

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 103787

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 05.08.76 (P. 191643)

Pierwszeństwo: 08.08.75 dla zastrz. 1-7;  
10.03.76 dla zastrz. 8-10  
Austria

Zgłoszenie ogłoszono: 12.04.77

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1970

Int. Cl.<sup>3</sup> C09D 3/64  
C09D 3/70

Twórca wynalazku: Harald M. Tarnowiecki

Uprawniony z patentu: Stollack Aktiengesellschaft, Guntramsdorf  
(Austria)

## Sposób wytwarzania emalii

1 Wynałazek dotyczy sposobu wytwarzania wodnych roz-  
tworów, termoutwardzalnych emalii, zwłaszcza emalii  
do drutów, składających się z wodnego roztworu żywicy  
poliimidoestrowej, odpowiednich środków pomocniczych  
i rozpuszczalników. Roztwór żywicy otrzymuje się z kwa-  
sów karboksylowych, alkoholi i dwuamin i neutralizuje  
amoniakiem lub organicznymi aminami.

Dotychczas jako środki wiążące do emalii do drutów  
stosowano zwykle żywice poliimidoestrowe, jako rozpusz-  
czalnik wyłącznie fenol względnie jego pochodne jak rów-  
nież krezole lub ksylenole. Jako środek rozcieńczający  
znalazły zastosowanie np. ksylen, benzyna zawierająca  
związki aromatyczne lub solwent — nafta. Wadą tych spo-  
sobów wytwarzania tych emalii był problem zanieczyszcze-  
nia powietrza i środowiska, a także fakt, że stosowane do  
przeróbki i emaliowania drutu maszyny musiały być wy-  
posażone w kosztowne urządzenia do katalitycznego lub  
termicznego dopalania. Dzięki temu rozpuszczalniki prze-  
chodzące proces spalania były nieodwracalnie stracone.  
Uwalniająca się w czasie procesu spalania rozpuszczal-  
nika energia termiczna wprawdzie służyła do ogrzewania  
retorty do spalania w maszynach lakierniczych jednakże  
powodowało to wzrost kosztów ogrzewania przez spalanie  
gazu lub doprowadzenie energii elektrycznej.

Znany jest z opisu austriackiego nr 285943 sposób wy-  
tworzenia wodnych roztworów żywicy imidoestrowych  
przez polikondensację jednobezwodników kwasów wielo-  
karboksylowych, dwu lub wielowodorotlenowych alkoholi  
i pierwszorzędowych dwuamin, według którego aroma-  
tyczne bezwodniki kwasów trójkarboksylowych konden-

2 suje się najpierw z pierwszorzędowymi dwuaminami,  
w ilości do 80% ich stechiometrycznej ilości, potrzebnymi  
do wytwarzania imidu, a następnie z nadmiarem dwu  
względnie trójalkoholi. wreszcie oddestylowuje nadmiar  
alkoholu, a produkt kondensacji ogrzewa do temperatu-  
ry 80°C z niewielką ilością wodnego roztworu amoniaku  
ewentualnie z dodatkiem dwualkoholi i wreszcie produkt  
kondensacji rozcieńcza wodą.

Otrzymane produkty znalazły zastosowanie przy wy-  
tworzeniu folii, filmów i włókien, lakierowaniu elektro-  
foretycznym i wytwarzaniu tłoczyw. W wyniku prowadze-  
nia reakcji w nadmiarze polioliu muszą powstawać według  
tego sposobu krótkołańcuchowe produkty. Podstawowe  
założenia przy wytwarzaniu odpornych mechanicznie  
powłok dla drutów emaliowanych wymagają polimerów  
o długich łańcuchach i dlatego produkty te nie wchodzą  
w rachubę jako podstawowe żywice do emaliowania dru-  
tów.

Z opisu patentowego RFN DOS nr 2 439 365 znane są  
wodne powłoki izolacyjne na bazie środków wiążących,  
które jako składniki tworzące żywice koniecznie muszą  
zawierać kwas butanotetrakarboksylowy i/lub jego po-  
chodne tworzące amidy. Gotowe żywice, służące jako środ-  
ki wiążące, są produktami reakcji poliestropolioli, które  
dla uzyskania rozpuszczalności w wodzie muszą zawierać  
odpowiednią ilość wolnych grup karboksylowych pocho-  
dzących z kwasu butanotetrakarboksylowego lub jego  
pochodnej tworzącej imid i z organicznych dwuamin,  
przy czym wytworzenie imidu uzyskuje się wyłącznie  
przez reakcję kwasu butanotetrakarboksylowego i/lub

jego pochodnej tworzącej imid i dwuaminy. Wadą jest, że wprowadzony kwas butanotetrakarboksylowy jako alifatyczny kwas karboksylowy obniża odporność powłoki emaliowanej na temperaturę i z tego względu nie jest produktem handlowym. Wadą również jest, że przy otrzymywaniu poliestropolioli według wszystkich przykładów zawsze dodawane były najmniejsze ilości kwasów trójkarboksylowych i trójwartościowych alkoholi przez co zwiększa się tendencja do tworzenia żeli i z tego względu wymagane jest bezwzględnie szczególnie dokładne utrzymywanie warunków reakcji.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania ulepszonych emalii przy zastosowaniu odpowiedniejszych pod względem jakościowym i kosztów produktów wyjściowych. Cel ten został osiągnięty sposobem według wynalazku polegającym na tym, że najpierw otrzymuje się krótkołańcuchowe addukty w reakcji estryfikacji dwuwartościowych kwasów karboksylowych lub ich zdolnych do reakcji pochodnych z dwu- lub więcej wodorotlenowymi alkoholami dodawanych w stechiometrycznym nadmiarze, po czym otrzymane addukty poddaje się reakcji z dwuaminami względnie ze zdolnymi do tworzenia grupy imidowej kwasami trójkarboksylowymi względnie ich reaktywnymi pochodnymi, ewentualnie przy dalszym dodawaniu dwu- lub więcej wodorotlenowych alkoholi, przy czym dwuaminę dodaje się w ilości stechiometrycznej 5—95% korzystnie 20—70% w przeliczeniu na zdolne do tworzenia grup imidowych grupy karboksylowe, po czym otrzymany produkt zobojętnia się amoniakiem lub organiczną aminą w celu uzyskania rozpuszczalności w wodzie, po czym emalię po ewentualnym dodaniu wody poddaje się dalszej przeróbce z rozpuszczalnikami organicznymi mieszającymi się z wodą i środkami pomocniczymi do powłok.

W praktyce przy prowadzeniu procesu sposobem według wynalazku jako kwasy dwukarboksylowe lub ich reaktywne pochodne dodaje się korzystnie bezwodnik kwasu ftalowego, kwas izoftalowy, dwumetylotereftalan, bezwodnik kwasu czterowodoroftalowego lub kwas adypinowy.

Jako dwu- lub więcej wartościowe alkohole stosuje się korzystnie glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol neopentytowy, oksyalkilowane bisfenole, trójcyklo-dwumetylol, glicerynę, trójmetylopropan, trój-(2-hydroksyetylo)izocyjanur lub pentaerytryt.

Jako dwuaminę stosuje się korzystnie etylenodwuaminę, izofenodwuaminę, p-fenylodwuaminę, dwuaminodwufenyloeter, dwuaminodwufenylosulfon lub dwuaminodwufenyloetan.

Jako zdolny do tworzenia grupy imidowej kwas trójkarboksylowy względnie jego zdolną do reakcji pochodną stosuje się zwłaszcza bezwodnik kwasu trójmellitowego, który jako bezwodnik aromatycznego kwasu karboksylowego wpływa na istotnie lepszą odporność powłoki emaliowanej na temperaturę niż np. alifatyczny kwas butanotetrakarboksylowy.

Sposób według wynalazku przeprowadza się najprościej przez kondensację w temperaturach normalnych dla reakcji estryfikacji, przy czym kondensację można ewentualnie przyspieszyć przez dodanie niewielkich ilości katalizatorów estryfikacji. Kondensację przerywa się, korzystnie przy liczbie kwasowej 20—150 zwłaszcza 40—100 mg KOH/g przez co uzyskuje się zarówno dostatecznie wysoką długość łańcucha utworzonego kondensatu jak również, po zobojętnieniu amoniakiem i/lub organiczną aminą, rozcieńczalność bez zarzutu.

Sposób według wynalazku można przeprowadzić ewentualnie z dodatkiem związków organicznych, które zawierają zarówno alkoholowe grupy hydroksylowe, jak również aminowe i karboksylowe względnie co najmniej dwie różne grupy reaktywne, jak np. kwasy aminokarboksylowe, aminoalkohole względnie kwasy hydroksykarboksylowe np. monoetanoloaminy, aminopropanol i kwas p-aminobenzoesowy.

Przy przeprowadzeniu sposobu według wynalazku jest szczególnie korzystnie jeśli produkt dla uzyskania rozpuszczalności w wodzie albo wprowadza się do rozpuszczalnika mieszającego się z wodą i zobojętnia amoniakiem i/lub z aminą organiczną miele i wprowadza do wody lub rozpuszcza w wodnym roztworze amoniaku i/lub aminy organicznej i zobojętnia.

Do zobojętnienia, oprócz amoniaku można głównie stosować trójetyloaminę, dwuetyloaminę, dwuetanoloaminę, trójetanoloaminę, dwuizopropanoloaminę i dwumetyloetanoloaminę. Jako środki pomocnicze przy wytwarzaniu emalii można dodawać zwłaszcza środki sieciujące, środki zalewające i powierzchniowoczynne, a jako rozpuszczalniki mieszające się z wodą, zwłaszcza glikol metylenowy, glikol etylenowy, ester butylowy kwasu glikolowego i względnie lub dwumetyloformamid. Wynalazek objaśniają następujące przykłady.

Przykład I. W kolbie z mieszadłem, kolumną do frakcjonowania i oddzielaczem wody, 194 g dwumetylotereftalanu (DMT), 261 g trój-(2-hydroksyetylo)izocyjanuru (THEIC) i 62 g glikolu monoetylowego, katalizowanych 1 g octanu ołowiu, estryfikuje się w temperaturze 220°C tak długo aż przejdzie około 65 g destylatu (metanol). Po oziębieniu klarownego stopu do 130°C dodaje się między innymi 124 g glikolu monoetylowego, 50 g 4,4'-dwuaminodwufenyloetan (DDM) i 384 g bezwodnika kwasu trójmellitowego. Następnie temperaturę podnosi się ponownie do 200°C, przy czym w temperaturze około 140°C powstaje w stopie rozdzielający się homogenicznie jasno żółty osad kwasu dwuimidodwukarboksylowego (produkt reakcji TMA z DDM). Masa nadaje się przy tym do mieszania. Estryfikuje się aż do wydzielenia około 70 g destylatu, przy czym stop staje się ponownie klarowny. Gdy żywica osiągnie liczbę kwasową 60, oziębia się masę do 110°C i rozcieńcza 5% wodnym roztworem amoniaku do 50% zawartości ciał stałych. Następnie utrzymuje się w temperaturze około 80—100°C w ciągu 30 minut aby odpędzić nadmiar amoniaku. Otrzymuje się klarowny wodny roztwór poliimidoestru, odpowiedniego jako baza przy wytwarzaniu odpornych na temperaturę emalii do drutów.

Przykład II. W aparaturze jak opisana w przykładzie I estryfikuje się, w obecności 2 g oktanianu cynku jako katalizatora, 166 g kwasu izoftalowego, 92 g gliceryny i 76 g propandiolu-1,2, aż wartość liczby kwasowej obniży się poniżej 10. Następnie oziębia się do 130°C i dodaje kolejno 120 g glikolu monoetylowego, 57 g 4,4'-dwuaminodwufenyloeteru i 361 g TMA. Po czym w temperaturze 200°C kondensuje się aż do osiągnięcia liczby kwasowej 56, przy czym powstaje całkowicie klarowny stop. Po oziębieniu stopu do 110°C rozcieńcza się 10%-owym wodnym roztworem trójetyloaminy do 50% zawartości środka wiążącego i wreszcie utrzymuje w temperaturze 100°C w ciągu 30 minut w celu odpędzenia nadmiaru aminy. Otrzymany roztwór po oziębieniu do temperatury pokojowej jest całkowicie klarowny i nadaje się do stosowania jako baza emalii do drutów.

Przykład III. W aparaturze jak opisana w przykładzie I przeestryfikuje się 291 g DMT, 93 g glikolu monoetylowego i 391,5 g THEIC w obecności 1,5 g octanu cynku jako katalizatora, w temperaturze 220°C tak długo aż przejdzie 95 g destylatu. Po oziębieniu klarownego stopu do 130°C dodaje się kolejno 81 g glikolu monoetylowego, 21 g trójmetylopropanu, 74 g gliceryny, 107 g 4,4'-dwuaminodwufenyloeteru, 330 g TMA i 200 g dwumetyloformamidu. Wreszcie w temperaturze 200°C tak długo się estryfikuje, aż początkowo wytworzony osad rozpuści się całkowicie, a klarowny stop będzie miał liczbę kwasową 48. Rozpuszczanie przeprowadza się jak w przykładzie I. Również ta żywica nadaje się jako środek wiążący do wytwarzania odpornych na wysoką temperaturę emalii do drutów.

Przykład IV. W aparaturze takiej jak opisana w przykładzie I estryfikuje się 291 g DMT, 93 g glikolu monoetylowego, 391,5 g THEIC w obecności 1,5 g octanu cynku. Po oziębieniu stopu do 130°C dodaje się kolejno 124 g glikolu monoetylowego, 300 g N-metylopirolidonu, 135 g DDM i 384 g TMA. Następnie kondensuje się w temperaturze 205°C do uzyskania całkowicie klarownego stopu i liczby kwasowej 52. Rozpuszczanie tak otrzymanej żywicy przeprowadza się jak w przykładzie I. Klarowny roztwór żywicy nadaje się jako baza do dających się rozcieńczać wodą emalii do drutów.

Przykład V. W aparaturze takiej jak opisana w przykładzie I estryfikuje się 291 g DMT, 93 g glikolu monoetylowego, 138 g gliceryny, w obecności 1,5 g octanu ołowiu w temperaturze 220°C aż nie przejdzie około 95 g destylatu. Po oziębieniu klarownego stopu do temperatury 130°C dodaje się kolejno 124 g glikolu monoetylowego, 100 g DDM i 384 g TMA. Następnie estryfikuje się w temperaturze 205°C do uzyskania całkowicie klarownego stopu i liczby kwasowej 60. Rozpuszczanie żywicy następuje jak w przykładzie I. Klarowny roztwór żywicy nadaje się jako baza do dających się rozcieńczać wodą emalii do drutów.

Przykład VI. W kolbie z mieszałem, kolumną do frakcjonowania i odbieralnikiem wody estryfikuje się 194 g dwumetylotereftalanu (DMT) 261 g trój-(2-hydroksyetylo)izocyjanuru (THEIC) i 62 g glikolu monoetylowego w obecności 1 g octanu ołowiu, w temperaturze 220°C tak długo aż przejdzie około 65 g destylatu (metanol). Po oziębieniu klarownego stopu do 130°C dodaje się kolejno 124 g glikolu monoetylowego, 50 g 4,4'-dwuaminodwufenyloemetanu (DDM) i 384 g bezwodnika kwasu trójmetylowego (TMA). Następnie podnosi się temperaturę do 200°C, przy czym w temperaturze około 140°C powstaje w stopie homogenicznie rozdzielający się jasno żółty osad kwasu dwuimidodwukarboksylowego (produkt reakcji TMA z DDM). Masa nadaje się do mieszanina. Estryfikuje się aż do wydzielenia około 70 g destylatu, przy czym stop staje się ponownie całkowicie klarowny. Po osiągnięciu wartości liczby kwasowej 60, masę oziębia się. Gotową żywicę przenosi się do glikolu metyloвого, zobojętnia amoniakiem i rozcieńcza wodą do zawartości 50% ciał stałych. Otrzymuje się klarowny wodny roztwór poliimidoestru, nadającego się dobrze jako baza do odpornych na temperaturę emalii do drutów.

Przykład VII. W aparaturze takiej jak opisana w przykładzie VI estryfikuje się 166 g kwasu izoftalowego, 92 g gliceryny i 76 g propandiolu-1,2 w obecności 2 g oktanianu cynku, w temperaturze 210°C aż do zmniejszenia się liczby kwasowej do 10. Po czym oziębia się do

130°C i dodaje kolejno 120 g glikolu monoetylowego, 57 g 4,4'-dwuaminodwufenyloeteru i 361 g TMA. Następnie kondensuje się w temperaturze 200°C do osiągnięcia liczby kwasowej 56, przy czym powstaje całkowicie klarowny stop. Po oziębieniu stopu, gotową żywicę przenosi się np. do estru butylowego kwasu glikolowego i zobojętnia dwumetyloetanoloaminą.

Roztwór ten jest dowolnie rozcieńczalny wodą i bardzo odpowiedni jako środek wiążący przy wytwarzaniu emalii do drutów. Gotową żywicę można również samą zemleć z dwumetyloetanoloaminą, po czym przemiał przenieść do wody. Utworzony klarowny roztwór jest bardzo odpowiedni jako środek wiążący przy wytwarzaniu emalii do drutów.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodnych termoutwardzalnych emalii, zwłaszcza emalii do drutów składających się z wodnego roztworu żywicy poliimidoestrowej, ewentualnie wytrącających się środków pomocniczych i rozpuszczalników, przy czym roztwór żywicy otrzymuje się przez reakcję kwasów karboksylowych, alkoholi i dwuamin i zobojętnienie amoniakiem lub aminami organicznymi, **znamienny tym**, że najpierw otrzymuje się krótko-łańcuchowe addukty przez estryfikację kwasami dwukarboksylowymi lub ich reaktywnymi pochodnymi, dwu lub wielowodorotlenowych alkoholi, które dodaje się w stechiometrycznym nadmiarze, następnie otrzymane addukty poddaje się reakcji z dwuaminami jak i ze zdolnymi do tworzenia grupy imidowej kwasami trójkarboksylowymi, względnie ich reaktywnymi pochodnymi: ewentualnie przy dalszym dodawaniu dwu- lub wielowodorotlenowych alkoholi, przy czym dwuaminę dodaje się w ilości stechiometrycznej 5—95%, korzystnie 20—70% w przeliczeniu na grupy karboksylowe zdolne do tworzenia grup imidowych, po czym otrzymany produkt zobojętnia się amoniakiem lub organiczną aminą w celu uzyskania rozpuszczalności w wodzie, otrzymana emalia po ewentualnym dodaniu wody, nadaje się do dalszej przeróbki z rozpuszczalnikami organicznymi mieszającymi się z wodą i środkami pomocniczymi do powłok.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dwuwartościowe kwasy karboksylowe, lub ich pochodne stosuje się bezwodnik kwasu ftalowego, kwas izoftalowy, dwumetylotereftalan, bezwodnik kwasu czterowodorotfalogo lub kwas adypinowy.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako dwu- lub wielowartościowe alkohole stosuje się glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol neopentyłowy, oksyalkolowane bis-fenole, trójcyklodekanodwumetylol, glicerynę, trójmetylopropan trój-(2-hydroksyetylo)izocyjanurat lub pentaerytryt.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dwuaminę stosuje się etylenodwuaminę, izoferonodwuaminę, p-fenylenodwuaminę, dwuaminodwufenyloeter, dwuaminodwufenylosulfon lub dwuaminodwufenyloemetan.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwasy karboksylowe zdolne do tworzenia grupy imidowej, względnie ich reaktywne pochodne stosuje się bezwodnik kwasu trójmellitowego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję estryfikacji ewentualnie przyspieszoną dodatkiem katalizatora, przerywa się przy liczbie kwasowej 20—150 zwłaszcza 40—100.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu uzyskania rozpuszczalności produktu w wodzie, rozpusz

7

cza się go w wodnym roztworze amoniaku i/lub organicznej aminy i zobojętnia.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu uzyskania rozpuszczalności produktu w wodzie miele się go razem z amoniakiem i/lub organiczną aminą i przenosi do wody.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu

8

uzyskania rozpuszczalności produktu w wodzie, wprowadza się go do mieszającego się z wodą rozpuszczalnika i zobojętnia amoniakiem i/lub organiczną aminą.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik mieszający się z wodą stosuje się glikol metylowy, glikol etylowy, ester butylowy kwasu glikolowego i/lub dwumetyloformamid.