

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64911

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22g,3/66

Zgłoszono: 29.V.1968 (P 127 242)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09d 3/66

Opublikowano: 15.V.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Józefa Kapko, Konstanty Bukowski, Edmund Rączka

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

Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnych spoiw lakierniczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodorozcieńczalnych spoiw lakierniczych z adduktów i/lub poliestrów maleinowo-tungowych oraz żywic aminowych przeznaczonych do produkcji wyrobów lakierowych, nakładanych metodami klasycznymi oraz na podłoża przewodzące prąd elektryczny, metodą elektroforetyczną.

Znane metody wytwarzania wodorozcieńczalnych spoiw lakierniczych polegają głównie na fizycznym wymieszaniu adduktów maleinowo-tungowych lub poliestrów maleinowo-tungowych z rozpuszczalnymi w wodzie żywicami aminowymi, zwłaszcza z sześciometoksymetylomelaminą. Modyfikacja adduktów maleinowo-tungowych żywicami aminowymi ma na celu usprawnienie procesu termicznego sieciowania wytwarzanych powłok lakierowych. W przypadku klasycznych metod malowania na przykład przez natrysk, polewanie lub zanurzenie, proporcja obu żywic w powłoce jest zachowana i sieciowanie przebiega prawidłowo. W przypadku jednak elektroforetycznej metody malowania, na skutek różnej szybkości elektroforetycznej adduktu i żywicy aminowej ich proporcja w powłoce lakierowej zostaje zachwiana na korzyść adduktu. Powoduje to obniżenie zdolności termicznego sieciowania prowadzącej do obniżenia twardości oraz fizykochemicznych własności powłok.

Celem wynalazku jest sposób wytwarzania wodorozcieńczalnych spoiw lakierniczych, służących do otrzymywania wyrobów lakierowych, które w cza-

2

sie nanoszenia na podłoże metodą elektroforetyczną przemieszczają się równomiernie do anody, dając dobrze usieciowane powłoki lakierowe i posiadające dobre działanie ochronne.

5 W tym celu należało opracować proces wytwarzania takich spoiw, w wyniku którego otrzymuje się spoiwo z chemicznie wbudowanym czynnikiem sieciującym oraz określić optymalne ilości tego czynnika wchodzącego w skład spoiwa.

10 Sposób według wynalazku polega na prowadzeniu procesu prekondensacji adduktów maleinowo-tungowych i/lub poliestrów maleinowo-tungowych z żywicami aminowymi, najkorzystniej eterem etoksy i/lub metoksy N-N-dwumetylolocykloetylenomocznika o zawartości grup etoksy lub metoksy 15 1 do 2 i/lub etoksylowaną lub metoksylowaną żywicą mocznikowo-formaldehadową o zawartości grup etoksy lub metoksy 1 do 2 i lub metoksylowaną żywicą melaminowo-formaldehadową o zawartości grup metoksy 3 do 6, neutralizacji produktu reakcji zasadami oraz rozpuszczeniu w wodzie demineralizowanej lub w mieszaninie tej wody z rozpuszczalnikami organicznymi. Na 95 — 80 20 części wagowych żywicy poddanych prekondensacji stosuje się 5 do 20 części wagowych żywicy aminowej. Reakcję prekondensacji przeprowadza się w temperaturze 60 — 120°C w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło. Stopień prekondensacji wyrażony jest wzrostem lepkości z około 20 do 100 sekund 30 50%/o-owego roztworu prekondensatu w monoeterze

etylowym glikolu, etylenowego, przy czym lepkość mierzy się kubkiem Forda nr 4 w temperaturze 20°C.

Do otrzymanego prekonsensatu na 90 — 85 części wagowych prekonsensatu dodaje się 10 — 15 części wagowych wody lub na 95 — 70 części wagowych prekonsensatu dodaje się 5 — 30 części wagowych mieszaniny rozpuszczalników organicznych i wody a całość neutralizuje się zasadami.

Stopień neutralizacji powinien wynosić 60 do 95%, co wyrażone jest wartościami pH układu w zakresie 7,2 — 10,0. Całość rozcieńcza się wodą do zawartości substancji stałych 8 — 15% a najkorzystniej 10 — 12 %.

Metodą według wynalazku otrzymuje się wysokej jakości powłoki o właściwościach pozwalających na zastosowanie ich do produkcji wyrobów lakierowych nanoszonych na podłoże metodą elektroforetyczną. Można je również nanosić metodami klasycznymi jak: przez zanurzenie, natryskiem pneumatycznym, elektrostatycznym, hydrodynamicznym i przez wielostrumieniowe polewania. W zależności od metody stosowania, gotowe wyroby różnią się jedynie układem fazy ciekłej, to znaczy stosunkiem rozpuszczalników organicznych do wody. Stosunek ten zależy również od rodzaju stosowanego rozpuszczalnika organicznego. Rozpuszczalniki te powinny dobrze rozpuszczać się w wodzie, najlepsze wyniki otrzymuje się stosując alkohole alifatyczne, glikole, ich estry lub estry oraz ketoalkohole. Stosowany jest również dodatek chlorowcopochodnych etylenu dla podniesienia stałej dielektrycznej układu.

Niektóre własności powłok z wyrobów zawierających spoiwa wytwarzane metodą według wynalazku determinują parametry procesu wytwarzania spoiwa w powyżej podanych granicach. I tak na przykład od wymaganej głębokości krycia, polysku i grubości powłok zależy stopień neutralizacji i zawartość rozpuszczalników organicznych.

Ilość rozpuszczalników organicznych w spoiwie może wynosić 0 — 30% przy czym ze wzrostem ich ilości wzrasta grubość i polysk powłok, natomiast maleje głębokość krycia. Prekonsensaty powinny posiadać liczbę kwasową wynoszącą 50 do 120 mg KOH/1g, przy czym w przypadku prekonsensatów adduktów maleinowo-tungowych liczbą kwasową powinna być zbliżona do górnej granicy a w przypadku poliestrów maleinowo-tungowych do dolnej.

Dodatkową zaletą metody według wynalazku, jest możliwość osiągania nieograniczonej rozpuszczalności w wodzie nawet bez dodatku rozpuszczalników organicznych. Jest to istotne zarówno dla możliwości regulowania własności elektrycznych układu (kąpieli) jak i dla procesu produkcyjnego gotowych wyrobów lakierowych. Ponieważ własności elektryczne cząstek koloidalnych żywicy zależą od stałej dielektrycznej, jej wielkość można regulować ilością wprowadzonego rozpuszczalnika. Zawartość rozpuszczalnika organicznego nieograniczenie mieszającego (lub rozpuszczającego) się z wodą pozwala na regulowanie lepkości układu, która jest ważna w procesie wytwarzania gotowego wyrobu lakierowego. Wyroby lakierowe oparte na tych

spoiwach wykazują wysoką głębokość krycia wynoszącą powyżej 12 oznaczoną metodą rurkową. Trwałość takich układów jest również dobra jak układów zawierających rozpuszczalniki organiczne.

Porównanie własności spoiw (A) i (B) o składzie podanym w tabeli 1 zawierają tablice 2—4.

Tabela 1

Skład przykładowych spoiw wytwarzanych metodą według wynalazku (A) i znanymi metodami (B), użytych do porównania (patrz tablice 2, 3, 4)

Składniki	Spoiwo A	Spoiwo B
Spoiwo według przykładu IV, (g)	77,0	—
Addukt maleinowo-tungowy, (g)	—	52,0
Sześciometoksymetylomelamina, (g)	—	5,8
Amina (dwuetyloamina), (g)	5,0	5,0
Eter butylowy glikolu etylenowego (g)	—	19,2
Woda demineralizowana, (g)	18,0	18,0
	100,0	100,0

Skład chemiczny spoiwa według wynalazku (A) i według znanych metod, w podanym przykładzie jest identyczny. Różnica polega na sposobie otrzymywania. Spoiwo (A) jest produktem prekonsensacji adduktu z sześciometoksymetylomelaminą, podczas gdy spoiwo (B) jest fizyczną mieszaniną tych żywic. Przykłady porównania własności tych spoiw zawierają tablice 2, 3 i 4.

Tabela 2

Własności powłok otrzymanych elektroforetycznie ze spoiw wytwarzanych metodą według wynalazku (A) i znanymi metodami (B)

Zawartość części stałych kąpieli — 10%, pH kąpieli — 8,3 przewodnictwo właściwe — 1800 $\mu S cm^{-1}$, czas osadzania — 120 sek

Stale napięcie prądu (V)		60	80	100	120	140	160	180	200
Spoiwo A	grubość powłok μm	8	12	20	26	30	37	48	60
	polysk (%)	40	40	75	80	80	75	60	50
Spoiwo B	grubość powłok μm	5	10	18	22	28	45	70	—
	polysk (%)	20	30	35	40	50	40	30	—

Powłoki spoiwa (B) nie ulegają termicznemu utwardzaniu w temperaturze 160°C w ciągu 30 mi-

nut, przy czym w miarę utwardzania się spada połysk. Powłoki spoiwa (A) w tych samych warunkach utwardzają się dostatecznie dobrze, nie tracą połysku.

Tablica 3

Własności powłok otrzymanych ze spoiw o liczbie kwasowej 80, wytwarzanych metodą według wynalazku (A) i znanymi metodami (B) w zależności od stopnia neutralizacji

Własności procesu osadzania: stałe napięcie 120 V, czas osadzania — 2 minuty, zawartość części stałych w kąpeli elektroforetycznej — 10%

Stopień neutralizacji		40	50	60	70	80	90	100
Spoiwo A	grubość powłok μm	36	33	27	24	20	18	14
	połysk (%)	80	85	85	80	75	70	70
Spoiwo B	grubość powłok μm	65	58	52	46	38	32	24
	połysk (%)	40	40	40	45	50	60	60

Wygląd zewnętrzny powłok spoiwa otrzymanego metodą według wynalazku jest znacznie wyższej jakości niż powłok otrzymanych ze spoiwa otrzymanych znanymi metodami.

Tablica 4

Własności powłok otrzymanych ze spoiw o liczbie kwasowej 80 mg KOH/1 g otrzymanych metodą według wynalazku (A) i znanymi metodami (B), zależnie od zawartości rozpuszczalników organicznych przy stopniu neutralizacji 80

Warunki procesu osadzania: stałe napięcie — 120 V; czas osadzania — 2 minuty; zawartość części stałych w kąpeli — 10%

Zawartość rozpuszczalników organicznych (%)		0	10	15	20	25	30
Spoiwo A	grubość powłok μm	12	16	20	24	30	45
	połysk	70	75	80	85	85	70
Spoiwo B	grubość powłok μm	10	13	16	25	40	59
	połysk	30	40	40	60	50	50

Powłoki otrzymane z spoiwa (A) odznaczają się jednorodnością, równomiernym rozłożeniem na całej powierzchni, podczas gdy ze spoiwa (B) otrzy-

muje się powłoki nie wysychające i ściekające przy temperaturze 140°C.

Przykład I. Do reaktora załadunku się 846 części wagowych oleju tungowego i podgrzewa do 60°C. Następnie dodaje się 190 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego. Na skutek addycji bezwodnika do podwójnych wiązań oleju tungowego, reakcja przebiega egzotermicznie powodując wzrost temperatury do 100 — 120°C. Masę reakcyjną przy stałym mieszanu podgrzewa się do 150°C i w tej temperaturze prowadzi reakcję przez okres 3 godzin. Po tym czasie wlewa się 190 części wagowych glikolu etylenowego i prowadzi reakcję estryfikacji w temperaturze 150 — 200°C do momentu uzyskania liczby kwasowej 80 — 100 mg KOH/g oraz lepkości około 20 sekund (mierzonej kubkiem Forda Nr 4 50%-owego roztworu żywicy w monoeterze etylowym glikolu etylenowego).

Na 1000 części wagowych żywicy dodaje się 111 części wagowych metoksyloowanej żywicy melaminowo-formaldehidowej o zawartości grup metoksy 3—6 i całość prekondensuje się w temperaturze 80—100°C do momentu osiągnięcia lepkości układu 23—80 sekund według kubka Forda nr 4 50%-owego roztworu prekondensatu w monoeterze etylowym glikolu etylenowego.

Następnie dolewa się 409 części wagowych monoeteru butylowego glikolu etylenowego i butanolu (stosunek monoeteru butylowego glikolu etylenowego do butanolu 2:1) i 200 części wagowych wody demineralizowanej. W temperaturze 40—60°C przeprowadza się proces neutralizacji trójetyloaminą stosując około 80 części wagowych trójetyloaminy, do uzyskania pH około 8,5. Uzyskane spoiwo jest całkowicie rozpuszczalne w wodzie i przeznaczony jest do wyrobu farb podkładowych i emalii elementów nadających się do nanoszenia klasycznymi metodami.

W zależności od wymagań odnośnie twardości powłok spoiwo to może być dodatkowo modyfikowane żywicami aminowymi wodorozpuszczalnymi lub nierozpuszczalnymi w wodzie.

Przykład II. 90 części wagowych wodorozpuszczalnej żywicy poliestrowej maleinowo-tungowej o liczbie kwasowej 90 mg KOH/g miesza się z 10 częściami etoksyloowanej żywicy mocznikowo-formaldehidowej o zawartości grup etoksy 1—2. Mieszaninę w reaktorze podgrzewa się do 80—100°C i proces prekondensacji prowadzi w czasie około 2 godzin, kontrolując lepkość. Po uzyskaniu wzrostu lepkości do 23—180 sekund według kubka Forda nr 4 50%-owego roztworu prekondensatu w monoeterze etylowym glikolu etylenowego, do pozostałości dolewa się 24% monoeteru butylowego glikolu etylenowego.

Do otrzymanego roztworu dodaje się podczas mieszania około 9 części wagowych dwuetyloaminy i miesza przez okres 3 godzin do uzyskania jednorodnego roztworu. Następnie wprowadza się 900 części wagowych wody demineralizowanej i miesza do uzyskania jednorodnego klarownego roztworu (dopuszczalna lekka opalescencja). Stopień neutralizacji otrzymanego spoiwa wynosi 92%, a zawartości części stałych 12%.

Spoiwo otrzymane według przykładu II znajduje

szczególne zastosowanie do elektroforetycznej metody nanoszenia, uzyskując wysoki stopień wgłębności krycia.

Przykład III. 80 części wagowych wodorozpuszczalnej żywicy poliestrowej maleinowo-tungowej o liczbie kwasowej 70 mg KOH/g miesza się z 20 częściami wagowymi eteru metoksy N-N dwumetyłolocykloetyleno mocznika o zawartości grup metoksy 1—2. Proces precondensacji prowadzi się mieszając w temperaturze 90—120°C, kontrolując wzrost lepkości. Po uzyskaniu lepkości około 50 sekund według kubka Forda nr 4 50%-owego roztworu precondensatu w monoeterze etylowym glikolu etylenowego, przerywa się proces i dodaje 25 części wagowych wody demineralizowanej oraz około 9 części wagowych dwuetyloaminy lub 8 części wagowych dwuetanolaminy, względnie około 8 części wagowych ich mieszaniny w stosunku 1:1. Mieszanie prowadzi się przez okres 3 godzin do uzyskania jednorodnego roztworu, przy czym dodaje się 800 części wagowych wody demineralizowanej i miesza w ciągu dalszej 1 godziny. Stopień neutralizacji otrzymanego spoiwa wynosi 85%. Spoiwo znajduje zastosowanie do otrzymywania powłok o wysokim połysku metodą elektroosadzania.

Przykład IV. Do reaktora załadunku się 521 części wagowych oleju tungowego i podgrzewa do temperatury 60°C. Następnie dodaje się 154 części wagowe bezwodnika kwasu maleinowego. Następnie podgrzewa się do temperatury 150°C i w tej temperaturze reakcję addycji prowadzi się przez około 3 godziny. Po tym czasie doprowadza się gaz obojętny i podgrzewa do temperatury 220°C. W tej temperaturze prowadzi się reakcję przez dalsze 16 godzin.

Addukt schładza się do temperatury około 100°C i wprowadza 75 części wagowych metoksyłowanej żywicy melaminowo-formaldehidowej o zawartości grup metoksy 3—6. Po wymieszaniu pobiera się próbę i oznacza wyjściową lepkość mieszaniny (lepkość oznacza się kubkiem Forda ϕ 4 w 50%-wych roztworach masy reakcyjnej w monoeterze etylowym glikolu etylenowego). Proces precondensacji prowadzi się przez 1—1,5 godziny w temperaturze około 110°C. Po osiągnięciu lepkości 30—32 sekund obniża się temperaturę reakcji do 80—90°C. Po około 4 dalszych godzinach uzyskuje się lepkość około 80 sekund. Precondensat

studzi się 250 częściami wagowymi monoetu butylowego glikolu etylenowego.

Przykład V. 40 części wagowych wodorozpuszczalnego adduktu maleinowo-tungowego o liczbie kwasowej 110 mg KOH/g, 40 części wagowych wodorozpuszczalnej żywicy poliestrowej maleinowo-tungowej o liczbie kwasowej 60 mg KOH/g miesza się z 10 częściami wagowymi eteru etoksy N-N dwumetyłolocykloetylenomocznika o zawartości grup etoksy 1—2 z 10 częściami wagowymi etoksyłowanej żywicy mocznikowo-formaldehidowej o zawartości grup etoksy 1—2. Proces precondensacji prowadzi się przy stałym mieszaniu w temperaturze 80°C w czasie około 4 godzin do czasu uzyskania lepkości 40 sekund mierzonej kubkiem Forda nr 4 50%-owego roztworu precondensatu w monoeterze etylowym glikolu etylenowego. Następnie dodaje się do pozostałości 42,2 części wagowe monoeteru butylowego glikolu etylenowego oraz 7 części wagowych wody destylowanej i 10 części wagowych dwuetyloaminy. Całość miesza się przez okres 2 godzin. Uzyskane spoiwo znajduje zastosowanie do otrzymywania powłok bezbarwnych oraz pigmentowanych o wysokich własnościach mechanicznych bez względu na metodę malowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodorocieńczalnych spoiw lakierniczych z adduktów maleinowo-tungowych i/lub poliestrów maleinowo-tungowych oraz żywic aminowych, **znamienny tym**, że precondensuje się wodorozpuszczalne addukty maleinowo-tungowe i/lub poliestry maleinowo-tungowe z żywicami aminowymi, przy czym na 95 do 80 części wagowych żywic poddanych precondensacji stosuje się 5 do 20 części wagowych żywicy aminowej. Następnie produkt reakcji neutralizuje się zasadami i rozpuszcza w wodzie demineralizowanej lub w mieszaninie tej wody z rozpuszczalnikami organicznymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę aminową stosuje się eter etoksy i/lub metoksy N- N- dwumetyłolocykloetylenomocznika o zawartości grup etoksy lub metoksy 1 do 2 i/lub etoksyłowaną lub metaksyłowaną żywicę mocznikowo-formaldehidową o zawartości grup etoksy lub metoksy 1 do 2 i/lub metoksyłowaną żywicę melaminowo-formaldehidową o zawartości grup metoksy 3 do 6.