

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235480**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404272**

(22) Data zgłoszenia: **10.06.2013**

(51) Int.Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

C08F 283/12 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania dwuskładnikowego lakieru lub farby z żywicy glicydylosiloksanowej utwardzanej trietylenotetraaminą w podwyższonej temperaturze**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.12.2014 BUP 26/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

24.08.2020 WUP 12/20

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet
Technologiczno-Przyrodniczy
Im. Jana I Jędrzeja Śniadeckich
w Bydgoszczy, Bydgoszcz, PL
Fundacja Uniwersytetu Im. Adama
Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Edwin Makarewicz, Bydgoszcz, PL
Oleksander Shyichuk, Bydgoszcz, PL
Iryna Shyichuk, Bydgoszcz, PL
Piotr Cysewski, Bydgoszcz, PL
Tomasz Jeliński, Bydgoszcz, PL
Hieronim Maciejewski, Poznań, PL
Izabela Dąbek, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Jankowski

PL 235480 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem rozwiązania według wynalazku jest sposób wytwarzania dwuskładnikowego lakieru lub farby z żywicy glicydylosiloksanowej utwardzanej trietylenotetraaminą w podwyższonej temperaturze.

W literaturze naukowej i technicznej podaje się wiele przykładów zastosowania różnorodnych krzemooorganicznych materiałów wykorzystywanych do zabezpieczania oraz budowy aparatury, urządzeń i instalacji przemysłowych a także obiektów produkcyjnych. Od rodzaju i jakości powłok ochronnych nałożonych na gotowe wyroby lub konstrukcje zależy ich trwałość eksploatacyjna. Szczegółowe wymagania mogą dotyczyć odporności powłok na długotrwałe działanie wysokich temperatur oraz oddziaływanie różnych agresywnych czynników otaczającego środowiska. Z tego względu aktualnym kierunkiem badań jest synteza błonotwórczych krzemooorganicznych żywic i polimerów wykazujących wysoką termo i chemoodporność (Z.W.Wicks Jr., F.N.Jones, S.P.Pappas, D.A.Wicks, Organic Coatings, Science and Technology, Third Edition, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007).

W wyniku polikondensacji silanów powstaje żywica silikonowa. W większości są to żywice metylsilikonowe, dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. W obecności utwardzaczy i w podwyższonej temperaturze są one zdolne do tworzenia gęstej sieci wiązań poprzecznych. Proces tworzenia sieci wiązań wewnętrznych może przebiegać bez udziału utwardzaczy w temperaturze wystarczającej do oderwania podstawnika przy atomie krzemu i utworzenia z atomem tlenu wiązania siloksanowego. W ten sposób powstają powłoki z polimerów krzemooorganicznych które są twarde, kruche i o niskiej elastyczności. Ze względu na budowę głównego łańcucha makrocząsteczki polimery krzemooorganiczne dzielą się na poliorganosiloksany, poliorganosilazany i polielementoorganosiloksany. Spośród wymienionych największe zastosowanie znalazły poliorganosiloksany, które wykorzystuje się jako żywice samodzielne tzw. niemodyfikowane oraz w kompozycji z innymi żywicami jako modyfikowane (Peter Jerschow, Silicone Elastomers, Rapra Technology Ltd. 2002; W.Heilen, Silicone Resins and Their Combinations, Vincentz Network GmbH & Co. K.G., Hannover 2005; S.J.Clarson, Science and technology of silicones and silicone-modified materials, American Chemical Society 2007).

Poliorganosiloksany otrzymuje się metodą hydrolizy alkilowych oraz arylochlorosilanów lub ich mieszanin. Otrzymywane w wyniku hydrolizy poliorganosiloksany mają rozgałęzioną budowę i niedużą masę cząsteczkową. Modyfikowanie poliorganosiloksanów polega na ich fizycznym zmieszaniu z innymi żywicami błonotwórczymi. Może to być związane z obniżeniem temperatury utwardzania, podwyższeniem adhezji powłok do metalowego podłoża, zwiększeniem elastyczności powłoki lub odporności na gwałtowne zmiany temperatury. Modyfikowanie poliorganosiloksanów zazwyczaj prowadzi do obniżenia ich termoodporności. Do modyfikacji najczęściej używa się żywic ftalowych, mocznikowych, melaminowych, epoksydowych, akrylowych, kumaronowych, estrów celulozy i kalafonii itp. (S.J.Clarson, Science and technology of silicones and silicone-modified materials, American Chemical Society 2007, N.Auner, J.Weis, Organosilicon chemistry VII: From molecules to materials, Wiley-VCH 2005; F.Gana chaud, S.Boileau, B.Boury, Silicon Based Polymers: Advances in Synthesis and Supramolecular Organization, Springer 2008).

Z kompozycji żywicy silikonowo-akrylowej z dodatkiem żywicy ftalowej otrzymanej z oleju sojowego powstają powłoki o wysokim połysku, odporne na wodę (A.M.Muzafarov (Ed.), Silicon Polymers, Springer 2010). Podobne powłoki można otrzymać z kompozycji żywicy silikonowej kopolimeryzowanej z 4,4'-diaminodifenyloetanem, bezwodnikiem ftalowym i żywicą epoksydową (T.Kanai, T.K.Mahato, D.Kumar, Synthesis and characterization of novel silicone acrylate soya alkyd resin as binder for long life exterior coatings, Progress in Organic Coatings, 58(2006) 259–264; M.Ochi, K.Takemiya, O.Kiyohara, T.Nakanishi, Effect of the addition of aramid-silicone block copolymer on phase structure and toughness of cured epoxy resins modified with silicone, Polymer 39(1998) 3, 725–731; M. Ochi, K.Takemiya, O.Kiyohara, T.Nakanishi, Effect of the addition of aramid-silicone block copolymer on the phase structure and toughness of cured epoxy resins modified with RTY silicone, Polymer 4(2000) 195–201; M.Ochi, S.Shimaoka, Phase structure and toughness of silicone-modified epoxy resin with added silicone graft copolymer, Polymer 40(1999) 1305–1312; S.K.Dhoke, S.Palraj, K.Maruthan, M.Selvaraj, Preparation and characterization of heat-resistant interpenetrating polymer network (IPN), Progress in Organic Coatings, 59(2007) 21–27).

Proces wysychania kompozycji żywicy silikonowej i epoksydowej oraz tworzenia powłoki jest najczęściej związany z powstaniem wewnętrznych sieci wiązań typu IPN (S.S.Hou, P.L.Kuo, Morphological, thermal and solid-state NMR study on a novel PMMA/crosslinked silicone semi-IPN, Polymer

42 (2001) 505–9511; Y.H.Yan, M.B.Chan-Park, W.C.Ching, C.Y.Yue, Interaction of anti-adhesive silicone films with UV embossing resin, *Applied Surface Science* 249(2005)332–339).

Dobrze współutwardzają się żywice silikonowo-epoksydowe z żywicami silikonowymi aminowymi lub akrylowymi szczególnie za pomocą promieniowania UV (P.Liu, A.Gu, G.Liang, Q.Guan, L.Yuan, Preparation and properties of novel high performance UV-curable epoxy acrylate/hyperbranched polysiloxane coatings, *Progress in Organic Coatings* 74(2012) 142–150; S.Q.Wei, Y.P.Bai, L.Shao, A novel approach to graft acrylates onto commercial silicones for release film fabrications by two-step emulsion synthesis, *European Polymer Journal* 44(2008)2728–2736).

Interesującą grupą materiałów są żywice silikonowe modyfikowane monomerami akrylowymi i izocyjanianowymi a także żywice silikonowe zawierające na końcach łańcucha przyłączone monomery winylowe, które utwardzają się w obecności katalizatorów związkami nitrylowymi (K.Kishi, T.Ishimaru, M.Ozono, I.Tomita, T.Endo, Development and application of latent hydrosilylation catalyst: control of activity of platinum catalyst by isocyanide derivatives on the crosslinking of silicone resin via hydrosilylation, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 20(2000)253–256; D.Zhuo, A.Gu, G.Liang, J.Hu, L.Cao, L.Yuan, Flame retardancy and flame retarding mechanism of high performance hyperbranched polysiloxane modified bismaleimide/cyanate ester resin, *Polymer Degradation and stability* 96(2011)505–514; H.M.Lin, S.Y.Wu, F.Ch.Chang, Y.Ch.Yen, Photo-polymerization of photocurable resins containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate, *Materials Chemistry and Physics* 131(2011)393–399).

Żywice rozgałęzione można otrzymać przez polimeryzację monomerów metakrylowych z przyłączonym kulistym silsesquioxem (E.A.Murillo, B.L.Lopez, W.Brostow, Synthesis and characterization of novel alkyl-silicone hyperbranched nanoresins with high solid contents, *Progress in Organic Coatings* 72(2011)292–298).

W wyniku wieloetapowej syntezy otrzymano bardzo rozgałęzioną żywicę ftalowo-silikonową którą nazwano ASiHBR (S.K.Rath, J.G.Charan, S.Sasane, J.Jagannath, M.Patri, A.B.Samui, B.C.Chakraborty, Two component silicone modified epoxy foul release coatings: Effect of modulus, surface energy and surface restructuring on pseudobamacle and microfouling behavior, *Applied Surface Science* 256(2010)2440–2446; W.Huang, Y.Yao, Y.Huang, Y.Yu, Surface modification of epoxy resin by polyether-polydimethylsiloxanes-polyether triblock copolymers, *Polymer* 42(2001)1763–1766).

Nowym materiałem błonotwórczym jest żywica polieterowo-metylosilikonowa w postaci triblokowego kopolimeru o lepszych właściwościach ochronnych i przetwórczych (F.de Buyl, Silicone sealants and structural adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 21(2001)411–422; A.S.Kumar, Z.Denchev, M.Alagar, Synthesis and thermal characterization of phosphorus containing siliconized epoxy resins, *European Polymer Journal* 42(2006)2419–2429).

Opracowano kompozycję żywicy epoksydowej utwardzanej dwuetapowo, najpierw związkami aminosilikonowymi a następnie prepolimerem silikonowym tworzącym silnie usieciowaną powłokę o obniżonej palności (M.Ochi, R.Takahashi, A.Terauchi, Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids, *Polymer* 42(2001)5151–5158; Z.Tao, S.Yang, J.Chen, L.Fan, Synthesis and characterization of imide ring and siloxane-containing cycloaliphatic epoxy resins, *European Polymer Journal* 43(2007)1470–1479; T.Mamiya, T.Katsurahara, H.Oshikubo, Film properties of silicone modified non-aqueous acrylic polymer dispersion, *Progress in Organic Coatings* 45(2002)219–224).

Nowym sposobem utwardzania żywicy epoksy-silikonowej jest zastosowanie butylotytanianów (S.S.Pathak, A.Sharma, A.S.Khanna, Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone modification for developing high performance coating on aluminium alloy, *Progress in Organic Coatings* 65(2009)206–216).

Powłoki o dobrych właściwościach ochronnych i podwyższonej niepalności można otrzymać z kompozycji żywicy epoksydowej lub żywicy epoksydowej cykloalifatycznodifenylowej utwardzanych tetraetylenopentaaminą z dodatkiem glicydoksypropylotrimetoksysilanu (GPTMS) (A.A.Prabu, M.Alagar, Mechanical and thermal studies of intercross-linked networks based on siliconized polyurethane-epoxy /unsaturated polyester coatings, *Progress in Organic Coatings* 49(2004)236–243; R.Selvaraj, M.Selvaraj, S.V.K.Iyer, Studies on the evaluation of the performance of organic coatings used for the prevention of corrosion of steel rebars in concrete structures, *Progress in Organic Coatings* 64(2009)454–459).

Żywice silikonowe można zastosować do modyfikacji niewodnych dyspersji akrylowych (S.S.Pathak, A.Sharma, A.S.Khanna, Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone

modification for developing high performance coating on aluminium alloy, *Progress in Organic Coatings* 65(2009)206–216; A.A.Prabu, M.Alagar, Mechanical and thermal studies of intercross-linked networks based on siliconized polyurethane-epoxy /unsaturated polyester coatings, *Progress in Organic Coatings* 49(2004)236–243).

Z przeglądu literaturowego wynika, że zwiększyć odporność powłok poliuretanowych na temperaturę można przez dodatek żywic epoksydowych zawierających glicydoksypropylotrimetoksylan oraz poliaminę. W większości wypadków otrzymuje się materiały wysychające na powietrzu. Chemiczne modyfikowanie żywic silikonowych zabezpiecza wytworzenie bardziej wytrzymałej i równomiernej siatki wiązań poprzecznych w powłoce. Z kolei wprowadzenie do żywicy błonotwórczej od 5,0 do 10,0% m poliorganosiloksanu znacznie podwyższa termoodporność, atmosferoodporność i hydrofobowość otrzymywanych powłok. Występujące przy łańcuchu głównym poliorganosiloksanów podstawniki określają rozpuszczalność polimeru w organicznych cieczach, wytrzymałość błony przy zginaniu i jej termoodporność. Materiały malarskie na bazie niemodyfikowanych poliorganosiloksanów zazwyczaj tworzą struktury usieciowane w temperaturze 200–250°C. Czas i temperatura utwardzania mogą być skrócone w wyniku wprowadzenia katalizatorów. Ważniejszą zaletą powłok z żywic krzemooorganicznych jest ich odporność na termoutleniającą destrukcję. Podczas utleniania w podwyższonej temperaturze powłoki zachowują swój połysk, odporność na pożółknienie i pękanie. W podwyższonej temperaturze są one niepalne. Ulegają organicznym rozpuszczalnikom, mineralnym i syntetycznym olejom. Niemodyfikowane krzemooorganiczne polimery stosuje się w lakierach elektroizolacyjnych a emalie pigmentowane pudrem alumiiniowym są stosowane jako wyroby termoodporne. Poliorganosiloksany modyfikowane żywicami i dodatkami nie reagującymi ze sobą tworzą powłoki schnące w temperaturze pokojowej o średnich właściwościach ochronnych. Rzeczywiste, całkowite utwardzenie takich powłok następuje podczas ich ogrzewania w procesie eksploatacji wyrobu lub urządzenia. Z dodatkiem żywic ftalowych poliorganosiloksany reagują i tworzą powłoki wykazujące dobrą przyczepność do powierzchni materiałów budowlanych. Najczęściej w wyrobach lakierowych jest stosowana żywica polimetylofenylosiloksanowa rozpuszczona w toluenie, która może być modyfikowana żywicą gliptaftalową polibutylometakrylową, kopolimerem metakrylanu butylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym, utwardzaczem zawierającym bor itp.[]. Termoutwardzalne żywice silikonowe znajdują zastosowanie w farbách i emaliach, laminatach, tłoczywach, izolacjach elektrycznych eksploatowanych w wysokich temperaturach i wilgotności. Polimery silikonowe stosowane są jako gumy, kauczuki i pianki, oleje hydrauliczne, kleje, środki antyadhezyjne, kity uszczelniające itp. Farby na bazie żywic silikonowych dobrze chronią fasady i pozwalają oddychać tynkom i betonom. W ten sposób wydostają się spod powłoki na zewnątrz pary i gazy. Polimery silikonowe znalazły zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, medycznym (implanty), chemicznym i wielu innych.

Na podstawie przeglądu wynalazków można stwierdzić, że w większości znajdują się w nich zgłoszenia wskazujące na użycie związków krzemooorganicznych jako dodatków do wytwarzania produktów o bardzo różnym przeznaczeniu. Związki poliorganosiloksanowe zawierające cykliczne aminy z przeszkodami przestrzennymi stosowane są jako stabilizatory świetlne, termiczne i działające przeciw destrukcji utleniającej w środowisku innego polimeru PL 314787. W środkach kosmetycznych szczególnie do mycia i pielęgnacji włosów stosowany jest polimer silikonowy o szkieletie polisiloksanowym szczepionym z niesilikonowymi organicznymi monomerami oraz anionowym polimerem PL 320481. W kompozycjach zapachowych i perfumach stosowany jest dodatek mieszaniny aminoalkilosiloksanów Pat. PL 320867. W lakierach i kompozycjach do utrwalania włosów jest stosowany szczepiony polimer silikonowy PL 324198 i 324203. Związki krzemooorganiczne pochodne kwasu askorbinowego stosowane są w środkach kosmetycznych i farmaceutycznych jako dodatki działające przeciw promieniowaniu słonecznemu i zapobiegające starzeniu PL 354959. W preparatach do ochrony skóry i włosów przed promieniowaniem słonecznym najczęściej stosowany jest liniowy lub cykliczny diorganosiloksan lub triorganosiloksan PL 311397 lub szczepione polimery silikonowe z polimerami anionowymi lub kationowymi PL 324331. W wieloskładnikowych kompozycjach kosmetycznych lub gumach silikonowych stosowany jest rozgałęziony polimer polisiloksanowy z przyszczepionymi niesilikonowymi monomerami oraz silikon zawierający czwartorzędową grupę aminową PL 324696, 324747 i 326299. Żywice silikonowe o bardzo złożonej budowie stosowane są jako dodatki bakteriobójcze do perfum, kremów i kompozycji chłodzących PL 320863 i 320864. Wodne kompozycje powlekające składają się z reaktywnego polimeru siloksanowego oraz nieaktywnego polidimetylosiloksanu PL 303425. W środkach aerozolowych na bazie alkoholowej są zastosowane szczepione polimery silikonowe PL 333599. Do wytwarzania samoprzylepnych taśm klejących stosowane są kompozycje silikonowe schnące ad-

dycyjnie na bazie diorganopolisiloksanów PL 360521. Z kolei do wytwarzania tworzyw drewnopodobnych i w przemyśle drzewnym mają zastosowanie żywice silikonowe schnące kondensacyjnie PL 393427 i 393428. Natomiast 3-glicydoksypropylotrialkoksylan otrzymuje się na drodze reakcji addycji trialkoksylanów do eteru alililowoglicydylowego wobec katalizatora platynowego naniesionego na kopolimer styrenu z diwinylobenzenem PL 198548. W większości przypadków żywice glicydylosiloksanowe otrzymuje się na drodze modyfikacji z poli(metylowodoro)silanów z udziałem olefin i katalizatorów. W tym wypadku reakcja przebiega w obecności katalizatora tris(diwinylotetrametylo-disiloksan) dinikiel(0) w podwyższonej temperaturze i atmosferze obojętnej. Modyfikacja polisiloksanów polega na wprowadzeniu grup funkcyjnych do łańcucha polisiloksanowego i przyłączenie do atomów krzemu szkieletu siliksanowego zawierającego ugrupowania glicydyłowe PL 193689. W innym patencie sposób otrzymywania polisiloksanów odbywa się na drodze katalitycznej reakcji hydrosililowania olefin z poli(metylowodoro)siloksanami wobec katalizatora bis(1,5-cyklooktadien)di- μ ,-(trimetylosiloksy)dirod(1) w temp. do 60°C w atmosferze gazu obojętnego PL 194672. Reakcję modyfikacji poli(siloksanów) zawierających grupę glicydyłową lub polietoksyłową można przeprowadzić na drodze katalitycznej hydrosililowania olefin z poli(metylowodoro)siloksanami wobec platyny (0) osadzonej na kopolimerze styrenu z diwinylobenzenem jako nośnikiem PL 198290). W podobny sposób można otrzymać modyfikowane polisiloksany z udziałem kompleksowego katalizatora rodu(1) imobilizowanym w cieczy jonowej którą jest fosfonianowa sól jonowa PL 211521.

Sposób wytwarzania i aplikacji dwuskładnikowego lakieru utwardzanego w podwyższonej temperaturze według wynalazku polega na wymieszaniu żywicy glicydylosiloksanowej o wzorze $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_m[Si(CH_3)\{(CH_2)_3OCH_2CHOCH_2\}O]_nSi(CH_3)_3$ w którym $m=20-110$ a $n=5-75$ z utwardzaczem trietylenotetraaminą oraz ksylenem za pomocą szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego w mieszalniku w temperaturze pokojowej i czasie 10 minut. Korzystne jest użycie żywicy glicydylosiloksanowej w której $m = 50$ i $n = 25$ lub $m = 70$ i $n = 30$. Po dokładnym wymieszaniu wszystkich składników, lakier można aplikować dowolnym sposobem nanoszenia. Szczególnie poleca się malowanie pędzlem, rozpyleniem pneumatycznym, zanurzeniowo, na walcach itp. Do każdego z wymienionych sposobów aplikacji należy odpowiednio skorygować lepkość lakieru za pomocą ksyleny. Lakier powinien być nakładany na oczyszczone do I-stopnia czystości podłoże z stali, metali kolorowych lub z drewna. Tworzenie powłoki następuje podczas jego suszenia w temp. 135–140°C i czasie 20–40 minut. Po schłodzeniu przedmiot jest gotowy do eksploatacji.

Sposób wytwarzania i aplikacji dwuskładnikowej farby utwardzanej w podwyższonej temperaturze z żywicy glicydylosiloksanowej według wynalazku polega na wymieszaniu żywicy glicydylosiloksanowej z ksylenem za pomocą szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego w mieszalniku w temperaturze pokojowej i czasie ok. 10 minut. Korzystne jest użycie żywicy glicydylosiloksanowej w której $m = 50$ i $n = 25$ lub $m = 70$ i $n = 30$. Do barwienia stosuje się znane pigmenty i napelniacze, które są związkami takimi jak ditlenek tytanu (biel tytanowa), litopon, ultramaryna, ftalocyjanina miedzi, sadza, grafit, czernie żelazowe, puder aluminiowy, pył cynkowy, pigmenty żółte kadmowe, ołowiowe, żelazowe i strontowe, oranżowe kadmowe, ołowiowe i żelazowe, czerwone kadmowe, niebieskie kobaltowe, zielone kobaltowo-chromowe lub chromowe, brązy manganowe, baryt, węglan wapnia, dolomit, talk, kaolin, bentonit, glinokrzemiany, krzemionka koloidalna itp. Jako środki pomocnicze stosuje się znane substancje poprawiające wygląd powłoki i stabilizujące przed rozwarstwianiem się farby i przeciwdziałające osadzaniu się pigmentów i napelniaczy. Po dokładnym wymieszaniu wszystkich składników, całą zawartość mieszalnika poddaje się dyspergowaniu za pomocą młynka perełkowego. Proces dyspergowania prowadzi się w układzie obiegu zamkniętego. Farba z mieszalnika jest podawana do młynka perełkowego i po przejściu przez młynek oraz filtr ponownie powraca do mieszalnika. Całkowity czas dyspergowania jest określony przez stopień roztarcia pigmentów i napelniaczy, który nie powinien być większy niż 5,0 μm . Przed aplikacją farbę należy dokładnie wymieszać z obliczoną ilością utwardzacza i pozostawić na okres ok. 15 minut celem dojrzewania. Po upływie tego czasu można farbę użyć do malowania. Do aplikacji można użyć tych samych sposobów co i do lakierowania. Suszenie powłoki odbywa się w temp. 135–140°C przez okres 40–60 minut.

Otrzymane sposobem według wynalazku lakier lub farba zawierające żywicę glicydylosiloksanową z wolnymi grupy glicydyłowymi zdolnymi do reakcji chemicznej z utwardzaczem trietylenotetraaminą w temperaturze od 135 do 140°C zapewniają uzyskanie najlepszych właściwości aplikacyjnych jak rozlewność lakieru lub farby podczas nanoszenia, równomierność jej wysychania w podwyższonej temperaturze, tworzenie gładkich z wysokim połyskiem powłok spełniających normy odnośnie zawartości w lakierze lub farbie i pozostałości w powłoce rozpuszczalników organicznych.

Wynalazek przedstawiony został w przykładach wykonania.

Przykład 1

Otrzymywanie dwuskładnikowego lakieru z żywicy glicydylosiloksanowej (50/25) i trietylenotetraaminy schnącego w podwyższonej temperaturze.

Do naczynia homogenizatora lub mieszalnika wprowadza się 90,0 części wagowych żywicy glicydylosiloksanowej $m=50$, $n=25$. Następnie do tego samego naczynia wprowadza się 6,0 części wagowych trietylenotetraaminy oraz 5,0 części wagowych p-ksylenu. Mieszanie prowadzi się za pomocą mieszadła dyskowego w temp. 20°C przy jego obrotach w zakresie od 1500 do 2000 (obr./min.) przez okres 10 minut. Po dokładnym wymieszaniu uzyskuje się stabilny roztwór lakieru do którego dodatkowo wprowadza się w częściach wagowych: 2,0 wygaszacza piany; 3,5 biocydu; 3,0 związku zapobiegającego zamarzaniu lakieru (silikon lub glikol etylenowy); 2,0 inhibitora korozji (benzoesan sodowy lub azotyn sodowy). Otrzymany lakier jest trwały przez okres 72 godzin. W stanie ciekłym ma następujące właściwości:

lepkość, czas wpływu z kubka Forda o średnicy otworu wypływowego 4,0 mm	
w temp. 20°C [sek.]	35,0
gęstość w temp. 20°C, [g/cm ³]	1,18
zawartość substancji błonotwórczych, [% wag.]	92,0

Właściwości fizyko-mechaniczne powłoki na stali otrzymanej przez naniesienie lakieru za pomocą aplikatora i jego wysuszenie w temp. 140°C przez okres 20 mm.

grubość w [μm]	50,0
twardość względna wahadłowa	0,27
przyczepność powłoki	2
odporność powłoki na zarysowanie, [g]	200
odporność powłoki na tłoczenie, [mm]	2,6
odporność powłoki na uderzenie, [cm]	45,0
odporność powłoki na zginanie, [mm]	2,0

Przykład 2

Otrzymywanie dwuskładnikowego lakieru z żywicy glicydylosiloksanowej (70/30) i trietylenotetraaminy schnącego w podwyższonej temperaturze.

Do naczynia homogenizatora lub mieszalnika wprowadza się 90,0 części wagowych żywicy glicydylosiloksanowej $m=70$, $n=30$. Następnie do tego samego naczynia wprowadza się 10,0 części wagowych trietylenotetraaminy oraz 5,0 części wagowych p-ksylenu. Mieszanie prowadzi się za pomocą mieszadła dyskowego w temp. 20°C przy jego obrotach w zakresie od 1500 do 2000 (obr./min.) przez okres 10 minut. Po dokładnym wymieszaniu uzyskuje się stabilny roztwór lakieru do którego dodatkowo wprowadza się w częściach wagowych: 2,0 wygaszacza piany; 3,5 biocydu; 3,0 związku zapobiegającego zamarzaniu lakieru (silikon lub glikol etylenowy); 2,0 inhibitora korozji (benzoesan sodowy lub azotyn sodowy). Otrzymany lakier jest trwały przez okres 72 godzin. W stanie ciekłym ma następujące właściwości:

lepkość, czas wpływu z kubka Forda o średnicy otworu wypływowego 4,0 mm	
w temp. 20°C, [sek.]	35,0
gęstość w temp. 20°C, [g/cm ³]	1,18
zawartość substancji błonotwórczych, [% wag.]	92,0

Właściwości fizyko-mechaniczne powłoki na stali otrzymanej przez naniesienie lakieru za pomocą aplikatora i jego wysuszenie w temp. 140°C przez okres 20 mm.

grubość w [μm]	50,0
twardość względna wahadłowa	0,28
przyczepność powłoki	2
odporność powłoki na zarysowanie, [g]	150
odporność powłoki na tłoczenie, [mm]	2,0
odporność powłoki na uderzenie, [cm]	40,0
odporność powłoki na zginanie, [mm]	2,0

Przykład 3

Otrzymywanie dwuskładnikowej farby z żywicy glicydylosiloksanowej (50/25) i trietylenotetraaminy schnącej w podwyższonej temperaturze.

Do naczynia homogenizatora lub mieszalnika wprowadza się wszystkie składniki tak jak w przykładzie 1 z tym, że dodatkowo dodaje się pigmenty i napelniacze w postaci pasty oraz dodatki wspomagające. Do 90,0 części wagowych roztworu lakierowego żywicy glicydylosiloksanowej $m=50$, $n=25$ dodaje się 20,0 części wagowych p-ksylenu. Mieszanie prowadzi się w temp. 20°C przy obrotach mieszadła lub rotora w zakresie od 1500 do 2000 (obr./min.) przez okres 10 minut. Po wymieszaniu uzyskuje się stabilny roztwór do którego wprowadza w częściach wagowych: 2,0 wygaszacza piany; 3,5 biocydu; 8,0 związku zapobiegającego zamarzaniu farby (silikon lub glikol etylenowy); 2,0 inhibitora korozji (benzoesan sodowy lub azotyn sodowy). Pigmenty lub napelniacze przygotowuje się w postaci pasty, która jest kompozycją z środkami powierzchniowo czynnymi i innymi dodatkami otrzymaną przez ucieranie na trójwalcarce. Przykładowo składa się ona w częściach wagowych: 20,0 bieli tytanowej; 10,0 barytu; 1,4 oksyetylenowanego alkoholu laurylowego zawierającego 10 moli tlenu etylenu; 0,8 alkoholu tłuszczowego zawierającego 18 moli tlenu etylenu; 0,5 aminy tłuszczowej zawierającej 8 moli tlenu etylenu; 1,2 aminy tłuszczowej zawierającej 12 moli tlenu etylenu; 0,8 nonylofenolu zawierającego 8 moli tlenu etylenu; 1,6 adduktu soli sodowej monoestru kwasu bursztynowego i nonylofenolu z 5 molami tlenu etylenu. Otrzymaną pastę pigmentową wprowadza się do roztworu żywicy małymi porcjami przy ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadła dyskowego przy najmniejszych jego obrotach. Dwuskładnikową farbę otrzymuje się przez wprowadzenie 10,0 części wagowych trietylenotetraaminy i dokładne wymieszanie całości w ciągu 20 minut. Wytworzona farba jest trwała przez okres 72 godzin.

W stanie ciekłym dwuskładnikowa farba ma następujące właściwości:

lepkość, czas wypływu z kubka Forda o średnicy otworu wypływowego 4,0 mm w temp. 20°C, [sek.]	75–110
gęstość w temp. 20°C, [g/cm ³]	1,25–1,65
zawartość substancji błonotwórczych, [% wag.]	50,0–80,0

Właściwości fizyko-mechaniczne powłoki malarskiej otrzymanej z dwuskładnikowej farby i naniesionej za pomocą aplikatora na oczyszczoną do I-stopnia powierzchnię stali i wysuszonej w temp. 140°C przez okres 40 mm.

grubość w [μm]	90
twardość względna wahadłowa	0,35
przyczepność powłoki	2
odporność powłoki na zarysowanie, [g]	250
odporność powłoki na tłoczenie, [mm]	3,5
odporność powłoki na uderzenie, [cm]	30,0
odporność powłoki na zginanie, [mm]	4,0

P r z y k ł a d 4

Otrzymywanie dwuskładnikowej farby z żywicy glicydylosiloksanowej (70/30) i trietanotetraaminy schnącego w podwyższonej temperaturze.

Do naczynia homogenizatora lub mieszalnika wprowadza się wszystkie składniki tak jak w przykładzie 1 z tym, że dodatkowo dodaje się pigmenty i napelniacze w postaci pasty oraz dodatki wspomagające. Do 90,0 części wagowych roztworu lakierowego żywicy glicydylosiloksanowej $m=70$, $n=30$ dodaje się 5,0 części wagowych p-ksylenu. Mieszanie prowadzi się w temp. 20°C przy obrotach mieszadła lub rotora w zakresie od 1500 do 2000 (obr./min.) przez okres 10 minut. Po wymieszaniu uzyskuje się stabilny roztwór do którego wprowadza w częściach wagowych: 2,0 wygaszacza piany; 3,5 biocydu; 8,0 związku zapobiegającego zamarzaniu farby (silikon lub glikol etylenowy); 2,0 inhibitora korozji (benzoesan sodowy lub azotyn sodowy). Pigmenty lub napelniacze przygotowuje się w postaci pasty, która jest kompozycją z środkami powierzchniowo czynnymi i innymi dodatkami otrzymaną przez ucieranie na trójwalcarce. Na przykład, składa się ona w częściach wagowych: 20,0 bieli tytanowej; 10,0 barytu; 1,4 oksyetylenowanego alkoholu laurylowego zawierającego 10 moli tlenu etylenu; 0,8 alkoholu tłuszczowego zawierającego 18 moli tlenu etylenu; 0,5 aminy tłuszczowej zawierającej 8 moli tlenu etylenu; 1,2 aminy tłuszczowej zawierającej 12 moli tlenu etylenu; 0,8 nonylofenolu zawierającego 8 moli tlenu etylenu; 1,6 adduktu soli sodowej monoestru kwasu bursztynowego i nonylofenolu z 5 molami tlenu etylenu. Otrzymaną pastę pigmentową wprowadza się do roztworu żywicy małymi porcjami przy ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadła dyskowego przy najmniejszych jego obrotach. Dwuskładnikową farbę otrzymuje się przez wprowadzenie 10,0 części wagowych trietylenotetraaminy i dokładne wymieszanie całości w ciągu 20 minut. Wytworzona farba jest trwała przez okres 72 godzin.

W stanie ciekłym dwuskładnikowa farba ma następujące właściwości:

lepkość, czas wypływu z kubka Forda o średnicy otworu wypływowego 4,0 mm

w temp. 20°C, [sek.] 75–110

gęstość w temp. 20°C, [g/cm³] 1,25–1,65

zawartość substancji błonotwórczych, [% wag.] 50,0–80,0

Właściwości fizyko-mechaniczne powłoki malarskiej otrzymanej z dwuskładnikowej farby naniesionej za pomocą aplikatora na oczyszczoną do I-stopnia powierzchnię stali i wysuszonej w temp. 140°C przez okres 40 minut.

grubość w [μm]	90
twardość względna wahadłowa	0,25
przyczepność powłoki	2
odporność powłoki na zarysowanie, [g]	250
odporność powłoki na tłoczenie, [mm]	3,5
odporność powłoki na uderzenie, [cm]	30,0
odporność powłoki na zginanie, [mm]	4,0

Sposób wytwarzania lakieru lub farby z żywicy glicydylosiloksanowej schnących w podwyższonej temperaturze i przeznaczonych do zabezpieczania stali, metali kolorowych lub drewna techniką malowania, polega na zmieszaniu 95,0–85,0 części wagowych żywicy glicydylosiloksanowej z 5,0–15,0 częściami wagowymi utwardzacza trietylenotetraaminy, znamienny tym, że jako substancję błonotwórczą stosuje się żywicę glicydylosiloksanową o wzorze $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m[\text{Si}(\text{CH}_3)\{(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CHOCH}_2\text{O}\}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ w której $m=20\text{--}110$ a $n=5\text{--}125$. Żywica glicydylosiloksanowa jest nieregularnym statystycznym kopolimerem otrzymanym na drodze przyszczepieniowej kondensacji do poli(metylowodoro)silanów ugrupowania glicydyłowego w obecności katalizatora. Utwardzaczem w lakierze jest trietylenotetraamina. Lakier lub farbę można rozcieńczać ksylenem. Dwuskładnikową farbę otrzymuje się przez dyspergowanie w żywicy glicydowosiloksanowej pasty pigmentowej składającej się z środków powierzchniowo czynnych napęlniaczy i pigmentów za pomocą homogenizatora lub młynka perełkowego. Drugim składnikiem farby jest utwardzacz trietylenotetraamina dodawany przed jej aplikacją.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwuskładnikowego lakieru lub farby z żywicy glicydylosiloksanowej utwardzanej trietylenotetraaminą w podwyższonej temperaturze, polegający na wymieszaniu żywicy glicydylosiloksanowej z trietylenotetraaminą oraz ksylenem ewentualnie pastą pigmentową, **znamienny tym**, że jako spoiwo w lakierze lub farbie stosuje się żywicę glicydowosiloksanową o wzorze $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m[\text{Si}(\text{CH}_3)\{(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CHOCH}_2\text{O}\}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ w której $m=20\text{--}110$ a $n=5\text{--}125$ z trietylenotetraaminą o składzie w częściach wagowych: 85–95 żywicy glicydylosiloksanowej, 15–5 trietylenotetraaminy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utwardzanie lakieru lub farby prowadzone jest w temp. 135–140°C i czasie 20–40 min.