci wieloepoksydowych związków o ogólnym wzorze, przedstawionym na rysunku.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwasy wielohydroksywielokarboksylowe stosuje się kopolimery korzystnie kwasu (met) akrylowego z mono (met) akrylanami glikolu o 2—4 atomach węgla, ewentualnie łącznie z innymi monomerami.

