

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66866

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 25.VIII.1966 (P 116 218)

Pierwszeństwo: 21.IX.1965 Austria

Opublikowano: 30.XII.1972

Kl. 22g,3/48

MKP C09d 3/48

UKD

Właściciel patentu: Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft, Wiedeń (Austria)

Sposób wytwarzania rozcieńczalnych wodą syntetycznych spoiw żywicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozcieńczalnych wodą, szczególnie nadających się do elektroforetycznego powlekania, syntetycznych spoiw żywicznych.

W dotychczasowych sposobach wytwarzania rozcieńczalnych wodą, modyfikowanych fenolami żywic syntetycznych stosowano nie termoreaktywne kondensaty fenolowo-formaldehadowe, które poddawano reakcji z adduktami nienasyconych kwasów dwukarboksylowych zawierających wiązanie alfa, beta-etylenowe lub ich bezwodników. Jednak te nie termoreaktywne żywice fenolowe, podczas tworzenia powłok lakierowych nie wykazują żadnych własności utwardzających, to znaczy sieciujących. Głównie powodują one wydłużenie cząsteczek żywicy, a tym samym wywołują wzrost wielkości równoważnika nanoszenia, to znaczy ilości wydzielonego elektrolitycznie spoiwa na jednostkę energii elektrycznej, podczas procesu powlekania elektroforetycznego. Jako składniki sieciujące stosuje się zawarte w takich żywicach jako środek zobojętniający alkanoloaminy, które w procesie powlekania osadzają się razem ze spoiwem. Proces taki jest jednak trudny do kontrolowanego prowadzenia, w następstwie czego problematyczne jest równomierne utwardzanie błony lakierowej. Tego rodzaju spoiwa podane są w brytyjskim opisie patentowym nr 972169.

O ile, jak podano w brytyjskich opisach patentowych nr 665195, nr 842413 i nr 842414, w sposobach wytwarzania spoiw rozpuszczalnych w wodzie stosuje się termoreaktywne żywice fenolowe, to stosuje się je jako

2

składniki dodatkowe zmieszane z rozpuszczalnymi w wodzie żywicami alkidowymi. Takie żywice nie nadają się do powlekania elektroforetycznego, ponieważ ich składniki zawarte w mieszaninie tylko fizycznej, podczas prowadzonego procesu powlekania wydzielają się na anodzie w składzie nie odpowiadającym składowi kąpieli powlekającej, w następstwie czego nie osiąga się jednorodnego powlekania lakierem, a ponadto zmienia się skład kąpieli tak, że prowadzenie ciągłego procesu powlekania nie jest możliwe.

Stwierdzono, że wytworzone sposobem według wynalazku spoiwa żywiczne stanowiące mieszaninę chemiczną składającą się z adduktów nienasyconych kwasów dwukarboksylowych zawierających wiązanie alfa-beta-etylenowe lub ich bezwodników z olejowymi nienasyconymi kwasami tłuszczowymi zawierającymi wiązania olefinowe i/lub z ich polioloestrami nie zawierającymi wolnych grup wodorotlenowych, a ponadto składającą się ze związków wielowodorotlenowych, utwardzalnych kondensatów fenolowo-formaldehadowych i rozpuszczalnych w wodzie zasad azotowych, nie wykazują wyżej opisanych wad charakterystycznych dla spoiw wytworzonych według dotychczas znanych sposobów. Powłoki nanoszone metodą elektroforetyczną ze spoiw wytworzonych sposobem według wynalazku odznaczają się znacznie wyższymi własnościami, zwłaszcza wyglądem powierzchni, przyczepnością, odpornością na korozję i własnościami mechanicznymi.

Sposób według wynalazku wytwarzania rozcieńczalnych wodą, szczególnie nadających się do elektrofore-

tycznego powlekania, syntetycznych spoiw żywicznych polega na tym, że termoreaktywny nierozpuszczalny w wodzie a ewentualnie rozpuszczalny w środowisku alkalicznym kondensat fenolowo-formaldehadowy zawierający p-fenole podstawione rodnikiem o 4—9 atomach węgla, razem ze związkami wielowodorotlenowym poddaje się w temperaturze 120—170°C reakcji z adduktem, ewentualnie po hydrolizie zawartych w tym addukcie grup bezwodnikowych, a po otrzymaniu jednolitej substancji żywicznej przekształca się ją przez dodanie zasady azotowej w substancję żywiczną rozpuszczalną w wodzie.

Addukty stosowane w sposobie według wynalazku, wytwarza się przez przyłączenie nienasyconych kwasów dwukarboksylowych zawierających wiązanie alfa, beta-etylenowe, lub ich bezwodników, a zwłaszcza kwasu maleinowego względnie bezwodnika maleinowego lub kwasu fumarowego, do olefinowych kwasów tłuszczowych, np. do kwasu linolowego lub jego izomerów, do kwasu linolenowego lub jego izomerów, do kwasu elaeostearynowego i podobnych kwasów, występujących osobno lub w mieszaninie w stanie niezmiennym lub spolimeryzowanym, albo do wywodzących się z wspomnianych kwasów tłuszczowych, związków pochodnych, stanowiących naturalne estry, takie jak oleje roślinne lub zwierzęce, np. olej lniany, sojowy, tungowy lub rybny, występujących osobno lub w mieszaninie w stanie niezmiennym lub spolimeryzowanym. Ponadto addukty wytwarza się z technicznych nienasyconych kwasów tłuszczowych, takich, jak kwasy tłuszczowe oleju talowego, kałafonia, częściowo uwodnione kwasy żywiczne. Szczególnie odpowiednim do wytwarzania adduktów jest uzyskany na drodze chemicznej odwodniony olej rycynowy, względnie jego kwasy tłuszczowe. Przy zastosowaniu odpowiednich środków udaje się, pomimo silnych tendencji tego oleju względnie jego kwasów tłuszczowych do tworzenia galaretowatych mas, otrzymywać addukty o dużej zawartości tego produktu. Do wytworzenia adduktów można wreszcie stosować nie zawierające grup wodorotlenowych polioloestry wspomnianych kwasów, przy czym jako poliole mogą być stosowane: gliceryna, trójmetylopropan, pentaerytryt i inne wielowodorotlenowe alkohole.

Do wytwarzania stosowanych w sposobie według wynalazku związków wielowodorotlenowych mogą być użyte określone poliole takie, jak trójmetylopropan, pentaerytryt, butanodiol-1,3, glikol propylenowy i tym podobne. W tym przypadku w sposobie według wynalazku trzy główne składniki poddaje się wspólnej reakcji. Reakcja może być tak prowadzona, by przed rozpoczęciem estryfikacji składników nastąpiło przeestryfikowanie substratów reakcyjnych. Najkorzystniej ogrzewa się składniki w ciągu kilku godzin w temperaturze około 170° pod chłodnicą zwrotną, lub przy lekkim nadciśnieniu, dzięki czemu następuje częściowe rozszczepienie tróglliceridów, które wywołuje znaczne zmniejszenie lepkości. Następującą potem estryfikację prowadzi się w temperaturze 160—170°C.

Jako związki wielowodorotlenowe mogą być również użyte częściowe polioloestry kwasów tłuszczowych, a w szczególności tungowych kwasów tłuszczowych. W tym przypadku przy łączeniu składników sposobem według wynalazku postępuje się tak, że najpierw poddaje się reakcji w temperaturze ponad 180°C kondensat fenolowo-aldehydowy ze związkiem wodorotlenowym, po

czym dodaje się addukt, a substancja żywiczna powstaje w temperaturze około 120°C. Jako nierozpuszczalne w wodzie, a ewentualnie rozpuszczalne w środowisku alkalicznym utwardzalne kondensaty fenolowo-aldehydowe występujące osobno lub w mieszaninie, stosuje się niskocząsteczkowe fenolo-alkohole, które wytwarza się w znany sposób przez przyłączenie w środowisku zasadowym formaldehydu np. do podstawionych fenoli, takich, jak propylofenol, butylofenol, a zwłaszcza p-III-rz.-butylofenol, oktylofenol, np. p-III-rz.-oktylofenol, a ponadto do fenoli dwupięścieniowych, takich jak dwufenole, np. p-hydroksydwufenyl, dwufenylopropan i podobnych. Mogą to być również reagujące z olejem stałe żywice fenolowe, które wytwarza się w znany sposób z np. p-III-rz.-butylofenolu przez kondensację z formaldehydem.

Żywice wytwarzane sposobem według wynalazku zobojętnia się przez dodanie do nich odpowiednich zasad azotowych rozpuszczalnych w wodzie, po czym żywice te mogą być w dowolnym stopniu rozcieńczane wodą, z ewentualnym dodatkiem nieznacznych ilości takich hydrofilnych rozpuszczalników jak alkohol dwuacetonowy, eter jednoetylowy glikolu etylenowego, eter jednoetylowy glikolu etylenowego, eter jednoizopropylowy glikolu etylenowego i podobnych. Do zobojętniania mogą służyć: amoniak, etyloamina, dwuetanoloamina, trójetanoloamina, izopropanoloamina, dwumetyloetanoloamina i tym podobne.

Szczególnie korzystnie prowadzi się zobojętnianie, aż do osiągnięcia w roztworze odczynu o wartości pH = 6,8 — 8,5.

Spojwa wytworzone sposobem według wynalazku poza nanoszeniem elektroforetycznym mogą być również stosowane i w innych technikach malarskich, takich, jak natryskiwanie, zanurzanie, polewanie.

Dla utrzymania w kąpiele elektroforetycznej odpowiedniej wartości pH względnie dla utrzymania odpowiedniej zawartości składników stałych można stosować koncentrat spoiwa zawierający pigmenty, wypełniacze i podobne środki lub nie zawierający ich, w którym żywice wytworzone sposobem według wynalazku zawarte są w stanie niezobojętnionym lub w stanie zobojętnionym tylko częściowo.

Podane niżej przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Stapia się 60 g kałafonii z 20 g kwasu tłuszczowego oleju talowego, dodaje 200 g odwodnionego oleju rycynowego i 100 g bezwodnika kwasu maleinowego i ogrzewa do 200°C ciągle mieszając aż do momentu, w którym zostanie związane co najmniej 90% użytego bezwodnika kwasu maleinowego. Reszta bezwodnika oraz ewentualnie powstałe kwasy maleinowy i fumarowy zostają związane przez dodanie 60 g oleju tungowego.

Następnie dodaje się 80 g 1,2-glikolu propylenowego, po czym powoli w temperaturze około 130°C dodaje się kondensat wytworzony w znany sposób w środowisku zasadowym z 20 g p-III-rz.-butylofenolu i formaldehydu, zawierający głównie dwualkohol podanego fenolu, a następnie dodaje się 30 g pentaerytrytu.

Celem częściowego przeestryfikowania składników ogrzewa się całość pod nadciśnieniem w ciągu kilku godzin w temperaturze 170—175°C.

Kończącą estryfikację prowadzi się w temperaturze około 170°C. Mieszaninę chłodzi się od momentu, w

którym 50% roztworu w eterze jednoetylowym glikolu etylenowego osiągnie lepkość 100 do 120 sekund mierzoną kubkiem 4 według DIN 53211. Liczba kwasowa mieszaniny wynosi 80 do 90 mg KOH/g.

Całość rozcieńcza się 60,5 g eteru jednoetylowego glikolu etylenowego i 60,5 g eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego i po dodaniu 410 g zdejonizowanej wody zobojętnia się 70–75 g trójetyloaminy (co odpowiada 80% ilości odpowiadającej liczbie kwasowej). Uzyskuje się 50% roztwór o wartości pH równym 7,5, który może być następnie rozcieńczany dowolną ilością wody.

Dla celów elektroforezy, roztwór żywicy wraz z pigmentami i wypełniaczami miesza się i rozcieńcza zdejonizowaną wodą tak, by zawartość składników stałych wyniosła około 20%, a otrzymaną kąpiel alkalinizuje się do odczynu o wartości pH = 7,5–7,8. Błonkę uzyskaną z tej kąpeli na drodze elektroforetycznej przy zastosowaniu odpowiednich napięć, utwardza się następnie w ciągu 15–30 minut w temperaturze 180°C. Wypalone błonki charakteryzują się gładką i błyszczącą powierzchnią, a także dużą odpornością na zmydlanie (próba na korozję w mgie solnej).

Przykład II. 160 g odwodnionego oleju rycynowego i 160 g oleju lnianego ogrzewa się w ciągu kilku godzin w temperaturze 250–270°C. Następnie dodaje się 100 g bezwodnika kwasu maleinowego i ogrzewa w temperaturze 200°C tak długo, aż około 90% bezwodnika kwasu maleinowego zostanie związane. Przez dodanie 80 g oleju tungowego wiąże się resztę bezwodnika kwasu maleinowego i ewentualnie powstałe kwasy maleinowy i fumarowy. W temperaturze 140°C dodaje się 100 g butanodiolu-1,3 i następnie dodaje się kondensat formaldehydowy zawierający wodę, wytworzony w znany sposób (jak w przykładzie I) z 40 g p-III-rz.-butylofenolu. Mieszaninę po oddzieleniu zawartej i wytworzonej wody ogrzewa się w temperaturze 150–155°C aż do momentu, w którym wartość liczby kwasowej mieszaniny spadnie do około 75. Żywicę rozpuszcza się w 64 g eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego, a produkt rozcieńcza się przez dodanie 520 g zdejonizowanej wody i alkalinizuje 44 + 48 g dwumetyloaminy do odczynu o wartości pH 7,5 + 7,8 i 50% zawartości składników stałych. Dalej postępuje się analogicznie jak w przykładzie I.

Przykład III. 75 g kalafonii, 75 g oleju rybiego o liczbie jodowej ponad 200–300 g odwodnionego oleju rycynowego i 10 g pentaerytrytu ogrzewa się do temperatury 250°C, otrzymując prawie obojętną mieszaninę estrów. Dodaje się następnie 100 g bezwodnika kwasu maleinowego otrzymując addukt, przy czym bezwodnik kwasu maleinowego zostaje całkowicie związany. Grupy bezwodnikowe adduktu hydrolizuje się w temperaturze 90–100°C przez dodanie 20 g wody, ewentualnie z dodatkiem katalizatora. Następnie dodaje się 30 g trójmetylopropanu i kondensat formaldehydowy, wytworzony znany sposób (jak w przykładzie I) z 90 g p-III-rz.-butylofenolu. Po oddzieleniu wody, produkt ogrzewa się do temperatury 120°C i utrzymuje w tej temperaturze tak długo, aż początkowo bardzo miękka masa uzyska lekko klejącą konsystencję, a pobrana próbka po zobojętnieniu rozpuszcza się w wodzie.

Mieszaninę zobojętnia się, bez organicznego rozpuszczalnika, za pomocą amoniaku lub jednej z wspom-

nianych amin do odczynu o wartości pH = 7 w 20% roztworze w zdejonizowanej wodzie.

Elektroforezę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I przy czym wypalanie błony lakierowej prowadzi się w ciągu 30 minut w temperaturze 150–160°C.

Otrzymuje się twarde, bardzo elastyczne błonki o dużej odporności mechanicznej.

Zamiast użytego dwualkoholu można stosować związek hydrofobowy, wywodzący się np. z p-III-rz.-oktylofenolu lub arylofenolu. Ponadto, obok przeważających ilości związków wielowodorotlenowych można stosować nieznaczne ilości (niewielką ilość %) polialkanoloamin, takich, jak dwuetanoloamina, dwuizopropanoloamina, 2-amino-2-metylopropanodiol-1,3, a niekiedy i trudnolotnych monoalkiloamin, takich, jak etyloamina, 2-amino-izobutanol. Pozwala to na dalsze obniżenie temperatury wypalania lakieru.

Przykład IV. a) Addukt.

200 g odwodnionego oleju rycynowego ogrzewa się w ciągu godziny w temperaturze 250°C ze 100 g oleju lnianego, po czym w temperaturze 200°C dodaje się 100 g bezwodnika kwasu maleinowego prowadząc reakcję aż do całkowitej addycji bezwodnika maleinowego. Następnie grupy bezwodnikowe hydrolizuje się 20 g wody analogicznie jak w przykładzie III.

b) Złożony związek wielowodorotlenowy.

Z 300 g oleju drzewnego, 60 g trójmetylopropanu i 33 g pentaerytrytu wytwarza się w znany sposób mieszaniny monoester kwasów tłuszczowych. Następnie ogrzewa się do wrzenia w temperaturze powyżej 180°C ze 110 g stałej, zdolnej do reakcji z olejem, żywicy fenolowej wytworzonej w znany sposób z p-III-rz.-butylofenolu i z 1,5-krotnej ilości molowej formaldehydu.

c) Częściowa estryfikacja.

Addukt wytworzony jak w przykładzie IVa) i złożony związek wielowodorotlenowy wytworzony jak w przykładzie IVb) razem ogrzewa się w temperaturze 120–125°C, w ciągu około 15–30 minut, do momentu aż pobrana próbka stanie się rozpuszczalna w rozcieńczonym amoniaku. Redukcję tę można prowadzić w obecności tolerujących się z wodą rozpuszczalników jednak z wykluczeniem alkoholi pierwszo- i drugorzędowych. Reakcję przerywa się przez dodanie dalszych ilości rozpuszczalników mieszających się z wodą, po czym dodaje się 500–550 cm³ 2 n amoniaku i ewentualnie ilość wody brakującą do otrzymania 50% roztworu (którego odczyn ma wartości pH = 7,0–7,5). Zamiast amoniaku można stosować nieznaczne ilości aminy mieszającej się z wodą.

Elektroforezę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I. Wypalanie prowadzi się w temperaturze 150–160°C w ciągu 15–20 minut. Otrzymuje się błyszczące, twarde i bardzo elastyczne powłoki, które dzięki dużej zawartości oleju drzewnego i reagującej z olejem żywicy fenolowej wykazują wyjątkowo dużą odporność na zmydlanie.

Żywicę fenolową stosowaną do wytwarzania złożonego związku wielowodorotlenowego (analogicznego jak wytworzony w przykładzie IVb) można całkowicie lub częściowo zastąpić przez płynny lub nawet krystaliczny produkt kondensacji innego alkilofenolu lub arylofenolu, np. p-hydroksydwufenylu. Przy częściowym zastosowaniu oprócz tak zwanych blokowanych fenoli można

stosować też fenole reaktywne, takie, jak krezole, lub dwufenol i tym podobne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozcieńczalnych wodą, szczególnie nadających się do elektroforetycznego powlekania, syntetycznych spoiw żywicznych, składających się z adduktów nienasyconych kwasów dwukarboksylowych zawierających wiązanie alfa, betaetylenowe lub ich bezwodników z olejowymi nienasyconymi kwasami tłuszczowymi zawierającymi wiązania olefinowe i/lub z ich polioloestrami nie zawierającymi wolnych grup wodorotlenowych, a ponadto składających się ze związków wielowodorotlenowych, utwardzalnych kondensatów fenolowo-formaldehydowych i rozpuszczalnych w wodzie zasad azotowych, **znamienny tym**, że termoreaktywny, nierozpuszczalny w wodzie a ewentualnie rozpuszczalny w środowisku alkalicznym kondensat fenolowo-for-

maldehydowy zawierający p-fenole podstawione rodnikiem o 4—9 atomach węgla, razem ze związkiem wielowodorotlenowym poddaje się w temperaturze 120—170°C reakcji z adduktem, ewentualnie po hydrolizie zawartych w tym addukcie grup bezwodnikowych, a po otrzymaniu jednorodnej substancji żywicznej przekształca się ją przez dodanie zasady azotowej w substancję żywiczną rozpuszczalną w wodzie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed reakcją z adduktem kondensat fenolowo-formaldehydowy poddaje się reakcji w temperaturze powyżej 180°C ze związkiem wielowodorotlenowym stanowiącym korzystnie częściowy ester nienasyconych olejowych kwasów tłuszczowych, zwłaszcza ester tungowego kwasu tłuszczowego i wielowodorotlenowego alkoholu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się addukty wytworzone ze spolimeryzowanych olejowych kwasów tłuszczowych i/lub ich estrów nie zawierających wolnych grup wodorotlenowych.