

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

81915

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵, 17/16

Zgłoszono: 27.07.1971 (P. 149 722)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 17/16

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1975

Twórcy wynalazku: Zofia Piotrowska, Władysław Dywoniak, Franciszek Pancirsch
Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Tworzyw Sztucznych „Pustków”,
Pustków (Polska)

Sposób wytwarzania lakierniczych żywic maleinowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania lakierniczych żywic maleinowych z bezwodnika kwasu maleinowego, kalafonii oraz alkoholi. Żywice te są przeznaczone do otrzymywania spoiw oraz powłok ochronnych, farb drukarskich i innych, charakteryzując się dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach obojętnych, jasną barwą, posiadają doskonałe znoszenie się z olejami, w szczególności z olejami tungowymi.

Lakiernicze żywice maleinowe służące do wytwarzania spoiw oraz powłok ochronnych i innych powinny posiadać budowę rozgałęzioną i zawierają przeważnie końcowe grupy wodorotlenowe i jak najmniej grup karboksylowych. Lakiernicze żywice maleinowe wytwarza się w znany sposób z bezwodnika kwasu maleinowego, kalafonii i alkoholu trójwodorotlenowego metodą dwuetapową. W pierwszym etapie wytwarza się półprodukty z bezwodnika kwasu maleinowego i gliceryny, które następnie estryfikuje się bezwodnikiem kwasu maleinowego w obecności dodatkowych ilości alkoholu trójwodorotlenowego albo alkoholu trój- i czterowodorotlenowego. Poza tym znany jest sposób wytwarzania lakierniczych żywic maleinowych metodą jednoetapową, polegający na równoczesnej estryfikacji kalafonii i bezwodnika maleinowego alkoholem trójwodorotlenowym albo mieszaniną alkoholu trój- i czterowodorotlenowego. Lakiernicze żywice maleinowe otrzymywane tymi sposobami aczkolwiek posiadają dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach węglowodorowych i jasną barwę, nie znoszą się dobrze z olejami, a w szczególności z olejem tungowym.

Pewną odmianą ww sposobów otrzymywania lakierniczych żywic maleinowych jest sposób jednoetapowej estryfikacji bezwodnika kwasu maleinowego i kalafonii za pomocą mieszaniny alkoholi trójwodorotlenowych: gliceryny i trójmetylopropanu. Sposób ten jest jednak dosyć niebezpieczny, gdyż stapianie i rozpuszczanie bezwodnika kwasu maleinowego i kalafonii w stosunkowo niewielkiej ilości gliceryny jest trudne, a przy tym w czasie rozpuszczania może nastąpić częściowe usieciowanie produktu w wyniku egzotermicznej reakcji między kalafonią i bezwodnikiem kwasu maleinowego. Nawet niewielka zawartość częściowo usieciowanego produktu powoduje pogorszenie jego stabilności. Ponadto trójmetylopropan jest surowcem drogim i mało dostępnym w skali przemysłowej, a dodawanie go do syntezy w trakcie procesu, stwarza możliwość ściemnienia produktu wskutek zetknięcia się większej ilości tlenu z powietrza, z podwójnymi wiązaniami bezwodnika kwasu maleinowego.

Spoiwa, powłoki ochronne i inne wytwarza się z lakierniczych żywic maleinowych w znany sposób przez stapianie żywic z olejami, a następnie rozpuszczanie otrzymanego stopu w rozpuszczalnikach węglowodorowych,

np. benzynie lakowej. W ten sposób otrzymane spoiwa, powłoki ochronne i inne utwardzają się w obecności sykatyw. Stwierdzono, że lakiernicze żywice maleinowe do wyrobu spoiw, powłok ochronnych i innych można otrzymać metodą jednostopniową z bezwodnika kwasu maleinowego i kalafonii bez niebezpieczeństwa częściowego usieciovania przy rozpuszczaniu, przez ogrzewanie bezwodnika kwasu maleinowego i kalafonii oraz alkoholu trójwodorotlenowego albo mieszaniny alkoholu trójwodorotlenowego z alkoholem czterowodorotlenowym, w obecności alkoholu o niższej funkcyjności w temperaturze 80–140°C i następną estryfikację w temperaturze wyższej do 280°C, do uzyskania odpowiedniej temperatury mięknięcia 60–150°C, najkorzystniej 90–120°C. Przy wytwarzaniu żywic maleinowych sposobem według wynalazku, nie grozi niebezpieczeństwo żelowania (usieciovania), jeżeli nie przekroczy się określonej temperatury estryfikacji (ponad 280°C).

Lakiernicze żywice maleinowe otrzymywane sposobem według wynalazku nie zawierają częściowo usieciovanych frakcji, dzięki czemu wykazują one dobrą rozpuszczalność w olejach, w szczególności w oleju tungowym, w postaci roztworów odznaczają się bardzo dobrą rozlewnością i stabilnością. Jako alkohol o niższej funkcyjności mogą być stosowane alkohole jedno- lub dwuwodorotlenowe albo ich mieszaniny. Jako alkohole dwuwodorotlenowe stosuje się glikol etylenowy 1-2 propylenowy, 1,3-butylenowy, dwuetylenowy, neopentyłowy, inne alkohole dwuwodorotlenowe lub ich mieszaniny. Jako alkohole jednowodorotlenowe stosuje się alkohol butylowy, heksylowy lub alkohole wyższe albo ich mieszaniny. Jako alkohole trójwodorotlenowe lub czterowodorotlenowe stosuje się najczęściej glicerynę i pentaerytryt a także inne alkohole wielowodorotlenowe i ich mieszaniny. Ogrzewanie bezwodnika kwasu maleinowego i kalafonii w obecności alkoholu jednowodorotlenowego lub dwuwodorotlenowego lub ich mieszaniny z alkoholami o wyższej funkcyjności prowadzi się początkowo w temperaturze 80–160, a następnie, po uruchomieniu mieszaniny, w temperaturze wyższej 200–300°C, najkorzystniej do 260°C. W celu przyspieszenia procesu estryfikacji można stosować próżnię lub katalizatory, jak: MgO, ZnO, Pb(CH₃COO)₂ itp.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszaninę, termometr i chłodnicę destylacyjną umieszcza się 30 g bezwodnika maleinowego, 250 g kalafonii, 30 g gliceryny i glikolu propylenowego. Całość ogrzewa się najpierw do temperatury 140°C, uruchamia mieszaninę i ogrzewanie prowadzi się dalej do temperatury 220–260°C, aż do uzyskania odpowiedniego punktu mięknięcia 60–140°C, najkorzystniej 90–120°C i liczby kwasowej poniżej 30 mg KOH/g. Gotowy produkt wylewa się na tace lub wychładza na granulacjach i w postaci kawałków przeznacza się go do wyrobu spoiw, powłok ochronnych i innych przez stapianie z olejami znanymi sposobami.

Przykład II. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszaninę, termometr i chłodnicę destylacyjną umieszcza się 240 g bezwodnika kwasu maleinowego, 1019 g kalafonii, 90 g gliceryny, 80 g glikolu propylenowego, 80 g pentaerytrytu. Całość ogrzewa się najpierw do temperatury około 140°C, uruchamia mieszaninę i ogrzewanie prowadzi się dalej do temperatury 220–280°C, aż do uzyskania odpowiedniego punktu mięknięcia 80–140°C, najkorzystniej 110–130°C i liczby kwasowej poniżej 30 mg KOH/g. Gotowy produkt wylewa się na tace lub wychładza na granulacjach i w postaci rozdrobnionej przeznacza się go do stapiania znanym sposobem z olejami.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania lakierniczych żywic maleinowych z bezwodnika kwasu maleinowego, kalafonii i alkoholu trójwodorotlenowego albo alkoholu trójwodorotlenowego i czterowodorotlenowego, z n a m i e n n y t y m, że stapianie bezwodnika kwasu maleinowego i kalafonii z alkoholem trójwodorotlenowym lub mieszaniną alkoholu trójwodorotlenowego i czterowodorotlenowego, prowadzi się w obecności alkoholu dwuwodorotlenowego albo alkoholu jednowodorotlenowego względnie ich mieszaniny, ogrzewanie substratów przeprowadza się w temperaturze od 80–140°C i następnie estryfikację w temperaturze maximum do 290°C do uzyskania temperatury mięknięcia produktu od 60–150°C najkorzystniej od 90–120°C.

