

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 130809

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 03 05 /P. 230 014/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 09 13

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30

Int. Cl.³ C09D 3/58

Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Barbara Szozełpaniak, Jerzy Rejdych

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA EPOKSYDOWYCH SPOIW LAKIERNICZYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania epoksydowych spoiw lakierniczych, zawierających żywicę epoksydową o liczbie epoksydowej 0,01-0,10 val/100 g oraz mieszaninę wysoko-
wrzających rozpuszczalników organicznych stosowanych powszechnie do wyrobu lakierów epoksydowych.

Znany sposób wytwarzania spoiw lakierniczych z żywicy epoksydowych o liczbie epoksydowej 0,01-0,10 val/100 g, które mają temperaturę mięknienia 95-145°C, polega na rozpuszczeniu stałej żywicy epoksydowej w ogrzanej mieszaninie rozpuszczalników, składającej się z wysoko-
wrzających rozpuszczalników polarnych. Są to rozpuszczalniki nie zawierające grup alkoholowych, jak cykloheksanon i octan etyloglikolu oraz rozpuszczalniki zawierające grupy alkoholowe jak cykloheksanol, 2-etoksyetanol /etyloglikol/, 2-butoksyetanol /butyloglikol/ i 2-butoksyetoksyetanol /butylodwuglikol/.

Sposób ten jest niedogodny, ponieważ żywica w pierwszej fazie rozpuszczania ma tendencję do zlepiania się w duże bryły, utrudniające mieszanie i przedłużające proces rozpuszczania.

Stale żywice epoksydowe o liczbie epoksydowej 0,01-0,10 val/100 g, których używa się do sporządzania spoiwa przez rozpuszczenie w mieszaninie polarnych rozpuszczalników, wytwarza się znanymi sposobami najczęściej przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej złożonej z dianu, małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej i katalizatora. Żywicę w postaci stopionej mieszaniny poreakcyjnej spuszcza się z reaktora, ochładza w celu zestalenia i rozdrabnia. Uzyskana w ten sposób stała żywica służy następnie do sporządzania spoiwa, jak opisano powyżej.

Duża lepkość stopionej mieszaniny poreakcyjnej powoduje znaczne trudności podczas spustu żywicy z reaktora. Z tego względu wydawałoby się korzystne bezpośrednie sporządzanie żywicy epoksydowej w postaci spoiwa przez wprowadzenie mieszaniny rozpuszczalników do stopionej mieszaniny poreakcyjnej w wysokiej temperaturze. Okazało się jednak, że uzyskane w ten sposób spoiwo ma liczbę epoksydową mniejszą od obliczonej na podstawie składu chemicznego

wyściowej mieszaniny dianu i żywicy epoksydowej oraz ilości wprowadzonych rozpuszczalników, co wskazuje na występowanie niepożądanych reakcji ubocznych.

Obecnie stwierdzono, że można połączyć syntezę żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,01-0,10 val/100 g, polegającą na ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej złożonej z dianu, dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,10-0,58 val/100 g i katalizatora, z rozpuszczaniem tej żywicy w mieszaninie rozpuszczalników organicznych w celu wytworzenia spoiwa lakierniczego, przy czym uzyskuje się spoiwo o liczbie epoksydowej zgodnej z obliczoną. Sposób według wynalazku polega na tym, że najpierw mieszaninę reakcyjną złożoną z dianu, dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,10-0,58 val/100 g i katalizatora ogrzewa się w temperaturze 120-190°C do osiągnięcia stopnia przereagowania grup fenolowych dianu w granicach 25-98% równoważnikowych, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodaje się wysokowrzący rozpuszczalnik polarny nie zawierający grup alkoholowych, dodaje się lub nie katalizator i kontynuuje ogrzewanie w roztworze w temperaturze 120-170°C do zakończenia reakcji grup fenolowych i epoksydowych, a następnie dodaje się rozpuszczalnik zawierający grupy alkoholowe.

Stosuje się korzystnie następujące ilości rozpuszczalników: rozpuszczalnik nie zawierający grup alkoholowych - w ilości 20-80 części wagowych na 100 części wagowych częściowo przereagowanej mieszaniny reakcyjnej złożonej z dianu, dianowej żywicy epoksydowej i katalizatora, a rozpuszczalnik zawierający grupy alkoholowe - w ilości 40-120 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej, przy czym nie uwzględnia się zawartego w tej żywicy rozpuszczalnika nie zawierającego grup alkoholowych.

Rozpuszczanie w rozpuszczalniku zawierającym grupy alkoholowe przeprowadza się korzystnie w temperaturze nie przekraczającej 130°C. W tym celu dodaje się ten rozpuszczalnik o temperaturze pokojowej do mieszaniny poreakcyjnej ochłodzonej do temperatury 110-150°C, zwłaszcza 120-140°C. Niezwłocznie po dodaniu zimnego rozpuszczalnika temperatura mieszaniny poreakcyjnej spada poniżej 130°C i następnie w tej obniżonej temperaturze przeprowadza się mieszanie w celu uzyskania jednorodnego roztworu.

Jako rozpuszczalnik nie zawierający grup alkoholowych stosuje się korzystnie octan etyloglikolu, octan butyloglikolu, cykloheksanon lub ich mieszaniny. Rozpuszczalniki te występują na ogół w stosunkowo niewielkich ilościach w recepturach lakierniczych. Jako rozpuszczalnik zawierający grupy alkoholowe, stosuje się korzystnie etyloglikol, butyloglikol, cykloheksanol lub inne oraz ich mieszaniny.

P r z y k ł a d I. 820 części dianowej żywicy epoksydowej mającej liczbę epoksydową 0,503 val/100 g, 401 części dianu i 2,88 części trójetanoloaminy ogrzewa się w temperaturze 150°C do osiągnięcia przez masę reakcyjną liczby epoksydowej 0,08 val/100 g, co trwa około 3 godzin. Do stopionej masy reakcyjnej dodaje się w czasie 15 minut mieszając, 538 części octanu etyloglikolu, doprowadzając jednocześnie temperaturę do 130°C. W temperaturze tej roztwór ogrzewa się przez 3 godziny, a następnie dodaje się mieszając 1076 części butyloglikolu. Po całkowitym rozpuszczeniu otrzymuje się 2720 części ciekłej mieszaniny mającej lepkość 3,2 Pa.s w temperaturze 25°C i nadającej się do otrzymywania lakierów. Liczba epoksydowa żywicy epoksydowej zawartej w mieszaninie wynosi 0,052 val/100 g.

P r z y k ł a d II. Do stopionej masy reakcyjnej, otrzymanej jak w przykładzie I lecz przy użyciu 2,28 części trójetanoloaminy, dodaje się w czasie 15 minut 605 części cykloheksanonu. Następnie dodaje się 0,60 części trójetanoloaminy i ogrzewa w temperaturze 120°C przez 2 godziny. Potem dodaje się 1210 części etyloglikolu i miesza do rozpuszczenia. Otrzymuje się 2995 części mieszaniny, mającej lepkość 2,2 Pa.s w temperaturze 25°C i nadającej się do otrzymywania lakierów. Liczba epoksydowa żywicy epoksydowej zawartej w otrzymanym spoiwie wynosi 0,051 val/100 g.

P r z y k ł a d III. 750 części dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,512 val/100 g, 405 części dianu i 4,62 części trójetanoloaminy ogrzewa się w temperaturze 160°C do osiągnięcia przez masę reakcyjną liczby epoksydowej 0,06 val/100 g, co trwa około 6 godzin. Do otrzymanej w ten sposób masy reakcyjnej dodaje się w czasie 15 minut mieszając,

386 części octanu butyloglikolu, doprowadzając jednocześnie jej temperaturę do 140°C. W tej temperaturze masę reakcyjną utrzymuje się przez 3 godziny, a następnie dodaje mieszając 774 części oktyloheksanolu. Po rozpuszczeniu otrzymuje się 2255 części olekiej mieszaniny mającej lepkość 9,3 Pa.s w temperaturze 25°C i nadającej się do otrzymywania lakierów. Liczba epoksydowa żywicy epoksydowej zawartej w spoiwie wynosi 0,028 val/100 g.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania epoksydowych spoiw lakierniczych w postaci roztworu dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,01-0,10 val/100 g w wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych, z n a m i e n n y t y m, że do mieszaniny reakcyjnej powstajej z dianu, dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,10-0,58 val/100 g i katalizatora przy przereagowaniu grup fenolowych dianu w granicach od 25% do 98% równoważnikowych wprowadza się wysokowrzący rozpuszczalnik polarny nie zawierający grup alkoholowych i ewentualnie katalizator i ogrzewa się roztwór w temperaturze 120-170°C do zakończenia reakcji grup fenolowych i epoksydowych, a następnie dodaje się rozpuszczalnik zawierający grupy alkoholowe.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rozpuszczalnik nie zawierający grup alkoholowych dodaje się w ilości 20-80 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny reakcyjnej złożonej z dianu, dianowej żywicy epoksydowej i katalizatora, a rozpuszczalnik zawierający grupy alkoholowe dodaje się w ilości 40-120 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rozpuszczalnik zawierający grupy alkoholowe dodaje się w temperaturze nie wyższej niż 130°C.