

1

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50389

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 7.II.1964 (P 103 663)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 5.I.1966

Kl. 22h, 3

22g, 3/54
MKP C 09 d 3/54

UKD



Twórca wynalazku: dr inż. Zygmunt Wirpsza

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Srodek powłokowy oparty na eteryfikowanej żywicy mocznikowej

1
Przedmiotem wynalazku jest środek powłokowy oparty na eteryfikowanej żywicy mocznikowo-formaldehidowej, przeznaczony zwłaszcza do celów lakierniczych.

Znane dotychczas środki powłokowe oparte na eteryfikowanych żywicach mocznikowo-formaldehydowych zawierały w swym składzie żywice eteryfikowane butanolem, który tworząc azeotrop z wodą umożliwia proste odwodnienie mieszaniny reakcyjnej w procesie eteryfikacji oraz nadaje żywicy rozpuszczalność w większości rozpuszczalników organicznych, a także nadaje jej mieszalność z żywicami naturalnymi i syntetycznymi, wchodzącymi zazwyczaj w skład środków powłokowych. Znane są także środki powłokowe oparte na żywicach mocznikowo-formaldehydowych modyfikowanych alkoholem propylowym, natomiast brak jest danych o środkach powłokowych na bazie żywic modyfikowanych niższymi alkoholami takimi jak metanol i etanol. Etery metylowe i etylowe metylolomoczników oraz żywice mocznikowe metylowane i etylowane stosuje się przede wszystkim we włókiennictwie do apretury np. według patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2254001, a także do impregnacji drewna np. według patentu Francji Nr 852962.

Wprowadzenie tych żywic w skład środków powłokowych i lakierów jest utrudnione z powodu ich słabej mieszalności z żywicami hydrofobowymi, jako plastifikatorami. Mieszalność ta zależy

2
od wielkości rodnika alkoholu modyfikującego oraz od ilości grup alkoholowych, przypadających na cząsteczkę mocznika w cząsteczce żywicy.

Stosunkowo najlepiej mieszają się z hydrofobowymi żywicami plastyfikującymi dwualkilowe etery dwumetylolomocznika. Te ostatnie znalazły zatem zastosowanie do wytwarzania lakierów według opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2397825 i 2397826, pomimo faktu, że jako monomery nie mogą one tworzyć tak dobrych powłok jak wysoko skondensowane żywice mocznikowe, które, jak wspomniano, nie mieszają się z plastyfikującymi żywicami hydrofobowymi.

5 Ze wzrostem stopnia polikondensacji eteryfikowanych żywic mocznikowych zmniejsza się bowiem liczba grup alkoksylowych przypadających na cząsteczkę żywicy, co powoduje w następstwie zmniejszenie mieszalności tych żywic ze wspomnianymi hydrofobowymi żywicami plastyfikującymi.

15 Nieoczekiwanie stwierdzono jednak, że bezwodne roztwory niektórych etylowanych żywic mocznikowych mieszają się z polimerycznymi plastifikatorami, zwłaszcza żywicami alkidowymi modyfikowanymi olejami roślinnymi lub kwasami tłuszczowymi, najkorzystniej olejem rycynowym lub kwasami pochodzącymi z tego oleju stosowanymi w ilości nie przekraczającej 50% wagowych w stosunku do żywicy alkidowej.

Roztworami tymi są roztwory etylowanej żywicy mocznikowo-formaldehidowej nie zawierającej grup butoksymetylowych, o zawartości wody do 10% i otrzymanej w co najmniej czterostopniowym procesie przez reakcję mocznika, formaliny i etanolu, albo w co najmniej dwustopniowym procesie przez reakcję mocznika koncentratu formaldehydowego i etanolu bez wyodrębniania metylo-
moczników i ich eterów, przy zachowaniu stosunku molowego formaldehydu do mocznika 2,0—2,7:1 i pH 3,0—4,5.

Środek powłokowy według wynalazku stanowi zatem mieszaninę opisanych wyżej dwu składników z rozpuszczalnikami, najkorzystniej alkoholem etylowym lub butylowym oraz węglowodorem aromatycznym i kwasowym katalizatorem takim, jak stężony kwas solny, lub siarkowy w roztworze etanolowym lub kwas organiczny, np. benzenosulfonowy, który wprowadza się w skład środka przed jego użyciem.

Oczywistym jest, że środek według wynalazku może zawierać także barwniki i pigmenty stosowane w technologii farb i lakierów. Stwierdzono, że środek według wynalazku tworzy powłoki utwardzające się nadzwyczaj szybko pod działaniem kwasów w temperaturze pokojowej.

Szybkość schnięcia powłok do pyłosuchości może sięgać 7—10 minut, a do praktycznie całkowitego wyschnięcia 15—30 minut, czyli podobnie jak w nitrolakierach. Czas osiągnięcia pełnej twardości powłoki na bazie etylowanej żywicy mocznikowej jest bezkonkurencyjnie krótki w stosunku do innych żywic termoreaktywnych, a koszt niższy, co czyni lakiery także znacznie ekonomiczniejszymi.

Powłoki oparte na etylowanych żywicach mocznikowych wyróżniają się nieoczekiwanie dużą wodoodpornością w porównaniu ze stosowanymi dotychczas powłokami chemoutwardzalnymi opartymi na butylowanych żywicach mocznikowych lub mocznikowo-melaminowych. Po upływie kilku dni od chwili naniesienia, w temperaturze pokojowej, powłoki takie wytrzymują bez zmian zewnętrznych kilkutygodniowe działanie wody podczas gdy powszechnie stosowane powłoki oparte na butylowanych żywicach mocznikowych nie są odporne na zimną wodę nawet po dłuższym czasie utwardzania. Powłoki według wynalazku są również odporne na rozpuszczalniki organiczne jak alkohole, estry, węglowodory.

Twardość powłok opartych na etylowanych żywicach mocznikowych jest tego samego rzędu co powłok z żywicy butylowanych tj. 70—80% metodą wahadłową, natomiast ilość kwasowego katalizatora, który trzeba zastosować — 2—3 krotnie mniejsza. Jest to duża zaleta, gdyż jak wiadomo katalizator pozostający w powłoce pogarsza jej własności. Powłoki utwardzać można także w podwyższonej temperaturze, przy czym ze wzrostem temperatury szybkość utwardzania powłok na bazie żywic etylowanych wzrasta znacznie szybciej niż odpowiednio dla żywic butylowanych. Temperatura utwardzania powłoki do chwili całkowitego utwardzenia nie powinna jednak przekroczyć 100°C, gdyż powyżej tej temperatury pary eta-

nolu wydzielające się podczas utwardzania powodują powstanie pęcherzy.

Sposób wytwarzania środka według wynalazku ilustrują następujące przykłady.

5 Przykład I. 2,3 mola 37%-wej formaliny zobojętnia się amoniakiem do pH 7—7,2 rozpuszcza w niej 1 mol mocznika i utrzymuje 100 minut w 60°C kontrolując pH aby nie spadło poniżej 7 (I etap). Następnie odwadnia się żywicę przez
10 dystalację próżniową w temperaturze 40—60° usuwając 100—120 g wody na mol mocznika (II etap). Do odwodnionego prekondensatu dodaje się 150 g etanolu intensywnie miesza i ogrzewa do wrzenia. Przy wrzeniu mieszaninę reakcyjną za-
15 kwasza się przy pomocy 1 n HCl do pH 3,4—3,6 i utrzymuje kwaśny roztwór żywicy 30 minut przy wrzeniu z chłodnicą zwrotną (III etap).

Następnie zobojętnia się żywicę NaOH do pH 7—8. Obojętną żywicę odwadnia się przez destylację próżniową, aż żywica osiągnie 60—100°C
20 (IV etap). Praktycznie 100 procentową żywicę rozcieńcza się etanolem do stężenia 50%-wego. 100 części wagowych 50%-wego roztworu etylowanej żywicy mocznikowej w etanolu miesza się
25 ze 104 częściami wagowymi 60%-wego roztworu żywicy gliceroftalowej modyfikowanej olejem rycynowym w ilości 40%.

Mieszaninę rozcieńcza się przez dodatek 20 części wagowych butanolu. Przed użyciem lakieru wprowadza się 3% katalizatora, który sporządza się przez zmieszanie 1 części wagowej stężonego kwasu solnego z 2 częściami wagowymi etanolu. Powłoka lakierowa schnie w temperaturze pokojowej około 10 minut do pyłosuchości i około 60
30 minut do praktycznie całkowitego wyschnięcia. Twardość powłoki po 24 godzinach wynosi 70% według metody wahadłowej.

Przykład II. 2,5 mola formaldehydu w postaci 60%-wego koncentratu doalkalizowuje się amoniakiem do pH — 7—8, rozpuszcza 1 mol
40 mocznika i dodaje 150 g etanolu. Po dokładnym wymieszaniu mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i przy wrzeniu zakwasza do pH 3,0—4,0 i utrzymuje przy wrzeniu przez 30 minut (I etap). Następnie żywicę zobojętnia się ługiem do pH — 7—
45 —8. Obojętną żywicę odwadnia się przez destylację próżniową (II etap). Bezwodną żywicę rozcieńcza się do stężenia 50%.

100 części wagowych 50%-wego roztworu etylowanej żywicy mocznikowej w etanolu miesza się z 150 częściami wagowymi 50%-wego roztworu żywicy gliceroftalowej modyfikowanej olejem rycynowym stosowanym w ilości 40% w etanolu, mieszaninę ogrzewa się do wrzenia przez 30
50 minut, a następnie chłodzi i rozcieńcza 25 częściami wagowymi butanolu. Przed użyciem do lakieru wprowadza się 3% katalizatora jak w przykładzie I.

Przykład III. Lakier otrzymany według przykładu I zapigmentowuje się bielą tytanową (do 50% na lakier) na trójwałcownicę lub młynie kulowym. W razie potrzeby dodaje się odpowiednie barwniki. Przed użyciem wprowadza się katalizator analogicznie jak w przykładzie I.

Przykład IV. Lakier otrzymany według przykładu I lub II utwardza się w temperaturze

podwyższonej nie przekraczającej 100°C np. 30 minut w temperaturze 80°C z dodatkiem katalizatora (stężony kwas solny etanol 1:2) w granicach 1—3%.

Przykład V. Do mieszanki powłokowej otrzymanej według przykładów I, II lub III dodaje się przed użyciem katalizatora, którym jest kwas organiczny np. benzenosulfonowy lub benzoowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek powłokowy oparty na eteryfikowanej żywicy mocznikowej, plastyfikujących żywicach alkidowych modyfikowanych olejami roślinnymi lub kwasami tłuszczowymi, zwłaszcza olejem rycynowym lub kwasami tłuszczowymi pochodzącymi z tego oleju oraz rozpuszczalnika, zawierający ewentualnie pigmenty i stosowany z dodatkiem kwasowego katalizatora, **znamienny tym**, że jako eteryfikowa-

na żywicę mocznikową zawiera etylowaną żywicę mocznikowo-formaldehydową pozbawioną grup butoksylowych, o zawartości wody do 10% i otrzymaną w wyniku co najmniej czterostopniowego procesu przez reakcję mocznika, formaliny i etanolu, albo w wyniku co najmniej dwuetapowego procesu przez reakcję mocznika, koncentratu formaldehydowego i etanolu, bez wyodrębnienia metylolo-moczników i ich eterów, przy zachowaniu stosunku wagowego formaldehydu do mocznika 2,0—2,7:1 i pH kondensacji kwaśnej 3,0—4,5 a jako żywicę plastyfikującą zawiera żywicę alkidową, w skład której wchodzi nie więcej niż 50% olejów roślinnych lub kwasów tłuszczowych oraz zawiera mieszaninę rozpuszczalników.

2. Środek według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że w skład mieszaniny rozpuszczalników wchodzi, alkohol etylowy i/lub butylowy oraz węglowodór aromatyczny.