

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

70596

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22g, 3/48

Zgłoszono: 05.02.1971 (P. 146032)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09d 3/48

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 17.06.1974

Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Ryszard Klimont, Zbigniew Brojer,
Jerzy Sas, Alfreda Rurańska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania żywic lakierniczych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic lakierniczych przez estryfikację polimerów, zawierających w cząsteczce grupy alkoholowe, kwasami tłuszczowymi, kwasami żywicznymi lub ich mieszaninami.

Znane są sposoby wytwarzania żywic lakierniczych przez estryfikację różnych polimerów kwasami tłuszczowymi, kwasami żywicznymi lub ich mieszaninami. Stosuje się do tego celu różne polimery, zawierające w cząsteczce grupy alkoholowe. Żyvice lakiernicze o szczególnie dobrych właściwościach powłokotwórczych uzyskuje się według znanych sposobów, stosując żyvice epoksydowe jako polimery zawierające grupy alkoholowe. Estryfikacji ulegają wówczas drugorzędowe grupy alkoholowe znajdujące się wzdłuż łańcucha cząsteczki; poza tym estry powstają również przez reakcję kwasów tłuszczowych i żywicznych z grupami epoksydowymi. Stosuje się do tego celu żyvice epoksydowe wytwarzane z dianu i epichlorohydryny w środowisku alkalicznym, charakteryzujące się liczbą epoksydową od 0,025 do 0,22, a zwłaszcza od 0,10 do 0,22 gramorównoważnika na 100 g i liczbowo średnim ciężarem cząsteczkowym od około 900 do około 3750, a zwłaszcza od około 900 do około 1400.

Estryfikację przeprowadza się przy użyciu kwasów tłuszczowych, kwasów żywicznych lub ich mieszanin. Jako kwasy tłuszczowe stosuje się przeważnie nienasycone, a także nasycone kwasy tłuszczowe w postaci czystych produktów lub technicznych mieszanin pochodzenia naturalnego. Stosuje się kwasy schnące i półschnące, na przykład kwasy tłuszczowe z oleju lnianego, słonecznikowego, sojowego i dehydratyzowanego oleju rycynowego, a także kwasy tłuszczowe oleju talowego. Można także stosować kwasy nieschnące, jak kwasy tłuszczowe oleju rycynowego i kokosowego, a także kwas laurynowy. Poza tym stosuje się kwasy żywiczne, najczęściej w postaci kalafonii, która stanowi mieszaninę techniczną różnych kwasów żywicznych. Często stosuje się także mieszaniny dwóch lub więcej spośród wymienionych kwasów. Uzyskiwane w ten sposób żyvice lakiernicze noszą nazwę techniczną „epoksyestry” lub „żyvice epoksyestrowe”

W zależności od pożądanych właściwości żywic epoksyestrowych, jak rozpuszczalność, schnięcie i własności powłok, stosuje się kwasy tłuszczowe i żywiczne przy estryfikacji żywic epoksydowych w różnym stosunku

w przeliczeniu na zawartość grup alkoholowych i epoksydowych w żywicy. Składniki kwasowe stosuje się na przykład w ilości odpowiadającej 30–50%, 50–70% lub 70–90% ilości stechiometrycznej.

Estryfikację przeprowadza się w temperaturze 200–270°C do osiągnięcia możliwie małej wartości liczby kwasowej. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się korzystnie rozpuszczalnik, na przykład ksylen, w celu ułatwienia odprowadzenia wody, powstającej w wyniku estryfikacji. Powłoki z żywic epoksyestrowych wytwarzanych znanymi sposobami odznaczają się dobrą twardością, połyskiem, odpornością na czynniki atmosferyczne i na chemikalia.

Obecnie stwierdzono, że żywice lakiernicze o szczególnie korzystnych właściwościach powłokotwórczych można wytwarzać przez estryfikację polimerów, zawierających w cząsteczce grupy alkoholowe, kwasami tłuszczowymi, kwasami żywicznymi lub ich mieszaninami, jeżeli jako polimery zawierające w cząsteczce grupy alkoholowe stosuje się produkty o wzorze ogólnym 1, w którym n wynosi od 15 do 52, a grupy końcowe R i R_1 są jednakowe lub różne i każda z nich oznacza atom wodoru, grupę 2,3-epoksypropylową, 2,3-dwuhydroksypropylową, 2-chloro-3-hydroksypropylową, 3-chloro-2-hydroksypropylową lub 3-fenoksy-2-hydroksypropylową.

Polimery o wzorze ogólnym 1 stosowane w sposobie według wynalazku są to produkty wytwarzane z dianu i epichlorohydryny w środowisku alkalicznym, przy czym stosunek molowy dianu do epichlorohydryny jest zbliżony do równomolowego. Pod względem chemicznym są to polihydroksytery o stosunkowo niewielkiej zawartości grup końcowych. Jako grupy końcowe mogą one korzystnie zawierać przeważnie grupy epoksydowe, przy czym grupy końcowe R i R_1 we wzorze ogólnym 1 oznaczają wówczas przeważnie grupy 2,3-epoksypropylowe. Liczba epoksydowa polimeru wynosi wówczas korzystnie od 0,001 do 0,023 gramorównoważnika na 100 g polimeru. Polimery stosowane w sposobie według wynalazku mają budowę łańcucha makrocząsteczki podobną do żywic epoksydowych stosowanych w znanych sposobach, ale mają znacznie większe ciężary cząsteczkowe. W sposobie według wynalazku stosuje się polimery o wzorze ogólnym 1, których liczbowo średni ciężar cząsteczkowy wynosi od 5 000 do 15 000, a graniczna liczba lepkościowa – od 20 do 43 ml/g.

Do wytwarzania żywic lakierniczych według wynalazku stosuje się kwasy tłuszczowe i kwasy żywiczne wymienione powyżej. Kwasy stosuje się przy estryfikacji w ilości wynoszącej 30–90% w stosunku do ilości stechiometrycznej, odpowiadającej zawartości grup alkoholowych i ewentualnie epoksydowych w wyjściowym polimerze. Estryfikację przeprowadza się w temperaturze 200–270°C, korzystnie z dodatkiem czynnika azeotropującego, zwłaszcza ksylenu.

Żywice lakiernicze uzyskiwane sposobem według wynalazku mają znacznie lepsze właściwości powłokotwórcze w porównaniu ze znanymi żywicami epoksyestrowymi. Wykazują one w szczególności większą szybkość schnięcia, większą twardość i o wiele lepszą odporność na działanie agresywnych substancji chemicznych.

P r z y k ł a d I. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszkadło elektryczne umieszcza się 360 g kwasów tłuszczowych oleju talowego i ogrzewa do temperatury 140°C, a następnie małymi porcjami przy ciągłym mieszanii dodaje się 640 g polihydroksyeteru o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 5200, granicznej liczbie lepkościowej 22,5 i liczbie epoksydowej 0,021 gramorównoważnika/100 g. Po dodaniu całej ilości polihydroksyeteru wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej 40 g ksylenu i ogrzewa do temperatury 225°C. Estryfikację prowadzi się w tej temperaturze z azeotropowym oddestylowaniem wody. Po uzyskaniu liczby kwasowej poniżej 10 mg KOH/g proces estryfikacji przerywa się przez obniżenie temperatury. Uzyskuje się żywicę lakierniczą, która odznacza się szybkim schnięciem w obecności sykatyw i bardzo dobrymi właściwościami powłokotwórczymi (twardość, odporność chemiczna).

P r z y k ł a d II. W aparaturze jak w przykładzie I umieszcza się 400 g kwasów tłuszczowych dehydratowanego oleju rycynowego, ogrzewa do temperatury 140°C, a następnie małymi porcjami dozuje się 600 g polihydroksyeteru o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 9000 i granicznej liczbie lepkościowej 32 ml/g, nie zawierającego praktycznie grup epoksydowych. Estryfikację prowadzi się z dodatkiem 40 g ksylenu jako czynnika azeotropującego w temperaturze 210°C. Dalszy przebieg syntezy jest analogiczny, jak w przykładzie I. Uzyskuje się żywicę lakierniczą o bardzo dobrych właściwościach błonotwórczych.

P r z y k ł a d III. W aparaturze jak w przykładzie I umieszcza się 200 g kwasów tłuszczowych oleju sojowego i ogrzewa do temperatury 140°C, a następnie małymi porcjami dozuje się 800 g polihydroksyeteru o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 6500, granicznej liczbie lepkościowej 26 ml/g i liczbie epoksydowej 0,019 gramorównoważników/100 g i ogrzewa do temperatury 240°C z dodatkiem 40 g ksylenu. Dalszy przebieg syntezy jest analogiczny jak w przykładzie I. Uzyskuje się żywicę lakierniczą o bardzo dobrych właściwościach błonotwórczych.

P r z y k ł a d IV. W aparaturze jak w przykładzie I umieszcza się 520 g kwasów tłuszczowych oleju lnianego

nego. W temperaturze 140°C dozuje się małymi porcjami 480 g polihydroksyeteru o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 14000 i granicznej liczbie lepkościowej 42 ml/g, nie zawierającego grup epoksydowych. Estryfikację prowadzi się w temperaturze 250°C z dodatkiem 40 g ksylenu. Dalszy przebieg syntezy jest analogiczny jak w przykładzie I. Uzyskuje się żywicę lakierniczą o bardzo dobrych własnościach błonotwórczych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic lakierniczych przez estryfikację polimerów, zawierających w cząsteczce grupy alkoholowe, kwasami tłuszczowymi, kwasami żywicznymi lub ich mieszaninami, znamienny tym, że jako polimery zawierające w cząsteczce grupy alkoholowe stosuje się produkty o wzorze ogólnym 1, w którym n wynosi od 15 do 52, a grupy końcowe R i R_1 są jednakowe lub różne i każda z nich oznacza atom wodoru, grupę 2,3-epoksypropylową, 2,3-dwuhydroksypropylową, 2-chloro-3-hydroksypropylową, 3-chloro-2-hydroksypropylową lub 3-fenoksy-2-hydroksypropylową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się polimer o wzorze ogólnym 1, którego liczbowo średni ciężar cząsteczkowy wynosi od 5 000 do 15 000.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się polimer o wzorze ogólnym 1, którego graniczna liczba lepkościowa wynosi od 20 do 43 ml/g.

4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że stosuje się polimer o wzorze ogólnym 1, którego liczba epoksydowa wynosi od 0,001 do 0,023 gramorównoważnika na 100 g polimeru.

