

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63116

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.II.1966 (P 113 148)

Pierwszeństwo: 20.XI.1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 20.VIII.1971

Kl. 22 g, 3/66

MKP C 09 d, 3/66

UKD

Twórca wynalazku: Werner Lohs

Właściciel patentu: VEB Lackkunstharz- und Lackfabrik Zwickau, Zwickau
(Niemiecka Republika Demokratyczna)Termoutwardzalne środki powłokowe na podstawie wodnych roztworów
żywic alkidowych i melaminowych

1

Przedmiotem wynalazku są termoutwardzalne środki powłokowe na podstawie wodnych roztworów żywic alkidowych i melaminowych.

Ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 283427 znane jest, że termoutwardzalne środki powłokowe całkowicie mieszające się z wodą w temperaturze pokojowej otrzymuje się przez zmieszanie trzech składników: (I) utwardzalnych pod wpływem temperatury metylołomelamin, o ewentualnie zestryfikowanych grupach metylołowych, (II) żywicy alkidowej zawierającej grupy karboksylowe, działającej plastyfikująco, o liczbie hydroksylowej 224—400 i o liczbie kwasowej około 40 lub wyższej, i (III) rozpuszczalnych w wodzie, silnie zasadowych związków azotowych, które tworzą mydła z żywicami alkidowymi. Wysoka liczba hydroksylowa żywicy zapewnia całkowitą mieszalność składników pomiędzy sobą, czyni jednak wypalone powłoki wrażliwymi na wodę.

W wyłożonym zgłoszeniu patentowym NRF nr 1185751 proponuje się w celu polepszenia wodoodporności powłok oraz odporności wodnego roztworu na składowanie, rozcieńczanie wodą, przebiegu procesu nakładania warstwy i zdolności pigmentowania przez zasadowe pigmenty, zestawienie takiej mieszaniny, która składa się z I eteru metylowego kondensatu maliminowo-formaldehadowego, zawierającego taką ilość grup metoksymetylowych, która co najmniej odpowiada ilości wolnych grup metylowych, II żywicy alkidowej o liczbie kwasowej od około 30 do 60 i o liczbie hydroksylowej od około 75 do 180, (III) silnie zasadowego związku azotowego, który tworzy mydło z żywicą alkidową, (IV) wody i (V) roz-

2

puszczalnika organicznego mieszalnego z wodą całkowicie lub w dużym stopniu.

Stwierdzono obecnie, że mieszaniny składające się z żywicy alkidowej o liczbie kwasowej wyższej od 60, rozpuszczalnego w wodzie, termoutwardzalnego eteru metylowego, rozpuszczalnika organicznego, całkowicie lub w dużym stopniu mieszalnego z wodą i silnie zasadowego związku azotowego, tworzącego z żywicą alkidową rozpuszczalne w wodzie mydło, stanowią rozpuszczalne w wodzie termoutwardzalne środki powłokowe, które wyróżniają się pod względem odporności na składowanie, zdolności przyjmowania pigmentów, jak i twardości, elastyczności i przyczepności wypalonych powłok. Środki powłokowe według wynalazku wyraźnie przewyższają środki podane w przykładach wyłożonego zgłoszenia patentowego NRF pod względem zachowania własności wiskozymetrycznych przy rozcieńczaniu wodą i pod względem wodoodporności otrzymanych z nich powłok.

Przedmiotem niniejszego wynalazku są termoutwardzalne środki powłokowe w oparciu o mieszaninę składającą się: (I) z żywicy alkidowej zawierającej grupy hydroksylowe i karboksylowe i działającej plastyfikująco o liczbie kwasowej od 60 do 120 i o liczbie hydroksylowej od 75 do 200, (II) silnie zasadowego związku azotowego, który z żywicą alkidową tworzy rozpuszczalne w wodzie mydło, (III) rozpuszczalnego w wodzie, termoutwardzalnego, wysoko zeterowanego eteru metylowego kondensatu melaminowo-formaldehadowego, (IV) wody i (V) z rozpuszczalnika organicznego, który całkowicie albo w znacznym stopniu miesza się z wodą i ze

składnikami żywcowymi (I) i (III). Składnik (V) stosuje się w ilości 0—35% całkowitego ciężaru składników (I) i (III), stosunek wagowy składnika (I) do składnika (III) wynosi od 95:5 do 60:40 w przeliczeniu na zawartość substancji suchej.

Żywice alkidowe, składnik oznaczony (I) otrzymuje się przez kondensację alkoholi wielowodorotlenowych, jak pentaerytryt, trójhdroksymetylopropan, heksantriol, glikol jedno- dwu- trójmetylenowy albo gliceryna, z wielokarboksylowymi nasyconymi lub nienasyconymi, alifatycznymi, hydroaromatycznymi i aromatycznymi kwasami karboksylowymi, przy czym żywice te modyfikuje się długołańcuchowymi, nasyconymi lub nienasyconymi kwasami jednokarboksylowymi albo kwasami żywicznymi.

Jako składnik (II) stosuje się silnie zasadowe związki azotowe tworzące rozpuszczalne w wodzie mydło ze składnikiem (I), korzystnie trzeciorzędowe aminy alifatyczne, trzeciorzędowe hydroksyalkiloaminy i trzeciorzędowe hydroksyalkilo-alkiloaminy.

Jako składnik (III) stosuje się kondensaty melaminowo-formaldehydowe wytworzone przez reakcję co najmniej 4 lub więcej moli formaldehydu z 1 molem melaminy i zetyfikowane metanolem tak, że więcej niż 50% grup hydroksymetylowych jest pod postacią grup metoksymetylowych.

Jako składnik (V) stosuje się rozpuszczalniki organiczne, całkowicie lub częściowo mieszalne z wodą oraz mieszalne ze składnikami (I) i (III). Należą do nich niższe alkohole alifatyczne włącznie z n-butanolem, ketanoalkohole, a szczególnie etery jednoalkilowe glikolu etylenowego. Te rozpuszczalniki organiczne zwiększają rozpuszczalność składnika (I), ułatwiają rozcieranie z trudno zwilżanymi pigmentami jak np. sadza, jak i zwiększają stabilność wytworzonego układu pigmentu. Rozpuszczalnik organiczny wywiera wpływ na zdolność rozcieńczania wodą i lepkość mieszanek żywic sztucznych.

Są dwie możliwości łączenia tych pięciu składników:

1. Łączenie w kolejności: składnik (I), (V), (III), (II) i na końcu składnik (IV).

2. Łączenie w kolejności: składnik (I) z (V), następnie składnik (II). Jako dalsze składniki następują po sobie składnik (III) i (IV).

Łączenie poszczególnych składników prowadzi się w temperaturze nie wyższej od 90°C. Składnik (III) dodaje się w temperaturze poniżej 50°C. W przypadku dodawania pigmentów do żywicy sztucznej można zrezygnować z obecności składnika (III), a korzystne jest stosowanie środków zwilżających, zwłaszcza niejonogowych.

Lakiery, wytworzone w oparciu o rozpuszczalne w wodzie preparaty z żywic sztucznych według wynalazku, stosuje się do seryjnego lakierowania, metodą natryskową lub zanurzeniową, przedmiotów metalowych, przy czym otrzymane powłoki odznaczają się właściwościami antykorozyjnymi.

W przykładach części są częściami wagowymi, a procenty procentami wagowymi.

Przykład I. 160 części opisanej dalej żywicy alkidowej łączy się (rozrabia, rozpuszcza) w temperaturze 80—90°C z 30 częściami eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego. Po oziębieniu do temperatury poniżej 50°C dodaje się 20 części trójetyleaminy i 62 części 75%-owego wodnego roztworu żywicy melaminowej i dobrze miesza się. Jako żywicę melaminową stosuje się eter sześciometylowy sześciohydroksymetylomelaminy, który otrzy-

muje się według znanych metod. (Helv. chim. acta 1941 e, 303, Gams, Widmer u. Fisch, o produktach kondensacji melaminowo-formaldehydowej). Ta mieszanina charakteryzuje się lepkością i daje się rozcieńczać szczególnie wodą. Wodny 35%-owy roztwór po naniesieniu za pomocą pistoletu natryskowego i po wypaleniu w 160°C przez 20 minut daje pozbawioną żółtego zabarwienia twardą, wolną od kraterów, powłokę.

100 części 50%-owego wodnego roztworu rozciera się z 40 częściami dwutlenku tytanu, następnie rozcieńcza wodą do lepkości 50—60 sekund oznaczanej kubkiem Forda nr 4. Przez zanurzenie lub natryskiwanie tego roztworu otrzymuje się powłoki, które wypalane w temperaturze 150°C w ciągu 60 minut dają warstwę o powierzchni odpornej na zarysowania, odznaczającej dobrym połyskiem, dobrą wodoodpornością i wysoką elastycznością.

Żywicę alkidową zastosowaną w tym przykładzie, otrzymuje się jak następuje: 226 g frakcji kwasów tłuszczowych C₉—C₁₁ o liczbie kwasowej 330 estryfikuje się za pomocą 136 g pentaerytrytu w temperaturze między 170 a 220°C tak długo, aż liczba kwasowa spadnie poniżej 5. Następnie dodaje się 148 g bezwodnika kwasu ftalowego, temperaturę utrzymuje się między 170 a 220°C, a liczba kwasowa spada do 68,5. Liczba hydroksylowa tej żywicy alkidowej wynosi 145.

Przykład II. 180 części opisanej dalej żywicy alkidowej miesza się dokładnie z 46 częściami eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego i z 23 częściami trójetyleaminy w temperaturze 50—70°C. Po oziębieniu do 30°C dodaje się jeszcze 70 części żywicy melaminowej zastosowanej w przykładzie I. Jeśli rozetrze się np. 100 części 50% wodnego roztworu wytworzonej mieszaniny z 50 częściami dwutlenku tytanu, to po wypaleniu w 150°C w ciągu 30 minut otrzymuje się twarde, błyszczące powłoki. Rozcieńczony wodny roztwór mieszaniny żywic jest jednakowo trwały w postaci niepigmentowanej jak z dodatkiem pigmentu.

Zastosowaną żywicę alkidową otrzymuje się w następujący sposób: 405 g kwasów tłuszczowych o frakcji C₇—C₉ o liczbie kwasowej 374 estryfikuje się w temperaturze od 170 do 220°C z 245 g pentaerytrytu. Reakcję prowadzi się tak długo, aż liczba kwasowa mieszaniny spadnie poniżej 5. Wtedy dodaje się 187 g bezwodnika kwasu ftalowego i 79 g kwasu adypinowego. Tę drugą reakcję estryfikacji przeprowadza się w temperaturze 170—190°C i przerywa, gdy liczba kwasowa mieszaniny wynosi 70. Liczba hydroksylowa tej żywicy alkilowej wynosi 128.

Przykład III. 110 części niżej opisanej żywicy alkidowej miesza się w temperaturze między 60 a 90°C z 28 częściami eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego i z 8 częściami butanolu. Następnie dodaje się 32 części żywicy melaminowej, identycznej z użytą w przykładzie II i 14 części trójetyleaminy, a następnie homogenizuje, przy czym temperatura nie powinna przekraczać 50°C.

100 części 50%-owego roztworu tej mieszaniny żywicy rozciera się z 60 częściami dwutlenku tytanu. Tę pastę rozcieńcza się wodą do uzyskania lepkości 50 sekund (kubka Forda), nanosi pistoletem natryskowym i wypala przez 30 minut w temperaturze 150°C. Otrzymuje się powłokę równomierną, błyszczącą, elastyczną o dobrej przyczepności do podłoża, nie zawierającą kraterów, o słabo żółtym zabarwieniu. Jeśli doda się do pasty jesz-

cze 0,5% kwasu p-toluenosulfonowego, w przeliczeniu na zawartość suchej żywicy, wówczas powłoka osiąga twardość 120 sekund wahadłowych według testu Königa.

Stosowaną w przykładzie żywicę alkidową otrzymuje się w następujący sposób: 426 g kwasu tłuszczowego rybnego i 432 g kwasów tłuszczowych o frakcji C₇—C₉ i o liczbie kwasowej 374 estryfikuje się 408 g pentaerytrytu w temperaturze od 170 do 225°C aż do uzyskania produktu o liczbie kwasowej 4. Następnie dodaje się 444 g bezwodnika kwasu ftalowego i mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 170—200°C, aż liczba kwasowa osiągnie wartość 72. Liczba hydroksylowa tej żywicy wynosi 123.

Próba porównawcza. W celu udowodnienia wyższości mieszanek żywic sztucznych, zgodnie z wynalazkiem nad żywicami sztucznymi opisanymi w wyłożonym zgłoszeniu patentowym NRF przeprowadzono następujące próby porównawcze. Mieszaniny żywic alkidowych, wytworzonych zgodnie z przykładem V cytowanego wyłożonego zgłoszenia patentowego nr 1185751 i zgodnie z przykładem III niniejszego wynalazku zneutralizowano aminę organiczną, rozcieńczono wodą destylowaną aż do zawartości 20% suchej substancji, sporządzając próbki w odstępach co 5%, a następnie przeprowadzono po-

miar lepkości wszystkich próbek. Wyniki zestawiono w tablicy I.

Z tabeli I wynika, że przy dodawaniu wody do mieszaniny według przykładu V wspomnianego zgłoszenia patentowego nr 1185751 NRF występuje nieprawidłowe zachowanie własności wiskozymetrycznych (lepkościowych). Natomiast zgodne z wynalazkiem mieszaniny wykazuje wybitne zachowanie własności wiskozymetrycznych przy rozcieńczaniu wodą.

Aby udowodnić lepszą odporność na wodę powłok wytworzonych w oparciu o mieszaninę żywic według wynalazku, użyto obydwóch wyżej wymienionych mieszanin. Po rozcieńczeniu wodą do 40% zawartości ciał stałych naniesiono powłoki na stalowe blachy za pomocą zanurzenia. Wypalano 30 minut w temperaturze 150°C a następnie zanurzono na 5 dni do wody destylowanej o temperaturze pokojowej. Podczas gdy powłoki według przykładu V zgłoszenia patentowego NRF nr 1185751 wykazywały znaczne zapęcherzenie, powłoki według przykładu III niniejszego wynalazku nie wykazywały ani utraty twardości, ani zapęcherzenia.

Zastrzeżenie patentowe

Termoutwardzalne środki powłokowe na podstawie wodnych roztworów żywic alkidowych i melaminowych, stanowiące mieszaninę składającą się: (I) z żywicy alkidowej zawierającej grupy hydroksylowe i karboksylowe i działającej plastyfikująco, (II) silnie zasadowego związku azotowego, tworzącego z żywicą alkidową rozpuszczalne w wodzie mydło, (III) eteru metylowego kondensatu melaminowo-formaldehidowego, rozpuszczalnego w wodzie w temperaturze pokojowej i utwardzalnego, (IV) z wody i (V) z rozpuszczalnika organicznego, mieszalnego z wodą i składnikami żywcowymi, **znamienny tym**, że stanowią mieszaninę, która zawiera: (I) działającą plastyfikująco żywicę alkidową o liczbie hydroksylowej 75 do 200 i liczbie kwasowej 60 do 120, (II) silnie zasadowy związek azotowy tworzący mydło, (III) kondensat melaminowo-formaldehidowy wytworzony przez reakcję co najmniej 4 lub więcej moli formaldehydu na 1 mol melaminy zeteryfikowany metanolem, tak że więcej niż 50% grup hydroksylowych jest pod postacią grup metoksymetylowych, (IV) wodę i (V) rozpuszczalnik organiczny, który jest częściowo lub całkowicie mieszalny z wodą i ze składnikami (I) i (III) w ilości 0—35% całkowitego ciężaru składnika (I) i (III), przy czym stosunek wagowy składnika (I) do składnika (III) wynosi w przeliczeniu na zawartość suchej substancji od 95:5 do 60:40.

Tablica I

Zawartość substancji stałej w procentach	Lepkość dynamiczna w cp (według Höpplera)	
	a) żywica alkidowa według przykładu V wyłożonego zgłoszenia patentowego nr 1185751	b) żywica alkidowa według przykładu III niniejszego wynalazku
68		1180
65		958
60	156	588
55	164	380
50	179	298
45	188	255
40	196	216
35	224	179
30	183	103
25	54,3	26
20	10,6	5,3