



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246597 ✓

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 07 83
(21) PV 5582-83
(89) 681860, SU

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 63/48,
C 09 D 3/64

(40) Zveřejněno 13 02 86
(45) Vydáno 20.08.87

(75)
Autor vynálezu

ŠABANOVA ANNA GEORGIJEVNA,
KOGAN NINA DAVYDOVNA,
ABRAMSON DINA LAZAREVNA,
SLADKOV ALEXEJ MICHAJLOVIČ, MOSKVA,
ŠČEDROLOSEVA GALINA VLADIMIROVNA, LENINGRAD-PUŠKIN,
NICBERG LEON VELVELEVIČ, MOSKVA (SU)

(54)

Způsob výroby alkydové pryskyřice, ředitelné vodou

Řešení patří do oblasti nátěrových hmot. Způsob výroby alkydové pryskyřice ředitelné vodou spočívá v tom, že se provádí vzájemné působení pentaerythritolu, ftalanhydridu a syntetických mastných kyselin C₇-C₉ nebo C₁₀-C₁₃ při molovém poměru 1 : 0,6 až 0,65 : 1 až 1,4 až do získání pryskyřice obsahující hydroxyl s číslem kyselosti 15 až 25 mg KOH/g, s dalším zpracováním pryskyřice 0,35 až 0,45 moly kyseliny adipové až do získání konečného produktu s číslem kyselosti 30 až 40 mg KOH/g.

Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМОЙ АЛКИДНОЙ СМОЛЫ

Изобретение относится к области получения лакокрасочных материалов, конкретно водоразбавляемых алкидных смол для автопокрытий.

Известны способы получения водоразбавляемых алкидных смол, заключающиеся в том, что гидроксилсодержащую алкидную смолу получают взаимодействием многоатомного спирта с двухосновной карбоновой ароматической кислотой (при соотношении 1:1-0,768) и кислот растительного масла до кислотного числа (К.Ч.) 8 мг КОН/г, затем гидроксилсодержащую алкидную смолу обрабатывают ангидридом тетрагидрофталевой или других производных тетрагидрофталевой кислоты (1).

Проведение синтеза алкидной смолы указанным способом приводит к увеличению вязкости гидроксилсодержащей алкидной смолы, а затем и вязкости водоразбавляемой смолы, что затрудняет технологию их нанесения из водных растворов на изделие, кроме того, тетрагидрофталевый ангидрид является дефицитным и дорогостоящим сырьем.

Известен способ получения водоразбавляемых алкидных смол, заключающийся в том, что гидроксилсодержащую алкидную смолу, полученную из кислот растительного масла, многоатомного спирта и дикарбоновой ароматической кислоты, модифицируют при температуре 140-145°C в течение 1 ч 5-25%-ной многоосновной кислотой жирного ряда, получая неполный полиэфир с кислотным числом 40-80 мг КОН/г (2).

Смолы, полученные по этому патенту, используются для покрытий.

Водоразбавляемые алкидные смолы горячей сушки для автопокрытий должны давать покрытия с высоким блеском, стойкие к пересушке и обеспечивать высокие физико-механические свойства.

Водоразбавляемые смолы, получаемые по указанному выше способу, не могут быть использованы для автопокрытий, так как не обладают для этого указанным комплексом свойств.

Наиболее близким техническим решением является способ получения водоразбавляемой алкидной смолы двухстадийным методом путем взаимодействия пентаэритрита, фталевого ангидрида и синтетических жирных кислот C_7 - C_9 , C_{10} - C_{13} , C_{16} - C_{18} при 180-200°C до достижения кислотного числа 10-20 мг/КОН/г с по-

следующей обработкой полупродукта адипиновой кислотой при 140-160°C до конечного кислотного числа 60-80 мг КОН/г при молярном соотношении компонентов 1,0-0,85:1,0:0,5 соответственно (3).

Однако известный способ не позволяет получать водоразбавляемые алкидные смолы, которые дают высокий блеск покрытий на их основе.

Целью изобретения является получение водоразбавляемой алкидной смолы, модифицированной адипиновой кислотой до кислотного числа 30-40 мг КОН/г, обеспечивающей покрытиям высокую стойкость к пересушке, блеск и физико-механические свойства.

Указанная цель достигается тем, что проводят взаимодействие пентаэритрита, фталевого ангидрида и синтетических жирных кислот C₇-C₉ или C₁₀-C₁₃ при молярном соотношении 1:0,6-0,65:1-1,4 соответственно до получения гидроксилсодержащей смолы с кислотным числом 15-25 мг КОН/г, с последующей обработкой смолы 0,35-0,45 молями адипиновой кислоты до получения конечного продукта с кислотным числом 30-40 мг КОН/г.

Полученная таким образом смола пригодна для водоразбавляемых лаков и эмалей горячей сушки, в состав которых в качестве отвердителя вводят другую водоразбавляемую смолу, например меламиноформальдегидную, в количестве 0,3-0,4 вес.ч. на 1 вес.ч. водоразбавляемой алкидной смолы.

Для получения покрытия смешивают водоразбавляемую алкидную смолу, полученную предложенным способом, с водоразбавляемой смолой - отвердителем, затем наносят на подложку любым известным способом и сушат при 100-160°C.

Покрытия на основе смолы, полученной по предлагаемому способу, обладают более высоким блеском и стойкостью к пересушке, высокими физико-механическими свойствами и могут быть использованы в качестве автопокрытий.

Указанные достоинства позволяют улучшить декоративные свойства покрытий для автомобилей и продлить срок их службы. Они могут быть рекомендованы вместо используемых в настоящее время в отечественной промышленности автоэмалей, применяемых в органических растворителях.

Использование водоразбавляемых эмалей для автопокрытий способствует решению проблемы защиты окружающей среды и экономии органических растворителей. Эмали эти безвредны при окрашивании и пожаробезопасны.

Характеристика водоразбавляемой алкидной смолы и свойства покрытий на ее основе приведены в таблице.

Сущность способа заключается в том, что в реактор, снабженный мешалкой, термометр, обратным холодильником, ловушкой Дина-Старка и вводом для углекислого газа, загружают фталевый ангидрид, пентаэритрит и синтетические жирные кислоты (СЖК) C₇-C₉ или C₁₀-C₁₃. Смесь при непрерывном перемешивании выдерживают при 130-140°C в течение 2 ч, затем поднимают температуру до 160-180°C и выдерживают при этой температуре 2 ч. Затем подают ток углекислоты, поднимают температуру до 195-205°C и выдерживают реакционную смесь до кислотного числа 15-25 мг КОН/г. Полученный таким образом гидроксилсодержащий полупродукт охлаждают до температуры 140-160°C и загружают адипиновую кислоту. По окончании загрузки реакционную смесь выдерживают при 130-140°C и разрежении 0,15-0,25 атм до кислотного числа 30-40 мг КОН/г.

По достижении данного кислотного числа реакционную смесь охлаждают до 100-125°C и растворяют в растворителе, например в бутилцеллозольве до 60-80%-ной концентрации. Выход смолы 80-95%. После нейтрализации аммиаком или аминами смола неограниченно разбавляется водой.

Пример 1. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, ловушкой, термометром и вводом CO₂, загружают 91 г фталевого ангидрида, 136 г пентаэритрита, 191 г синтетических жирных кислот C₇-C₉ и 15 мл

толуола. Смесь нагревают при перемешивании до 130–140°C и выдерживают 2 ч. Затем поднимают температуру до 195–205°C в течение 5 ч и выдерживают до кислотного числа 17,5 мг КОН/г. Полупродукт охлаждают до 150°C и загружают при перемешивании 55 г адипиновой кислоты. Включают ток CO₂ и выдерживают массу при 130–140°C 4 ч. Затем создают разрежение в 0,15–0,25 атм и при указанной температуре продолжают выдержку в течение 6 ч до кислотного числа 30,6 мг КОН/г.

Готовую смолу охлаждают до 100°C и растворяют в бутилцеллозольве до 68%-ной концентрации.

Эмаль готовят в бисерной мельнице диспергированием 61,2 г двуокиси титана в 100 г водоразбавляемой алкидной смолы с последующим разбавлением 100 г той же смолы до соотношения пигментсвязующее 1:2:22. Затем эмаль нейтрализуют 7,3 г диметилэтаноламина, что составляет 110% от расчетного количества по кислотному числу алкидной смолы. Добавляют 68 г 68%-ной меламинаформальдегидной смолы, причем это количество составляет 0,35 части водоразбавляемой меламинаформальдегидной смолы на 1 часть алкидной смолы. Готовую эмаль разбавляют дистиллированной водой до вязкости 46–2 и наносят двумя слоями сырой по сырому методом пневмораспыления на стеклянные и металлические пластины. Режим сушки 130–135°C 30 мин. Молярный состав и свойства связующего, а также свойства покрытия приведены в таблице. Стойкость к удару – 50 кгс, эластичность – 3 мм.

Пример 2. Синтез гидроксилсодержащего полупродукта проводят по рецептуре и технологии, описанным в примере 1.

Полупродукт конденсируют до кислотного числа 15,5 мг КОН/г, затем обрабатывают 55 г адипиновой кислоты и выдерживают до кислотного числа 39,7 мг КОН/г при 130–140°C/0,15 атм в течение 8,5 ч. Готовую смолу растворяют в бутилцеллозольве до концентрации 68%. Эмаль готовят аналогично примеру № 1. Стойкость к удару 50 кгс; эластичность 3 мм.

Пример 3. Синтез гидроксилсодержащего полупродукта проводят по рецептуре и технологии, описанным в примере 1.

Полупродукт конденсируют до кислотного числа 17,8 мг КОН/г, затем полученный полупродукт обрабатывают 55 г адипиновой кислоты и выдерживают до кислотного числа 36,0 мг КОН/г при 130–140°C в течение 9 ч. Смолу растворяют в бутилцеллозольве до концентрации 68%. Эмаль готовят аналогично примеру 1. Стойкость к удару покрытия 50 кгс; эластичность 3 мм.

Пример 4. Синтез проводят по технологии, описанной в примере 1.

Полупродукт получают при конденсации 136 г пентаэритрита, 91 г фталевого ангидрида, 191 г синтетических жирных кислот C₇–C₉ до кислотного числа 20,6 мг КОН/г. Затем добавляют 59 г адипиновой кислоты и выдерживают до кислотного числа 37,8 мг КОН/г при 130–140°C в течение 9 ч. Готовую смолу растворяют в бутилцеллозольве до 68%-ной концентрации. Эмаль готовят аналогично примеру 1. Стойкость к удару 50 кгс, эластичность 3 мм.

Пример 5. Синтез полупродукта проводят по технологии, описанной в примере 1.

Полупродукт получают путем конденсации 136 г пентаэритрита, 96 г фталевого ангидрида, 193 г синтетических жирных кислот C₁₀–C₁₃ до кислотного числа 20 мг КОН/г. Затем загружают 59 г адипиновой кислоты и выдерживают до кислотного числа 39,0 мг КОН/г при 130–140°C в течение 8,5 ч. Эмаль готовят аналогично примеру 1.

Пример 4-а. Синтез смолы проводят по рецептуре и технологии, описанной в примере 4. Загрузка аналогична примеру 4.

Полупродукт конденсируют до кислотного числа 20 мг КОН/г. Затем обрабатывают адипиновой кислотой и проводят процесс до кислотного числа 26 мг КОН/г. При достижении указанного кислотного числа смола начинает желатинировать и непригодна для дальнейшего использования и испытания.

Пример 1-а. Синтез проводят по рецептуре и технологии, описанной в примере 1.

Полупродукт конденсируют до кислотного числа 23 мг КОН/г, затем обрабатывают 55 г адипиновой кислоты и проводят реакцию при 130-140°C в течение 8 ч до кислотного числа 45 мг КОН/г. Смолу растворяют в бутилцеллозольве до 68%-ной концентрации.

Эмаль готовят по примеру 1. Эмалевые покрытия имеют низкий глянец - 56 (толщина покрытия 40 мк, твердость покрытия 0,53).

Пример 6. Синтез проводят по технологии, описанной в примере 1. Полупродукт получают при конденсации 136 г пентаэритрита, 91 г фталевого ангидрида и 191 г синтетических жирных кислот C₇-C₉ до кислотного числа 15,3 мг КОН/г. Затем добавляют 42 г адипиновой кислоты и выдерживают до кислотного числа 40,4 мг КОН/г при 130-140°C в течение 6 ч. Готовую смолу растворяют в бутилцеллозольве до 68%-ной концентрации. Эмаль готовят аналогично описанному в примере 1.

Пример 7. Синтез проводят по технологии, описанной в примере 1. Полупродукт получают при конденсации 136 г пентаэритрита, 91 г фталевого ангидрида и 191 г синтетических жирных кислот C₇-C₉ до кислотного числа 15,05 мг КОН/г. Затем добавляют 25 г адипиновой кислоты и выдерживают до кислотного числа 35,0 мг КОН/г при 130-140°C в течение 8 ч. Готовую смолу растворяют в бутилцеллозольве до 68%-ной концентрации.

Водные композиции нейтрализованной аминами смолы нестабильны, то есть представляют собой расслаивающиеся в течение 1-3 ч эмульсии. Эмаль готовят аналогично описанному в примере 1.

Пример 8. Смола на жирных кислотах дегидратированного касторового масла получена в соответствии с патентом Японии № 2000-1969.

221 г пентаэритрита, 204 г фталевого ангидрида и 456 г жирных кислот дегидратированного касторового масла этерифицируют аналогично примеру 1 до кислотного числа 17 мг КОН/г. Вводят 119 г адипиновой кислоты и при 130-140°C в течение 3 ч проводят процесс до кислотного числа 73 мг КОН/г. Часть смолы с данным кислотным числом растворяют в бутилцеллозольве до 70%-ной концентрации, готовят смесь аналогично примеру 1 и испытывают в покрытиях.

Оставшуюся часть смолы конденсируют до кислотного числа 62,5 мг КОН/г, соответствующего 49%-ной степени завершенности реакции. При этом наблюдается гелеобразование реакционной массы.

Пример 9. Смола на синтетических жирных кислотах C₇-C₉ получена в соответствии с патентом Японии № 2000-1969.

136 г пентаэритрита, 125,0 г фталевого ангидрида и 144 г синтетических жирных кислот C₇-C₉ этерифицируют аналогично примеру 1 до кислотного числа 14 мг КОН/г. Вводят 73 г адипиновой кислоты и при 130-140°C в течение 3 ч проводят процесс до кислотного числа 80 мг КОН/г. Часть смолы с данным кислотным числом растворяют в бутилцеллозольве до 70%-ной концентрации, готовят эмаль аналогично примеру 1 и испытывают в покрытиях.

Оставшуюся часть смолы конденсируют до кислотного числа 70 мг КОН/г, соответствующего 50,5%-ной степени завершенности реакции. При этом наблюдается гелеобразование реакционной массы.

Пример 10. Синтез полупродукта (п/п) проводят по технологии, описанной в примере 1.

П/п получают путем конденсации 136 г пентаэритрита, 89 г фталевого ангидрида и 191 г СЖК С₇-С₉ до К.Ч. 15 мг КОН/г. Затем загружают 66 г адипиновой кислоты и выдерживают до кислотного числа 36,5 мг КОН/г при 130 - 140°C в течение 8,5 ч. Эмаль готовят аналогично примеру 1.

Пример 11. Синтез п/п проводят по технологии, описанной в примере 1. П/п получают путем конденсации 136 г пентаэритрита, 91 г фталевого ангидрида и 202 г СЖК С₇-С₉ до К.Ч. 15,1 мг КОН/г. Затем загружают 51,5 г адипиновой кислоты и выдерживают до К.Ч. 32 мг КОН/г при 130-140°C в течение 8 ч. Эмаль готовят аналогично примеру 1.

Характеристика водоразбавляемых алкидных смол, полученных по предлагаемому способу, и свойства покрытий на их основе приведены в таблице.

Из таблицы видно, что водоразбавляемые алкидные смолы по предлагаемому способу при толщине покрытия 40 мк имеют твердость 0,54-0,58, высокий блеск - 61,65%, стойкость к пересушке, прочность на удар 50 кгс см и эластичность 3 мм.

При проведении синтеза водоразбавляемых алкидных смол до кислотного числа (к.ч.) ниже 30 мг КОН/г смола желирует, а проведение синтеза до кислотного числа выше 40 мг КОН/г дает смолу, покрытия на основе которой имеют плохой блеск 54%.

Снижение кислотного числа водорастворимой алкидной смолы до 30-40 мг КОН/г за счет уменьшения количества адипиновой кислоты при 50-60%-ной степени завершенности реакции также не обеспечивает покрытиям необходимых свойств, достигаемых на основе смолы по предлагаемому способу (см. таблицу свойств).

Таким образом, изобретение позволяет повысить блеск покрытий на основе водоразбавляемой алкидной смолы.

Таблица

Характеристика водоразбавляемых алкидных смол по предлагаемому способу и свойства покрытий на их основе

№ № примера в описании	Молярные соотношения компонентов смолы - пентаэритрит:фталевый ангидрид:СЖК:адипиновая кислота	Степень завершенности реакции (по адипиновой кислоте), %	Кислотное число смолы, мг КОН/г
	1	2	3
1.	1:0,614:1,326:0,377	85	30,6
2.	1:0,614:1,326:0,377	80	39,7
3.	1:0,613:1,326:0,377	80	36,0
4.	1:0,614:1,326:0,406	81	37,8
5.	1:0,650:1,000:0,400	80	39,0
4а.	1:0,614:1,326:0,406	87	26,0
1а.	1:0,614:1,326:0,377	75	45,0

Продолжение таблицы

№ № приме- ра в описа- нии	Молярные соотношения компонен- тов смолы - пентаэритрит:фта- левый ангидрид:СЖК:адипиновая кислота	Степень завершен- ности ре- акции (по адипиновой кислоте), %	Кислот- ное чис- ло смолы, мг КОН/г
6.	1:0,614:1,323:0,288	60	40,4
7.	1:0,614:1,323:0,171	50	35,0
8*.	1:0,850:1,000:0,500	43	73
9**.	1:0,85:1,000:0,500	42	80
10.	1:0,600:1,326:0,450	81	36,5
11.	1:0,614:1,400:0,350	80	32

Продолжение таблицы

№ № приме- ра в описа- нии	Вязкость 68%-ного раствора смолы в бутилцел- лозольве, с	Свойства эмалевого покрытия			
		толщина покрытия, мк	блеск по блеско- меру, %	твёрдость по маятни- ку	стойкость к пересуш- ке, 155- 160°C, 1 ч
	4	5	6	7	8
1.	266	40	64-65	0,54	Без изме- нения
2.	257	40	63	0,54	То же
3.	236	40	61	0,58	"-
4.	232	40	63	0,55	"-
5.	-	40	62	0,53	"-
6.	Смола при к.ч. = 26 желирует				
7.	200	40	54	0,53	"-
8.	70	45	53	0,50	"-
9.	65	40	48	0,50	"-
10.	210	40	52	0,45	Сильное по- желтение
11.	140	40	51	0,53	Без изме- нения

Продолжение таблицы

№ № приме- ра в описа- нии	Вязкость 68%-ного раствора смолы в бутилцел- лозольве, с	Свойства эмалевого покрытия			
		толщина покрытия, мк	блеск по блеско- меру, %	твёрдость по маятни- ку	стойкость к пересуш- ке, 155- 160°C, 1 ч
	4	5	6	7	8
12.	239	40	63	0,53	—
13,	262	42	64	0,51	—

- Примечание: 1. В примерах 1-4 используют СЖК C_7-C_9 .
В примере 5 используют СЖК $C_{10}-C_{12}$.
2. Молекулярный вес водоразбавляемых алкидных смол по предлагаемому способу в примерах 1-5 порядка 6000-7000.
Молекулярный вес смол по примерам 6-7 менее 2000.
- 3*. Синтез осуществлен на жирных кислотах дегидратированного касторового масла (известный способ).
- 4**. Синтез осуществлен на СЖК C_7-C_9 (известный способ).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения водоразбавляемой алкидной смолы путем взаимодействия алифатической дикарбоновой кислоты с гидроксилсодержащей алкидной смолой на основе жирных одноосновных кислот, многоатомного спирта и ароматической дикарбоновой кислоты, отличающийся тем, что, с целью повышения блеска покрытий на основе водоразбавляемой алкидной смолы, проводят взаимодействие пентаэритрита, фталевого ангидрида и синтетических жирных кислот C_7-C_9 или $C_{10}-C_{13}$ при молярном соотношении компонентов 1:0,6-0,65:1-1,4 соответственно до получения гидроксилсодержащей алкидной смолы с кислотным числом 15-25 мг КОН/г, с последующей обработкой смолы 0,35-0,45 молями адипиновой кислоты до получения конечного продукта с кислотным числом 30-40 мг КОН/г.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Патент Англии № 1178490, кл. C 3 R, опублик. 1970.
2. Патент Японии № 20000, кл. 26 D 6, опублик. 1969.
3. Карякина М.И. и др. Разработка водоразбавляемых полиэфиров для лакокрасочных покрытий. Лакокрасочные материалы и их применение. 1976 г., № 4, с. 6-7 (прототип).

РЕФЕРАТ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДРАЗБАВЛЯЕМОЙ
АЛКИДНОЙ СМОЛЫ

Настоящее изобретение относится к области получения лакокрасочных материалов.

Способ получения водоразбавляемой алкидной смолы состоит в том, что осуществляют взаимодействие пентаэритрита, фталевого ангидрида и синтетических жирных кислот C_7-C_9 или $C_{10}-C_{13}$ при молярном соотношении 1:0,6-0,65:1-1,4 соответственно до получения гидроксилсодержащей смолы с кислотным числом 15-25 мг КОН/г, с последующей обработкой смолы 0,35-0,45 молями адипиновой кислоты до получения конечного продукта с кислотным числом 30 - 40 мг КОН/г.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Государственным Комитетом СССР по делам изобретений и открытий.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby alkydové pryskyřice ředitelné vodou vzájemným působením dikarboxylové kyseliny s alkydovou pryskyřicí obsahující hydroxyl na základě mastných jednosytných kyselin, vícesytného alkoholu a aromatické dikarboxylové kyseliny, vyznačují se tím, že s cílem zvýšení lesku nátěru na základě vodorozpustné alkydové pryskyřice, se provádí vzájemné působení pentaerythritolu, ftalanhydridu a syntetických mastných kyselin $C_7 - C_9$ nebo $C_{10} - C_{13}$ při molárním poměru komponentů 1 : 0,6 až 0,65 : 1 až 1,4 až do získání alkydové pryskyřice obsahující hydroxyl s číslem kyselosti 15 až 25 mg KOH/g, s dalším zpracováním pryskyřice 0,35 až 0,45 moly adipové kyseliny až do získání konečného produktu s číslem kyselosti 30 až 40 mg KOH/g.