



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

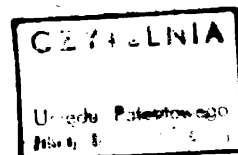
Zgłoszono: 28.02.77 (P.196365)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.78

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1982

Int. Cl.²
C08G 59/16
C09D 3/58



Twórcy wynalazku: Ireneusz Kielski, Gerard Dulski, Blandyna Kielska,
Janusz Klochowicz, Józef Wojciechowski

Uprawniony z patentu: Zakłady Tworzyw i Farb „Pronit” im. Bohaterów
Studzianek w Pionkach Zakład Zamiejscowy Ra-
dom (Polska)

Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnych żywic epoksyestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodorozcieńczalnych żywic epoksyestrowych przeznaczonych do wyrobów lakierowych wysychających w temperaturze podwyższonej.

Znane dotychczas żywice wodorozcieńczalne epoksyestrowe oparte na bazie kwasów tłuszczowych oleju talowego oraz żywice epoksydowych wykazują w czasie magazynowania małą stabilność objawiającą się mętnieniem i wzrostem lepkości żywicy, a powłoki z nich otrzymane wymagają wysokiej temperatury suszenia, wykazując szereg negatywnych własności, a przede wszystkim obniżoną odporność na działanie zmiennych warunków atmosferycznych, oraz nie nadają się do stosowania różnych technik otrzymywania powłok lakierowych.

Znany jest również stosowanie do wytwarzania rozpuszczalnikowych spoiw epoksyestrowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych na przykład kwasów tłuszczowych oleju sojowego (publikacja Z. Brojera, Z. Hertza, P. Penczka pt. „Żywice epoksydowe” WNT, Warszawa 1972, str. 354—358). Tak otrzymane spoiwa epoksyestrowe wykazują znane ograniczone własności lakierowe. Nie mogą być rozcieńczane wodą destylowaną lub dejonizowaną, nie nadają się do różnych technik nakładania, powodują wiele trudności technologicznych zarówno w czasie wytwarzania spoiwa oraz farby opartej na tym spoiwie, a następnie poważne trudności aplikacyjne u użytkownika, powodując niejednokrotnie konieczność dodatkowej robocizny

2

związanej z prawidłowym uzyskaniem powłoki lakierowej na malowanych elementach.

Znanym jest także stosowanie adduktów maleinowo-olejowych jako środków powłokowych rozpuszczalnikowych oraz wodorozcieńczalnych (opis patentowy nr 63558 oraz monografia A.J. Drinberga pt. „Technologia substancji błonotwórczych”, 1958, str. 385).

Powłoki otrzymane z takich spoiw posiadają szereg negatywnych własności, a mianowicie: środki powłokowe rozpuszczalnikowe mogą być rozcieńczane jedynie określonymi rozpuszczalnikami organicznymi, nie mogą być rozcieńczane wodą destylowaną, ani też dejonizowaną. Powłoki lakierowe otrzymane z tych spoiw mają bardzo niskie własności fizykochemiczne, małe odporności mechaniczne, oraz małą odporność na zmienne warunki atmosferyczne oraz nie mogą być stosowane do różnych technik nakładania.

Środki powłokowe na bazie spoiwa wodorozcieńczalnego według wyżej wymienionego opisu wymagają stosowania środka sieciującego, posiadają bardzo małą odporność korozyjną, jak również nie spełniają innych zwiększonych wymagań fizykochemicznych powłoki lakierowej.

Celem wynalazku jest wytwarzanie wodorozcieńczalnych żywic epoksyestrowych, a następnie środków lakierowych powłokowych nie wykazujących powyższych wad, charakteryzujących się nieoczekiwanymi dotychczas własnościami chemicznymi,

korozyjnymi przy zmiennym działaniu warunków atmosferycznych, zachowując jednocześnie doskonałą rozpuszczalność w wodzie jak również inne właściwości fizyko-chemiczne, technologiczne oraz aplikacyjno-użytkowe szczególnie trudne do opanowania u użytkowników gotowego wyrobu lakierowego. Odporność korozyjna powłoki wyrobu przygotowanego do nakładania metodą zanurzeniową tańszą, jest nieoczekiwanie duża, ponieważ można ją porównywać z odpornością powłoki farby nakładanej znaną metodą elektroforetyczną wymagającą specjalnego wyposażenia aparaturowego.

Środki powłokowe otrzymane na bazie żywicy wytworzonej według wynalazku charakteryzują się ponadto nieoczekiwaną przyczepnością do podłoża, nieoczekiwaną, doskonałą penetracją farby do miejsc trudnodostępnych, doskonałą szczelnością pokrycia oraz zapewniają uzyskanie bardzo ładnej powierzchni malowanych elementów.

Zadania techniczne prowadzące do osiągnięcia nieoczekiwanych właściwości polegają na odpowiednim doborze składników oraz ich wzajemnych stosunkach ilościowych.

Wodorozcieńczalna żywica epoksyestrowa według wynalazku stanowi produkt reakcji 90 do 120 części wagowych kwasów tłuszczowych oleju rycynowego lub sojowego oraz 90 do 110 części wagowych maleinizowanych kwasów tłuszczowych oleju lnianego. Reakcję z 155 do 175 częściami wagowymi żywicy epoksydowej małowazysteczkowej, prowadzi się w temperaturze 100 do 110°C dodając kolejno 0,2 części wagowe dwumetylobenzyloaminy w czasie 3 godzin, a następnie podnosi temperaturę do 200°C i utrzymuje ją do uzyskania liczby kwasowej estru epoksydowego 5 mg KOH, a następnie chłodzi mieszaninę reakcyjną do temperatury 150°C dodając maleinizowane kwasy tłuszczowe oleju lnianego utrzymując temperaturę 160°C do uzyskania liczby kwasowej 70 do 85 mg KOH dodając następnie 1,6 części wagowe butylparafenylendwuaminy drugorzędowej oraz 41,5 części wagowe butyloglikolu i w obecności 42,3 części wagowych trójetyloaminy produkt reakcji rozcieńcza się 540 częściami wagowymi wody desylowanej lub demineralizowanej w temperaturze 100°C, po czym dokładnie miesza w czasie minimum 6 godzin.

Ścisłe zachowanie stosunku ilościowego kwasów tłuszczowych oraz żywicy epoksydowej, a przede wszystkim kwasów tłuszczowych oleju rycynowego lub sojowego oraz maleinizowanych kwasów tłuszczowych oleju lnianego prowadzi do otrzymania żywicy o bardzo dobrych właściwościach, mianowicie można je rozcieńczać wodą w nieograniczonym stosunku, przy czym żywice lub roztwory wodne tych żywicy zachowują stabilność przez okres co najmniej 24 miesięcy; ponadto żywice te wysychają w temperaturze 145 do 160°C bez stosowania środków sieciujących w postaci żywicy aminowych lub innych podobnych środków sieciujących.

Żywice te mają nieoczekiwaną odporność korozyjną, wytrzymując działanie przyspieszonych badań w komorze solnej w czasie 240 godzin w atmosferze mgły solnej z 5% roztworu chlorku so-

dowego. Ponadto żywice te mają nieoczekiwanie dobre właściwości na działanie wody i wilgoci, zapewniają uzyskanie wymaganych właściwości mechanicznych, chemicznych i użytkowych, mogą być stosowane w różnych strefach klimatycznych.

Żywice te stosowane są do wytwarzania podkładów antykorozyjnych i emalii o specjalnych właściwościach, które wysychają w temperaturze rzędu 145 do 160°C.

Wyroby te są również odporne na przyspieszone działanie wody i wilgoci w czasie 240 godzin. Charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża określaną w liczbach niemianowanych jako „1”, bardzo dobrą elastycznością określaną jako „2” oraz twardością wynoszącą 8 mm.

Powłoki tych wyrobów są odporne na działanie zasad i soli. Ponadto powłoki te dają wymalowania mające dekoracyjny i estetyczny wygląd. Powłoki mogą być nakładane różnymi technikami malarsko-lakierniczymi, szczególnie natryskowo lub zanurzeniowo.

Spojwa wykonane w oparciu o żywice według wynalazku zawierają bardzo małą ilość rozpuszczalnika organicznego.

Wyroby mogą być stosowane w różnych strefach klimatycznych. Poniżej podane są przykłady obrazujące wykonanie spojów z tej żywicy (Przykład I, Przykład II) oraz wyrobów wodorozcieńczalnych, a mianowicie podkładu (Przykład III) i emalii (Przykład IV).

Przykład I. Do 10,0 części wagowych kwasów tłuszczowych oleju rycynowego w temperaturze 100 do 110°C dodaje się 16,7 części wagowych żywicy epoksydowej małowazysteczkowej oraz 0,02 części wagowe dwumetylobenzyloaminy w czasie 3 godzin, a następnie podnosi temperaturę do 200°C. Po uzyskaniu liczby kwasowej estru epoksydowego poniżej 5 mg KOH chłodzi się mieszaninę reakcyjną do 150°C, a następnie dodaje 11,0 części wagowych maleinizowanych kwasów oleju lnianego i utrzymuje temperaturę 160°C do uzyskania liczby kwasowej 70 do 85 mg KOH, po czym dodaje 0,16 części wagowych butylparafenylendwuaminy drugorzędowej oraz 4,15 części wagowych butyloglikolu. Mieszaninę miesza się minimum 2 godziny, po czym dodaje 4,23 części wagowe trójetyloaminy oraz 54,0 części wagowe wody demineralizowanej w temperaturze 100°C, po czym całą mieszaninę bardzo dokładnie miesza się w czasie minimum 6 godzin. Wytworzona żywica nieograniczenie miesza się z wodą, wysycha w temperaturze rzędu 145 do 160°C, wykazuje bardzo dobrą stabilność w czasie magazynowania w okresie 24 miesięcy jest klarowna i nie wykazuje wzrostu ani spadku lepkości. Żywica winna być stosowana do wytwarzania przede wszystkim powłok lakierowych antykorozyjnych wytrzymujących działanie wilgoci, wody destylowanej oraz testu korozyjnego 5% roztworu mgły solnej w czasie minimum 240 godzin.

Żywica może być stosowana do różnych technik nakładania.

Przykład II. Do 10,0 części wagowych kwasów tłuszczowych oleju sojowego w temperaturze 100 do 110°C dodaje się 16,7 części wagowych ży-

wicy epoksydowej małowaznaczekowej oraz 0,02 części wagowe dwumetylobenzyloaminy w czasie 3 godzin, a następnie podnosi temperaturę do 200°C. Po uzyskaniu liczby kwasowej estru epoksydowego poniżej 5 mg KOH chłodzi się mieszaninę reakcyjną do 150°C, a następnie dodaje 11,0 części wagowych maleinizowanych kwasów oleju lnianego i utrzymuje temperaturę 160°C do uzyskania liczby kwasowej 70 do 85 mg KOH, po czym dodaje 0,16 części wagowych drugorzędowej butyloparafenylenodwuaminy oraz 4,15 części wagowych butyloglikolu.

Mieszaninę miesza się minimum 2 godziny, po czym dodaje 4,23 części wagowe trójetyloaminy oraz 54,0 części wagowe wody demineralizowanej w temperaturze 100°C po czym całą mieszaninę bardzo dokładnie miesza się w czasie minimum 6 godzin. Wytworzona żywica nieograniczenie miesza się z wodą, wysycha w temperaturze rzędu 145 do 160°C, jest odporna na działanie światła, na działanie zmiennych warunków atmosferycznych, może być stosowana w strefie różnych klimatów.

Wykazuje bardzo dobrą stabilność w czasie magazynowania w okresie 24 miesięcy. Żywica może być stosowana do wyrobów przeznaczonych do różnych technik nakładania. Ze względu na odporność korozyjną w czasie minimum 240 godzin oraz na działanie światła gwarantuje określone własności powłok gruntowych oraz emalii zewnętrznych.

Przykład III (podkład). Do 56,0 części wagowych roztworu żywicy wodorocieńczalnej według wynalazku dodaje się 15,7 części wagowych tlenku tytanu, 4,3 części wagowe glinokrzemianu, 6,1 części wagowe zasadowego krzemiochromianu ołowianego, 0,02 części wagowe sadzy lakierniczej, 0,04 części wagowe krzemionki koloidalnej, 0,11 części wagowe środków uszlachetniających, po czym przygotowuje się pastę pigmentową, następnie dodaje się 3,0 części wagowe butyloglikolu oraz 13,1 części wagowe wody demineralizowanej. Powłoki otrzymane z tak przygotowanego podkładu antykorozyjnego są odporne na przyspieszone działanie korozji w komorze korozyjnej w 5% roztworze mgły solnej w temperaturze około 30°C w czasie minimum 240 godzin.

Ponadto powłoki mają bardzo dobrą przyczepność wynoszącą „1”, tłoczność wynoszącą 8 mm, elastyczność wynoszącą „2”, oraz odporność na uderzenie ciężarka 1 kg z wysokości 50 cm. Powłoki charakteryzują się również bardzo dobrą przyczepnością międzywarstwową.

Podkład antykorozyjny może być nakładany natryskowo oraz zanurzeniowo.

Farba podkładowa jest stabilna w czasie magazynowania w okresie 12 miesięcy.

Przykład IV (emalia). Do 71,6 części wagowych roztworu żywicy wodorocieńczalnej według

wynalazku dodaje się, a następnie uciera na maszynie 19,6 części wagowe tlenku tytanu, 0,4 części wagowe krzemionki koloidalnej, 0,7 części wagowe środków uszlachetniających, 2,5 części wagowe butyloglikolu oraz 5,2 części wagowe wody demineralizowanej.

Powłoki otrzymane z tak przygotowanej emalii charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami estetycznymi jak np. duży połysk, bardzo dobra rozlewność i gładkość powierzchni. Powłoka emalii jest odporna na działanie światła, na działanie zmiennych warunków klimatu umiarkowanego i tropikalnego. Powłoka emalii jest odporna na działanie wody i wilgoci w czasie 240 godzin, oraz na działanie korozji w komorze solnej w 5% roztworze mgły solnej w temperaturze około 30°C w czasie 240 godzin. Powłoka emalii ma bardzo dobrą przyczepność wynoszącą „1”, tłoczność wynoszącą 8 mm, elastyczność wynoszącą „2” oraz odporność na uderzenie ciężarka 1 kg z wysokości 50 cm.

Ze względu na bardzo dobrą przyczepność międzywarstwową emalia może być stosowana w układach wielowarstwowych nie powodując obniżenia własności mechanicznych z jednoczesnym podnoszeniem własności antykorozyjnych całego zestawu lakiernego.

Emalia może być nakładana natryskowo lub zanurzeniowo. Emalia jest stabilna w czasie magazynowania w okresie 12 miesięcy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wodorocieńczalnych żywic epoksyestrowych przez reakcję małowaznaczekowej żywicy epoksydowej z kwasami tłuszczowymi, **znamienny tym**, że jako kwasy tłuszczowe stosuje się 90 do 120 części wagowych kwasów tłuszczowych oleju rycynowego lub sojowego oraz 90 do 110 części wagowych maleinizowanych kwasów tłuszczowych oleju lnianego i reakcję z 155 do 175 częściami wagowymi żywicy epoksydowej prowadzi się w temperaturze 100 do 110°C dodając kolejno 0,2 części wagowe dwumetylobenzyloaminy w czasie 3 godzin, a następnie podnosi temperaturę do 200°C i utrzymuje ją do uzyskania liczby kwasowej estru epoksydowego 5 mg KOH, a następnie chłodzi mieszaninę reakcyjną do temperatury 150°C dodając maleinizowane kwasy oleju lnianego utrzymując temperaturę 160°C do uzyskania liczby kwasowej 70 do 85 mg KOH dodając następnie 1,6 części wagowe butyloparafenylenodwuaminy drugorzędowej oraz 41,5 części wagowe butyloglikolu i w obecności 42,3 części wagowych trójetyloaminy produkt reakcji rozcieńcza się 540 częściami wagowymi wody destylowanej lub demineralizowanej w temperaturze 100°C, po czym dokładnie miesza w czasie minimum 6 godzin.