



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.III.1967 (P 119 524)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.X.1971

Kl. 22 g, 3/66

MKP C 09 d, 3/66

UKD

Współtwórcy wynalazku: Józefa Kapko, Edmund Rączka

Właściciel patentu: Instytut Badawczo-Projektowy Przemysłu Farb i Lakierów,
Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania wodorozcieńczalnych spoiw lakierniczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wodorozcieńczalnych spoiw lakierniczych.

Znane są poliestry nienasycone otrzymywane z bezwodnika kwasu maleinowego i lub fumarowego w mieszaniu z innymi wielokwasami estryfikowane glikolami. Roztwory tego typu poliestrów w związkach winylowych takich jak winylobenzen itp. stosowane są jako bezrozpuszczalnikowe kontaktowe spoiwa do malowania drewna lub nasycania tkanin.

Według patentu nr 60049 znane są spoiwa wodorozpuszczalne otrzymane w oparciu o addukty maleinowo lub fumarowo olejowe. Spoiwa te wymagają do przeprowadzenia neutralizacji znacznych ilości zasad z uwagi na wysokie liczby kwasowe adduktów na przykład 140—200 mg KOH/g i posiadają ograniczoną stabilność w czasie magazynowania. Uzyskane powłoki są bardzo twarde i żółkną w podwyższonych temperaturach. Proces syntezy trwa około 20 godzin.

Celem wynalazku było otrzymanie spoiwa wodorozcieńczalnego w oparciu o estryfikowane addukty maleinowe — lub fumarowo-olejowe nie wykazujące wad spoiw wodorozcieńczalnych z samych adduktów.

W porównaniu z wodorozpuszczalnymi spoiwami otrzymanymi z adduktów maleinowo- lub fumarowo-olejowych, spoiwa z poliestrów maleinowo lub fumarowo-olejowych posiadają liczby kwasowe w granicach 30—100 i wymagają do neutralizacji mniejszych ilości zasad niż spoiwa z adduktów a ich roztwory są bardziej stabilne w czasie magazynowania.

Zneutralizowane spoiwa otrzymane z poliestrów ma-

2

leinowo lub fumarowo-olejowych tolerują o około 30% wody wodociągowej więcej od spoiw otrzymanych z czystych adduktów maleinowo lub fumarowo-olejowych. Powłoki ze spoiw poliestrowych maleinowo lub fumarowo-olejowych są jaśniejsze, bardziej elastyczne, przy zachowaniu wysokiej twardości. Proces otrzymywania żywicy poliestrowej maleinowo lub fumarowo-olejowej oraz spoiwa trwa o połowę krócej od procesu otrzymywania adduktów i następnie spoiw.

Stosowanie spoiw wodorozcieńczalnych pozwala na zwiększenie bezpieczeństwa pracy i poprawia stan przeciwpożarowy w zakładach farb i lakierów oraz u użytkowników wyrobów lakierowych.

Według wynalazku sposób otrzymywania wodorozcieńczalnych spoiw lakierniczych polega na addycji bezwodnika kwasu maleinowego lub kwasu fumarowego do olejów schnących lub półschnących takich jak olej tungowy, lniany, sojowy lub ich mieszanin a najkorzystniej do oleju tungowego. Reakcję addycji bezwodnika kwasu maleinowego lub kwasu fumarowego prowadzi się w temperaturze 50—170°C w czasie około 4 godzin.

W celu otrzymania produktu rozpuszczalnego w wodzie otrzymany addukt maleinowy lub fumarowy olejów estryfikuje się alkoholami wielowodorotlenowymi a najkorzystniej glikolem etylenowym stosując 20-70%-owy nadmiar wieloalkoholu w stosunku do grup karboksylowych. Proces estryfikacji prowadzi się w temperaturze 150—230°C do uzyskania liczby kwasowej nie niższej niż 30 mg KOH/g a najkorzystniej 50—100 mg KOH/g.

W celu uzyskania produktu zdolnego do tworzenia usieciowanych powłok otrzymane żywice lub ich roztwory modyfikuje się wodorozpuszczalnymi żywicami rezolowymi lub metoksyłowanymi żywicami aminowymi a najkorzystniej sześciometoksymetylomelaminą, która może być użyta jako produkt techniczny.

Następnie dodaje się rozpuszczalniki takie jak monoeter butylowy glikolu etylenowego i/lub monoeter etylowy glikolu etylenowego i/lub n-butanol lub izobutanol i/lub demineralizowaną wodę i przeprowadza proces neutralizacji substancjami zasadowymi organicznymi i/lub nieorganicznymi do pH nie przekraczającego 10, przy czym najkorzystniejsze własności uzyskuje się przy zastosowaniu trójetyloaminy i/lub trójetyloaminy z amoniakiem.

Przy sporządzaniu spoiwa z poliestrów kolejność dodawania substancji modyfikujących i neutralizujących lub rozpuszczalników organicznych nie odgrywa zasadniczej roli.

Otrzymane w ten sposób spoiwo jest nieograniczenie rozpuszczalne w demineralizowanej wodzie i służy do wyrobu wysokogatunkowych farb podkładowych antykorozyjnych i emalii, które po usieciowaniu w podwyższonych temperaturach dają powłoki o doskonałej przyczepności do podłoża i dużych odpornościach mechanicznych i chemicznych.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę, termometr i doprowadzenie gazu obojętnego, wprowadza się 645 części wagowych oleju tungowego i podgrzewa się do temperatury 50—60°C. Następnie dodaje się 190 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego. Mieszaninę podgrzewa się wolno do temperatury 140—160°C. Reakcję addycji prowadzi się przez około 4 godziny. Następnie wlewa się 163 części wagowych glikolu etylenowego. Proces estryfikacji prowadzi się w temperaturze 150—190°C do czasu uzyskania liczby kwasowej w granicach 50—100 mg KOH/g i lepkości 50%-owego roztworu żywicy w monoeterze etylowym glikolu etylenowego 18—45 sekund mierzonej kubkiem Forda nr 4, w temperaturze 20°C.

W temperaturze około 100°C do 540 części wagowych żywicy poliestrowej maleinowo-tungowej dodaje się 60 części wagowych sześciometoksymetylomelaminy technicznej i 160 części wagowych monoeteru butylowego glikolu etylenowego i 80 części wagowych n-butanolu oraz 90 części wagowych demineralizowanej wody. Następnie przeprowadza się proces neutralizacji w temperaturze 60—80°C około 70 częściami wagowymi trójetyloaminy do pH około 9. Ilość trójetyloaminy jest zmienna i zależy od liczby kwasowej żywicy poliestrowej, maleinowo-tungowej.

Przykład II. Do reaktora z wyposażeniem jak w przykładzie I wprowadza się 90 części wagowych oleju tungowego i podgrzewa do 60°C. Następnie dodaje się 30 części wagowych kwasu fumarowego i prowadzi reakcję addycji w temperaturze 100°C przez 1 godzinę. Następnie dodaje się 30 części wagowych oleju sojowego i 10 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego podnosząc temperaturę do 150°C. Po 4 godzinach reakcji addycji obniża się temperaturę do 100°C i wprowadza 55 części wagowych glikolu dwuetylenowego i reakcję estryfikacji prowadzi w temperaturze 150—230°C do uzyskania żywicy o liczbie kwasowej 70—80 mg KOH/g i lepkości 50%-owego roztworu w monoete-

rze etylowym glikolu etylenowego 20—50 sekund mierzonej kubkiem Forda nr 4.

Do 80 części wagowych żywicy dodaje się 10 części wagowych monoeteru etylowego glikolu etylenowego i 10 części wagowych izobutanolu. Następnie przeprowadza się proces neutralizacji mieszaniną trójetyloaminy i amoniaku w stosunku 1:0,65 do pH około 8. Otrzymany roztwór modyfikuje się 20 częściami wagowymi rezolu wodorozpuszczalnego otrzymanego z fenoli i formaldehydu w obecności amin alifatycznych i całość rozcieńcza się wodą demineralizowaną do zawartości 60% substancji błonotwórczych.

Przykład III. Do reaktora z wyposażeniem jak w przykładzie I wprowadza się 85 części wagowych oleju lnianego i ogrzewa do temperatury 50°C. Następnie dodaje się 15 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego i reakcję addycji prowadzi w temperaturze 150°C przez 3 godziny.

Do adduktu maleinowo-lnianego wprowadza się 33 części wagowych glikolu neopentylowego i reakcję estryfikacji prowadzi w temperaturze 150—200°C do czasu uzyskania liczby kwasowej 58 mg KOH/g i lepkości 50%-owego roztworu żywicy w monoeterze glikolu etylenowego 18—50 sekund mierzonej kubkiem Forda nr 4. Następnie dodaje się 40 części wagowych monoeteru butylowego glikolu etylenowego i 10 części wagowych n-butanolu. Neutralizację przeprowadza się trójetyloaminą do uzyskania pH 7,5—8,5. Otrzymany roztwór modyfikuje się 10—20 częściami wagowymi żywicy trójmetoksymetylomelaminowej. Całość rozcieńcza się wodą do 60% substancji stałej.

Przykład IV. Do reaktora wprowadza się 120 części wagowych oleju tungowego w temperaturze 60°C dodaje się 40 części wagowych kwasu fumarowego. Temperaturę podnosi się szybko do 170°C. Reakcję addycji prowadzi się przez 1 godzinę.

Następnie dodaje się 39,3 części wagowych glikolu 1,2 propylenowego i reakcję estryfikacji prowadzi w temperaturze 150—190°C do uzyskania żywicy o liczbie kwasowej 60 mg KOH/g i lepkości 50%-owego roztworu w monoeterze etylenowym glikolu etylenowego 18—50 sekund mierzonej kubkiem Forda nr 4. Do 80 części wagowych tak przygotowanej żywicy dodaje się 10 części wagowych rezolu wodorozcieńczalnego otrzymanego z fenoli i formaldehydu w obecności aminy alifatycznej lub wodorotlenku sodowego. Rezol ten powinien zawierać około 40% części stałych i rozpuszczać się w wodzie. Następnie dodaje się 15 części wagowych monoeteru butylowego glikolu etylenowego 5 części wagowych izobutanolu i 5 części wagowych wody demineralizowanej. Całość neutralizuje się wodorotlenkiem potasu i/lub trójetyloaminą do pH 7,5—10.

Przykład V. Do reaktora załadunku się 90 części wagowych oleju sojowego. W temperaturze 50°C dodaje się 10 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego. Temperaturę podnosi się do 130°C i reakcję addycji prowadzi przez 2,5 godziny.

Następnie dodaje się 13,6 części wagowych trójmetylolopropanu i proces estryfikacji prowadzi w temp. 150—190°C do czasu uzyskania liczby kwasowej 85 mg KOH/g i lepkości 50%-owego roztworu w monoeterze etylowym glikolu etylenowego 25—50 sekund mierzonej kubkiem Forda nr 4.

Do 90 części żywicy w temperaturze 90°C dodaje się 10 części wagowych żywicy dwumetoksymetylomocznikowej 20 części wagowych monoeteru butylowego i/lub etylowego glikolu etylenowego. Całość neutralizuje się mieszaniną trójetyloaminy z amoniakiem w stosunku 1 : 0,25 do uzyskania pH około 7,5—9.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wodorocieńczyalnych spoiw lakierniczych, **znamienny tym**, że addukty maleinowo lub fumarowo-olejowe estryfikuje się alkoholami wielowodorotlenowymi i produkty estryfikacji o liczbach kwasowych nie niższych niż 30, modyfikuje się meto-

ksylowanymi żywicami aminowymi a najkorzystniej sześciometoksymetylomelaminą techniczną lub rezolem wodorocieńczyalnym, a następnie dodaje się monoeter butylowy glikolu etylenowego i/lub monoeter etylowy glikolu etylenowego, n-butanol lub izobutanol i/lub wodę demineralizowaną i prowadzi się proces neutralizacji do pH nie przekraczającego 10, substancjami zasadowymi organicznymi i lub nieorganicznymi a **zwłaszcza** trójetyloaminą lub trójetyloaminą z amoniakiem.

10 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do estryfikacji stosuje się addukty maleinowo-tungowe i/lub fumarowo-tungowe i/lub maleinowo-lnianie i/lub maleinowo-sojowe i/lub fumarowo-lnianie i/lub fumarowo-sojowe a zwłaszcza addukt maleinowo-tungowy.