



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.03.77 (P. 196851)

Pierwszeństwo: 25.03.76 Austria

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1981

Int. Cl.² C09D 3/64
H01B 3/42

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Niemieckiej

Twórcy wynalazku: Suresh Merchant, Diethard Winkler, Marita Bluhm

Uprawniony z patentu: Herberst Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Wuppertal (Republika Federalna Niemiec)

Lakier piecowy do wytwarzania izolacyjnych powłok o wysokiej wytrzymałości cieplnej na przewodnikach elektrycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest lakier piecowy do wytwarzania wysoce wytrzymałych na działanie ciepła powłok izolacyjnych na przewodnikach elektrycznych, zawierający oprócz organicznych rozpuszczalników i katalizatorów termoutwardzalnych amido- i/albo imidomodyfikowane żywice estrowe.

Wiadomo, że żywice poliestrowe odpowiednie do lakierowania przewodników elektrycznych wytwarza się przez rozpuszczanie tych żywic w organicznych rozpuszczalnikach typu fenoli, krezoli i/albo ksylenoli. Elektryczne przewodniki izoluje się w ten sposób, że powleka się je roztworem wymienionych wyżej żywic poliestrowych i następnie ogrzewa w piecu w temperaturze około 350°C lub wyższej, przy czym żywice poliestrowe zostają utwardzone. Znane roztwory lakierowe z reguły zawierają zwykle stosowane w technice lakierów dodatki i/albo katalizatory utwardzania. Korzystne są roztwory lakierowe takich żywic poliestrowych, które zawierają wkondensowane pięcioczłonowe pierścienie imidowe (brytyjskie opisy patentowe nr 939377, 1082181, 1067541, 1067542 i 1127214, belgijski opis patentowy nr 663429, francuski opis patentowy nr 1391834, opis patentowy nr 30838 i opisy patentowe RFN DOS nr nr 1494454, 1494413, 1937310, 1937311, 1966084, 2101990 i 2137884).

Rozpuszczalniki typu fenoli, krezoli i/albo ksylenoli zawierają fenolowe grupy hydroksylowe. Rozpuszczalniki te są ze względów fizjologicznych wysoce niepożądane i w niektórych krajach ich

2

stosowanie jest dozwolone tylko przy zastosowaniu określonych środków ostrożności. Jest przeto wysoce pożądanym unikać stosowania tych rozpuszczalników, aczkolwiek są one tanie, łatwo dostępne i dobrze rozpuszczają omawiane żywice estrowe.

Wiadomo również, że można stosować i inne rozpuszczalniki, np. N-metylopirolidon, dwumetyloacetamid, dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylu, Nmetylokaprolaktam i/albo dwumetylosulfon (brytyjski opis patentowy nr 1082181). Wszystkie te rozpuszczalniki są jednak również albo fizjologicznie szkodliwe, trudno dostępne i tym samym drogie i/albo źle rozpuszczają żywice estrowe tak, że można otrzymywać tylko niskoprocentowe roztwory lakierowe. Stosowanie tych rozpuszczalników nie ma przeto żadnego znaczenia praktycznego.

Wynalazek ma za zadanie opracowanie takiego lakieru piecowego do wytwarzania izolacyjnych powłok na elektrycznych przewodnikach, w którym stosuje się roztwory amido- i/albo imidomodyfikowanych żywic estrowych w takich organicznych rozpuszczalnikach, które są fizjologicznie nieszkodliwe lub znacznie mniej szkodliwe od wspomnianych wyżej rozpuszczalników dotychczas stosowanych.

Stwierdzono, że zadanie to może być nieoczekiwanie rozwiązane przy stosowaniu rozpuszczalników, które same przez się są wyjątkowo złymi

rozpuszczalnikami zwykle stosowanych amido- i/albo imidomodyfikowanych żywic estrowych, ale przy ich użyciu można uzyskiwać roztwory lakierowe o dużej pozostałości po wypaleniu, jeżeli stosuje się żywice estrowe o określonym stosunku grup hydroksylowych do grup karboksylowych i mające określoną liczbę kwasową oraz grupy karboksylowe są poddane w określonym stosunku reakcji z aminami.

Przedmiotem wynalazku jest lakier piecowy do wytwarzania mających wysoką wytrzymałość cieplną powłok izolacyjnych na elektrycznych przewodnikach zawierający oprócz organicznych rozpuszczalników i katalizatorów termoutwardzalne amido- i/albo imido-modyfikowane żywice estrowe z wielozasadowych alkoholi, wielozasadowych kwasów karboksylowych z grupami karboksylowymi związanymi z aromatycznymi pierścieniami, ewentualnie w mieszaninie z alifatycznymi kwasami karboksylowymi i ewentualnie ich bezwodnikami i/albo estrami i ze związków zawierających grupy aminowe.

Cechą lakieru według wynalazku jest to, że zawiera on żywice o liczbie kwasowej 10—50, wytwarzane przez chemiczną reakcję wielozasadowych alkoholi, wielozasadowych kwasów karboksylowych o grupach karboksylowych związanych z aromatycznymi pierścieniami, ewentualnie zmieszanych z alifatycznymi kwasami karboksylowymi i/albo ich bezwodnikami i/albo estrami, ze związkami zawierającymi grupy aminowe.

W produkcie wyjściowym stosunek równoważników grup hydroksylowych do równoważników grup karboksylowych wynosi 1,6—2,5 i związki zawierające grupy aminowe stosuje się w takiej ilości, aby na każdą wolną grupę karboksylową w żywicy estrowej przypadało 0,5—1,5 grup alifatycznych amin. Lakier według wynalazku zawiera 30—90% wagowych takich termoutwardzalnych żywic, a poza tym zawiera 0,001—8% wagowych katalizatorów stosowanych w lakierach piecowych i 10—70% wagowych rozpuszczalnika.

Zgodnie z wynalazkiem jako rozpuszczalniki stosuje się mono- i/albo dwualkiloetery mono- i/albo dwualkanoli, przy czym każdy z wodorów alkilowych w eterach zawiera 1—6, korzystnie 1—9 atomów węgla i każdy z rodników w alkanolach zawiera 2—4 atomów węgla, a korzystnie 2 atomy węgla. Do 30% wagowych ilości rozpuszczalnika mogą stanowić inne, fizjologiczne do puszczałe rozpuszczalniki, stosowane zwykle przy wytwarzaniu lakierów piecowych.

Rodniki alkilowe w tych mono- lub dwualkiloeterach mogą być proste lub rozgałęzione. Rozpuszczalniki stosowane zgodnie z wynalazkiem stanowią korzystnie mono- i/albo dwualkiloetery glikolu mono- i/albo dwuetylenowego.

Przykładami takich rozpuszczalników stosowanych zgodnie z wynalazkiem są: 2-metoksyetanol (eter jednometylowy glikolu), 2-etoksyetanol (eter jednoetylowy glikolu), propyloglikol (eter jednopropylowy glikolu), butyloglikol (eter jednobutyłowy glikolu), metyldwuglikol (eter jednometylowy glikolu dwuetylenowego), etyldwuglikol (eter jednoetylowy glikolu dwuetylenowego), propyldwuglikol (eter

jednopropylowy glikolu dwuetylenowego), butyldwuglikol (eter jednobutyłowy glikolu dwuetylenowego), eter dwumetylowy glikolu dwuetylenowego, eter III-rząd. butynowy metyldwuglikolu, eter III-rząd. butynowy metyldwuglikolu, eter 1,3-jednoetylowy glikolu propylenowego i eter 1,3-jednobutyłowy glikolu propylenowego.

Mono- i/albo dwualkiloetery mono- i/albo dwualkanodiol, stosowane zgodnie z wynalazkiem jako rozpuszczalniki, są bardzo złymi rozpuszczalnikami stosowanych żywic estrowych.

Jest przeto faktem nieoczekiwanym, że można wytwarzać roztwory o bardzo dużej trwałości podczas magazynowania, zwłaszcza odnośnie mętnienia, a także o wysokiej pozostałości po wypaleniu, jeżeli stosuje się żywice estrowe o wyżej podanym stosunku grup hydroksylowych do grup karboksylowych i wyżej podanej liczbie kwasowej i do roztworów tych dodaje określone aminy w wyżej podanych ilościach. Roztwory stosowane zgodnie z wynalazkiem są fizjologicznie praktycznie nieszkodliwe, a w każdym razie w bardzo dużym stopniu mniej szkodliwe niż rozpuszczalniki stosowane dotychczas w tej dziedzinie techniki. Są one łatwo dostępne, a więc niekosztowne.

Jak wyżej podano, rozpuszczalniki w roztworach według wynalazku składają się co najmniej w około 70% wagowych w stosunku do całkowitej ilości rozpuszczalników z określonych wyżej rozpuszczalników. Korzystnie stosunek ten wynosi około 80%, a zwłaszcza do około 90% wagowych. Jest rzeczą oczywistą, że zgodnie z wynalazkiem można jako rozpuszczalniki stosować same tylko wyżej podane rozpuszczalniki. Jeżeli stosuje się dodatkowo i inne rozpuszczalniki, to zgodnie z założeniem wynalazku mogą być tylko rozpuszczalniki fizjologicznie nieszkodliwe.

Przykładami takich rozpuszczalników są alifatyczne alkohole o 1—6 atomach węgla, takie jak etanol, butanol, izopropanol, glikol, alkohol dwuacetonowy, estry stosowane jako rozpuszczalniki lakierów, takie jak octan etylu, octan butylu, octan glikolu etylowego, ketony znane jako rozpuszczalniki lakierów, takie jak butanon i cykloheksanon.

Korzystnie jako dodatkowe rozpuszczalniki, zwane również współrozpuszczalnikami, stosuje się takie, które nie wpływają ujemnie na właściwości lakierowe stosowanych roztworów i mają ewentualnie korzystny wpływ na te właściwości, np. na zdolność rozpliwania się. Roztwory lakierowe stosowane zgodnie z wynalazkiem są niewrażliwe na małe zanieczyszczenia wodą.

Liczba kwasowa estrowych żywic stosowanych zgodnie z wynalazkiem wynosi korzystnie co najmniej około 15 i najwyżej około 25.

Jak podano wyżej, przy wytwarzaniu estrowych żywic stosowanych zgodnie z wynalazkiem stosunek równoważników grup hydroksylowych do grup karboksylowych w produktach wyjściowych powinien wynosić 1,6—2,5. Korzystnie stosunek ten wynosi co najmniej około 1,8 i jego górna granica wynosi korzystnie 2,3. Pod określeniem grup karboksylowych uwzględnianych przy obliczaniu stosunku równoważników grup hydroksylowych do

grup karboksylowych zgodnie z powyższą definicją rozumie się tylko takie grupy karboksylowe kwasów karboksylowych (ewentualnie zestryfikowane, to jest potencjalne), które są jeszcze do dyspozycji dla reakcji etryfikacji alkoholami lub dla wytwarzania amidów drogą reakcji z użytymi w tym celu aminami. Wytwarzanie amidów i/albo imidowo-modyfikowanych żywic estrowych prowadzi się więc przez estryfikowanie wymienionych wyżej wielozasadowych kwasów karboksylowych wielozasadowymi alkoholami. Można też przy tym proces wytwarzania otrzymywanych najpierw heterocyklicznych kwasów karboksylowych, np. kwasów dwuimidodwukarboksylowych i proces estryfikowania tych kwasów alkoholami prowadzić jednostopniowo, w jednym naczyniu, ponieważ grupy aminowe reagują z grupami karboksylowymi znajdującymi się w pozycji orto albo z ich grupami bezwodnikowymi, np. z kwasem trójmelitowym lub jego bezwodnikiem, korzystnie z wytwarzaniem pięcioczłonowych pierścieni imidowych, toteż do estryfikacji alkoholami pozostają tylko takie grupy karboksylowe z pierwotnie użytymi grup karboksylowych lub ich bezwodników, które nie wchodzi w reakcję z grupami aminowymi, w której wyniku wytwarzają się pięcioczłonowe pierścienie imidowe.

Przykładami kwasów karboksylowych, które można stosować do wytwarzania żywic estrowych są: kwas tereftalowy, kwas izoftalowy, kwas trójmelitowy, kwas piromelitowy i estry albo bezwodniki tych kwasów.

Pod określeniem związków wielowartościowych do wytwarzania poliesterów rozumie się takie wielozasadowe kwasy karboksylowe i alkohole lub związki zawierające grupy aminowe, które zawierają pięcioczłonowe pierścienie imidowe. Przykładami ich są wielozasadowe kwasy karboksylowe wytwarzane przez reakcję np. bezwodnika kwasu trójmelitowego z dwuaminami, w wyniku której otrzymuje się tak zwane kwasy dwuimidodwukarboksylowe. Wielozasadowe kwasy karboksylowe estryfikowane alkoholami mogą też stanowić stosunkowo skomplikowane cząsteczki.

Jako aminy poddawane reakcji z grupami karboksylowymi będącymi do dyspozycji dla etryfikacji, która to reakcja prowadzi do wytwarzania wiązań amidów kwasowych, stosuje się zgodnie ze stanem techniki związki alifatyczne lub aromatyczne. Przykładami takich związków są: etanoloamina, etylenodwuamina, aminometylopropan, alkohol p-aminobenzylowy, 4,4'-dwuaminodwufenylometan, eter i/albo-sulfon.

Imidoestrowe żywice mogą zawierać korzystnie do 5% wagowych azotu, związanego w pięcioczłonowych pierścieniach imidowych.

Do wytwarzania żywic estrowych zgodnie z wynalazkiem stosuje się takie kwasy karboksylowe, alkohole i/albo związki zawierające grupy aminowe, które są co najmniej częściowo wielofunkcyjne, to jest więcej niż dwufunkcyjne i przy wypalaniu na drucie otrzymuje się produkty sieciowane. Stopień usieciowania odpowiada stopniowi usieciowania amido- i/albo imidowomodyfikowa-

nych żywic estrowych zwykle stosowanych w tej dziedzinie techniki.

Tak jak w znanych żywicach, korzystnie jest, gdy wymienione wielofunkcyjne kwasy karboksylowe, alkohole i/albo związki zawierające grupy aminowe zawierają 3 albo 4, a zwłaszcza 3 grupy karboksylowe, hydroksylowe i/albo aminowe w cząsteczce.

Reakcję pomiędzy kwasami karboksylowymi, alkoholami i związkami zawierającymi grupy aminowe, prowadzącą do wytwarzania żywic stosowanych zgodnie z wynalazkiem, kończy się po otrzymaniu żądanej liczby kwasowej. Można jednak wytwarzać żywice estrowe o początkowo niższej liczbie kwasowej i przez reakcję tych żywic z wielozasadowymi kwasami karboksylowymi wytwarzać żywice o żądanej liczbie kwasowej.

Do wytwarzania żywic estrowych z kwasów karboksylowych i alkoholi oraz ewentualnie związków zawierających grupy aminowe można stosować zwykle katalizatory reakcji etryfikacji. Przykładami ich są: octan cynku, trójtlenek antymonu, katalizatory stanowiące kompleksy metalo-aminowe, takie jak np. związki kompleksowe omówione w opisie patentowym RFN DAS nr 15193372, glejta ołowiowa, szczawian cynawy, tytaniany, octan manganowy, octan cerawy i inne.

Po zakończeniu reakcji etryfikacji chłodzi się żywice estrowe do temperatury niższej od temperatury wrzenia amin, które zgodnie z wynalazkiem dodaje się do roztworów. Następnie dodaje się powoli te aminy. Jako tego rodzaju aminy alifatyczne można stosować jednoaminy pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe. Korzystnie stosuje się alkanoloaminy, które ewentualnie mogą zawierać grupy N-alkilowe, przy czym grupy alkanolowe lub alkilowe korzystnie zawierają 1—6 zwłaszcza 1—4 atomów węgla w łańcuchu.

Przykładami są: jednoetanoloamina, dwuetanoloamina, trójetanoloamina, N,N-dwumetyloetaloamina, N,N-dwuetyletanoloamina, propanoloamina i dwuizopropanoloamina.

Alifatyczne aminy korzystnie stosuje się w takiej ilości, aby na każdą grupę karboksylową żywicy estrowej przypadało około 0,8 — 1 grupy aminowej.

Aminy te przyspieszają poza tym przeestryfikowane zachodzące podczas wypalania na drucie. Dotyczy to zwłaszcza takich amin, które ulatują z błony lakierowej dopiero po odparowaniu rozpuszczalnika.

Wytworzoną żywicę rozcieńcza się za pomocą rozpuszczalników stosowanych zgodnie z wynalazkiem do żadanego stężenia, po czym do roztworów dodaje się zwykle, stosowane przy wypalaniu katalizatory, substancje nadające rozlewność i ewentualnie inne dodatki stosowane w technice lakierowej. Pod pojęciem takich innych dodatków zgodnie z wynalazkiem rozumie się także ewentualnie maskowane izocyjaniiny.

Ze względu na fizjologiczną nieszkodliwość korzystnie stosuje się takie maskowane izocyjaniiny, których środki maskujące są fizjologicznie nieszkodliwe lub tylko nieznacznie szkodliwe.

W lakierach wzdluz wynalazku stosuje się tyl-
ko takie katalizatory procesu wypalania, które
mieszają się henuogenicznie z roztworem żywicy.
Poza tym można stosować dodatki zwiększa-
jące rozlewność lakieru np. związki silikonowe.

Dodatki te stosuje się korzystnie w ilości 0,001—
—5,0% wagowych roztworu lakierowego.

Przykład I. 248 g (4,0 mole) glikolu etyle-
nowego, 392 g (1,5 mola) izocyjanuranu trój-/2-hy-
droksyetylu/ i 388 g (2,0 mole) estru dwumetylo-
wego kwasu tereftalowego razem z 1,6 g octanu
cynku poddaje się reakcji w temperaturze do
200°C w trójszyjnej kolbie z mieszałem, termo-
metrem i kolumną rektyfikacyjną. Oddestylowuje
128 g metanolu. Po ochłodzeniu do temperatury
około 150°C dodaje się 192 g (1,0 mol) bezwodnika
kwasu trójmelitowego i 99 g (0,3 mola) 4,4'-dwu-
aminodwufenylometanu. Przez dalsze ogrzewanie
do temperatury 210°C oddestylowuje się 35 g wo-
dy, chłodzi stop do temperatury 150°C i ponow-
nie dodaje 192 g (1,0 mola) bezwodnika kwasu
trójmelitowego i 99 g (0,5 mola) 4,4'-dwuamino-
dwufenylometanu. Następnie w temperaturze 210°C
oddestylowuje się wodę aż do otrzymania liczby
kwasowej 19. Wówczas chłodzi się do temperatury
130°C i w ciągu 15 minut dodaje porcjami raz-
em 43 g N,N-dwumetyloetanoloaminy. (Na 1 wol-
ną grupę karboksylową żywicy estrowej przypada
w przybliżeniu 1 grupa aminowa).

500 g otrzymanego produktu rozpuszcza się w
150 g eteru dwumetylowego dwuglikolu, 150 g
etylodwuglikolu, 120 g etyloglikolu, 30 g butylo-
dwuglikolu i traktuje 30 g acetyloacetonianu ty-
tynu (katalizator). Otrzymuje się klarowny lakier,
który po wypalaniu w ciągu 1 godziny w tempe-
raturze 180°C daje pozostałość 49%, a jego czas
wypływu $AK_{4^{20}} = 145$ sekund.

Prowadząc próbę porównawczą bez dodawania
N,N-dwumetyloetanoloaminy otrzymuje się mętny
roztwór lakierowy, który nie nadaje się do prze-
robu.

Przykład II. 496 g (8,0 mola) glikolu etyle-
nowego, 114 g (1,5 mola) glikolu propylenowego
i 388 g (2,0 mola) eteru dwumetylowego kwasu te-
reftalowego razem z 1,4 g octanu cynku poddaje
się reakcji w sposób opisany w przykładzie I.
Oddestylowuje 128 g metanolu. Po ochłodzeniu do
temperatury 150°C dodaje się 336 g (1,75 mola)
bezwodnika kwasu trójmelitowego i 99 g (0,5 mo-
la) 4,4'-dwuaminodwufenylometanu i ogrzewa aż do
oddestylowania 60 g wody.

Po ochłodzeniu do temperatury 150°C do sto-
pu dodaje się ponownie 336 g (1,75 mola) bezwod-
nika kwasu trójmelitowego i 99 g (0,5 mola) 4,4'-
dwuaminodwufenylometanu i w temperaturze
220°C oddestylowuje wodę aż do otrzymania licz-
by kwasowej 25.

Następnie chłodzi się do temperatury 130°C
i w ciągu 15 minut dodaje porcjami razem 65 g
N,N-dwuetyloetanoloaminy (na 1 wolną grupę kar-
boksylową przypada w przybliżeniu 1 grupa ami-
nowa).

500 g otrzymanego produktu rozpuszcza się w
150 g eteru dwumetylowego dwuglikolu, 250 g ety-
lodwuglikolu i 120 g butylodwuglikolu i traktuje

30 g polimerycznego tytanianu butylu. Klarowny
roztwór lakierowy po wypalaniu w ciągu 1 go-
dziny w temperaturze 180°C daje pozostałość
45% jego czasu wypływu $AK_{4^{20}} = 105$ sekund.

W próbie porównawczej bez dodatku N,N-dwu-
metyloetanoloaminy otrzymuje się mętny roz-
twór lakierowy, który nie nadaje się do przerobu.

Przykład III. 394 g (6,35 mola) glikolu ety-
lenowego, 496 g (1,9 mola) izocyjanuranu trój-/2-
hydroksyetylu/ i 776 g (4,0 mola) estru dwume-
tylowego kwasu tereftalowego razem z 5,0 g mo-
nomerycznego tytanianu butylu poddaje się re-
akcji w sposób opisany w przykładzie I. Oddesty-
lowuje 250 g metanolu.

Po ochłodzeniu do temperatury 150°C dodaje się
192 g (1,0 mol) bezwodnika kwasu trójmelitowego
i 178 g (0,9 mola) 4,4'-dwuaminodwufenylometanu
i ogrzewa aż do oddestylowania 35 g wody.

Po ochłodzeniu do temperatury 150°C do stopu
dodaje się ponownie 192 g (1,0 mola) bezwodnika
kwasu trójmelitowego i 178 g (0,9 mola) 4,4'-dwu-
aminodwufenylometanu. Następnie w temperaturze
210°C oddestylowuje się wodę aż do otrzymania
liczby kwasowej 18, po czym chłodzi się do tem-
peratury 130°C i do stopu dodaje 73 g dwutano-
loaminy (na 1 wolną grupę karboksylową przy-
pada w przybliżeniu 1 grupa aminowa).

500 g otrzymanego produktu rozpuszcza się w
300 g etylodwuglikolu, 100 g etyloglikolu i 120 g
butylodwuglikolu i traktuje 20 g acetyloacetonia-
nu tytanu. Klarowny roztwór lakierowy po wypa-
laniu w ciągu 1 godziny w temperaturze 180°C
daje pozostałość 47,5% jego czasu wypływu $AK_{4^{20}} =$
 $= 130$ sekund.

W próbie porównawczej bez dodatku dwueta-
noloaminy otrzymuje się mętny roztwór lakierowy,
nie nadający się do przerobu.

Przykład IV. 15,95 kg (209,9 mola) glikolu
1,2-propylenowego, 16,10 kg (61,7 mola) izocyjanu-
ranu trój-/2-hydroksyetylu/ i 19,88 kg (119,8 mo-
la) kwasu izoftalowego oraz 70 g octanu cynku
poddaje się reakcji w temperaturze do 200°C w
próbnym reaktorze o pojemności 120 litrów, wy-
posażonym w mieszało kotwicowe, ogrzewanie
indukcyjne (regulacja temperatury) i kolumnę
rektyfikacyjną. Oddestylowuje 2,1 g wody. Po
ochłodzeniu do temperatury 150°C dodaje się
12,07 kg (62,9 mola) bezwodnika kwasu trójmeli-
towego i 5,93 kg (29,9 mola) 4,4'-dwuaminodwufe-
nylometanu, po czym przez ogrzewanie do tem-
peratury 200°C oddestylowuje się wodę aż do u-
zyskania liczby kwasowej 25. Następnie chłodzi
się do temperatury 130°C i powoli dodaje 2,30 kg
N,N-dwumetyloetanoloaminy (na 1 wolną grupę
karboksylową przypada około 0,9 grupy aminowej).

8,00 kg otrzymanego produktu rozpuszcza się
w 7,00 kg etylodwuglikolu, 1,00 kg metylodwugli-
kolu i 0,50 kg butylodwuglikolu i traktuje 0,27 kg
acetylooctanu tytanu. Otrzymuje się klarowny la-
kier, który po wypalaniu w ciągu 1 godziny w
temperaturze 180°C daje pozostałość 46% i jego
czas wypływu $AK_{4^{20}} = 105$ sekund.

Próba pobrana przed dodaniem N,N-dwumety-
loetanoloaminy nie daje klarownego roztworu w
stosowanych rozpuszczalnikach.

Przykład V—IX. W przykładach tych wytwarza się żywice estrowe sposobem opisanym w przykładzie I i wytwarza lakiery według receptury podanej w tymże przykładzie.

Przykład V. 238 g (3,84 mola) glikolu etylenowego,

515 g (1,97 mola) izocyjanuranu trój-(2-hydroksyetylu),

55 g (0,33 mola) kwasu izoftalowego,

388 g (2,00 mola) estru dwumetylowego kwasu tereftalowego,

400 g (2,01 mola) bezwodnika kwasu trójmelitowego,

198 g (1,00 mola) 4,4'-dwuaminodwufenylometanu i 7 g octanu cynku.

Liczba kwasowa estrowej żywicy wynosi 18. Dodaje się 40 g N,N-dwumetyloetanoloaminy, przez co na 1 wolną grupę karboksylową przypada 0,88 grupy aminowej.

Przykład VI. 326 g (5,26 mola) glikolu etylenowego,

922 g (3,53 mola) izocyjanuranu trój-(2-hydroksyetylu),

607 g (3,13 mola) estru dwumetylowego kwasu tereftalowego,

787 g (4,10 mola) bezwodnika kwasu trójmelitowego,

396 g (2,00 mola) 4,4'-dwuaminodwufenylometanu i

18 g octanu cynku.

Liczba kwasowa estrowej żywicy wynosi 23. Dodaje się 95 g N,N-dwumetyloetanoloaminy, toteż na 1 grupę wolną karboksylową przypada 0,96 grupy aminowej.

Przykład VII. 286 g (4,61 mola) glikolu etylenowego,

731 g (2,80 mola) izocyjanuranu trój-(2-hydroksyetylu),

166 g (1,00 mol) kwasu izoftalowego,

243 g (1,25 mola) estru dwumetylowego kwasu tereftalowego,

595 g (3,10 mola) bezwodnika kwasu trójmelitowego,

297 g (1,50 mola) 4,4'-dwuaminodwufenylometanu, 7 g octanu cynku i

4 g tlenku antymonu.

Liczba kwasowa żywicy estrowej wynosi 20. Dodaje się 70 g N,N-dwumetyloetanoloaminy, toteż na 1 wolną grupę karboksylową przypada 1,05 grupy aminowej.

Przykład VIII. 620 g (10,00 moli) glikolu etylenowego,

104 g (1,00 mol) glikolu neopentylowego,

1566 g (6,00 moli) izocyjanuranu trój-(2-hydroksyetylu),

415 g (2,50 mola) kwasu izoftalowego,

970 g (5,00 moli) estru dwumetylowego kwasu tereftalowego,

960 g (5,00 moli) estru dwumetylowego kwasu tereftalowego,

960 g (5,00 moli) bezwodnika kwasu trójmelitowego,

494 g (2,50 mola) 4,4'-dwuaminodwufenylometanu i 20 g octanu cynku.

Liczba kwasowa estrowej żywicy wynosi 19.

Dodaje się 151 g N,n-dwuetyletanoloaminy, toteż na 1 wolną grupę karboksylową przypada 0,84 grupy aminowej.

Przykład IX. 495 g (7,98 mola) glikolu etylenowego,

1466 g (5,62 mola) izocyjanuranu trój-(2-hydroksyetylu),

427 g (2,57 mola) kwasu izoftalowego,

582 g (3,00 mola) estru dwumetylowego kwasu tereftalowego,

1152 g (6,00 moli) bezwodnika kwasu trójmelitowego,

634 g (3,20 mola) 4,4'-dwuaminodwufenylometanu, 25 g octanu cynku i

5 g octanu cerawego.

Liczba kwasowa żywicy estrowej wynosi 25. Dodaje się 160 g N,N-dwumetyloetanoloaminy, toteż na 1 wolną grupę karboksylową przypada 0,92 grupy aminowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Lakiery piecowe do wytwarzania izolacyjnych powłok o wysokiej wytrzymałości cieplnej na przewodnikach elektrycznych, zawierający oprócz organicznych rozpuszczalników i katalizatorów termoutwardzalne amido- i/ albo imidomodyfikowane żywice estrowe, **znamienny tym**, że zawiera 30—90% wagowych termoutwardzalnych amido- i/ albo imidomodyfikowanych żywic estrowych o liczbie kwasowej 10—50, stanowiących produkt chemicznej reakcji wielozasadowych alkoholi, wielozasadowych kwasów karboksylowych o grupach karboksylowych związanych z aromatycznymi pierścieniami, ewentualnie zmieszanych z alifatycznymi kwasami karboksylowymi i/ albo ich bezwodnikami i/ albo estrami, ze związkami zawierającymi grupy aminowe, przy czym w produkcie wyjściowym stosunek równoważników grup hydroksylowych do równoważników grup karboksylowych wynosi 1,6—2,5 i związki zawierające grupy aminowe stosuje się w takiej ilości, aby na każdą wolną grupę karboksylową w żywicy estrowej przypadało 0,5—1,5 grup alifatycznych amin, a poza tym lakier zawiera 0,001—8% wagowych katalizatorów stosowanych przy wytwarzaniu lakierów piecowych i 10—70% wagowych rozpuszczalnika w postaci mono- i/ albo dwualkiloeterów mono- i/ albo dwualkanoli, przy czym każdy z rodników alkilowych w eterach zawiera 1—6 atomów węgla i każdy z rodników w alkanolach zawiera 2—4 atomów węgla i do 30% wagowych ilości rozpuszczalnika mogą stanowić inne, fizjologicznie dopuszczalne rozpuszczalniki stosowane przy wytwarzaniu lakierów.

2. Lakier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera żywice estrowe stanowiące produkt reakcji alkoholi, kwasów i związków aminowych o stosunku równoważnika grup hydroksylowych do grup karboksylowych wynoszącym co najmniej około 1,8.

3. Lakier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera żywice estrowe stanowiące produkt reakcji alkoholi, kwasów i związków aminowych o stosunku równoważnika grup hydroksylowych

do grup karboksylowych wynoszącym najwyżej około 2,3.

4. Lakier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera estrowe żywice o liczbie kwasowej wynoszącej najwyżej około 25.

5. Lakier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera żywice estrowe o liczbie kwasowej wynoszącej najwyżej około 25.

6. Lakier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera żywice estrowe amido- lub imidomodyfikowane za pomocą amin alifatycznych użytych w takiej ilości, aby na każdą grupę karboksylową estrowej żywicy przypadało co najmniej około 0,8 grup aminowych.

7. Lakier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera żywice estrowe amido- lub imidomodyfikowane za pomocą amin alifatycznych użytych w takiej ilości, aby na każdą grupę karboksylową estrowej żywicy przypadała najwyżej w przybliżeniu jedna grupa aminowa.

8. Lakier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera żywice estrowe amido- lub imidomodyfikowane za pomocą jednoamin alifatycznych.

9. Lakier według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera żywice estrowe amido- lub imidomodyfikowane za pomocą alkanoloamin, które mogą zawierać grupy N-alkilowe.