



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36198 (13) A

(51) 6 C09D171/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) АЛКІДНО-УРЕТАНОВА ЕМАЛЬ

(21) 99116231

(22) 16.11.1999

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Волосюк Володимир Миронович

(73) Волосюк Володимир Миронович, Каратеев  
Арнольд Михайлович, Пантелеева Лариса Воло-  
димирівна, Черватюк Володимир Арсенович(57) Алкідно-уретанова емаль, що включає гідро-  
ксилвмісний полієфір, поліізоціанатний отверджу-  
вач, вуглець технічний (сажу), розчинник і каталі-  
затор, яка **відрізняється** тим, що як гідроксилвмі-  
сний полієфір вона містить модифікований олією  
(або її жирними кислотами) складний олігоєфір, як  
поліізоціанатний отверджувач - преполімер з кін-  
цевими ізоціанатними групами на основі складногоолігоєфіру, модифікованого олією (або її жирними  
кислотами), і толуїлендіізоціанату, а як розчинник -  
суміш уайт-спіриту з ароматичними вуглеводнями  
в співвідношенні від 4:1 до 1:4 при таких співвід-  
ношеннях компонентів, мас. %:

модифікований олією (або її жирними кислотами) складний олігоєфір	5-15
пре полімер з кінцевими ізоціанатни- ми групами на основі складного олі- гоєфіру, модифікованого олією (або її жирними кислотами), і толуїленді- ізоціанату	25-45
вуглець технічний (сажа)	5-15
суміш уайт-спіриту з ароматичними вуглеводнями	35-55
каталізатор	0,1-2.

Винахід відноситься до полімерних лакофар-  
бових матеріалів, а саме - до антистатичних ема-  
лей, призначених для відведення статичної елек-  
трики та захисту обладнання від дії агресивних се-  
редовищ у нафтопереробній, нафтодобувній про-  
мисловості та інших галузях народного господар-  
ства, і може бути використаний як захисні покриття  
для різних поверхонь.

Відома поліуретанова композиція для вигото-  
влення покриттів, яка включає як гідроксилвмісну  
сполуку - полідіетиленглікольадипінат з мол.м.  
800, як поліізоціанат - рідкі відходи виробництва  
толуїлендіізоціанату, що містять 53% від маси то-  
луїлендіізоціанату смолоподібних продуктів із вмі-  
стом ізоціанатних груп 12-15 мас. % і мають в'яз-  
кість при 20°C 1100 Мпа/с, а як окислений вугле-  
цевий наповнювач - суміш технічного вуглецю та  
подрібненого окисленого графіту та додатково  
ацетон (розчинник) (див., наприклад, а.с. СРСР №  
1634691, МПК<sup>5</sup> C09D175/06, заявл. 20.06.1988,  
опубл. 15.03.1991, Бюл. № 10). Дана композиція  
дозволяє одержати покриття з підвищеними елек-  
тропровідністю, адгезією до металевої поверхні та  
стійкістю в розчині карналізу (хлориду натрію і  
магнію).

Загальними ознаками відомої та за даним ви-  
находом емалей є наявність у складі композиції  
гідроксилвмісного сполучення, технічного вуглецю

(вуглецевої сажі), поліізоціанатного отверджувача  
та розчинника.

Недоліком відомої поліуретанової композиції є  
складність одержання окисленого вуглецевого  
наповнювача, наявність високотоксичного вільного  
толуїлендіізоціанату та необхідність застосування  
більш дорогого та токсичного розчинника (ацето-  
ну) порівняно з вуглеводневими розчинниками, в  
яких композиція не розчиняється.

Найбільш близькою за технічною суттю до да-  
ної є відома поліуретанова емаль, що включає  
поліізоціанат - поліядерний продукт полімеризації  
дифенілметандіізоціанату, аліфатичну дієпоксидну  
смолу, органічний розчинник, простий трифункціо-  
нальний полієфір поліоксипропілентріол і вуглеце-  
ву сажу (див., наприклад, а.с. СРСР № 1728275  
МПК<sup>5</sup> C09D171/02 // (C09D171/02, 167:00), заявл.  
05.02.1990, опубл. 23.04.1992, Бюл. № 15). Вказа-  
на емаль відноситься до антистатичних захисних  
поліуретанових емалей, що мають знижений пи-  
томий об'ємний електричний опір і стійкість у воло-  
гому середовищі, бензині та нафтопродуктах.

Загальними ознаками відомої та даної емалей  
є наявність гідроксилвмісного полієфіру, поліізоці-  
анатного отверджувача, вуглецю технічного (сажі),  
розчинника та каталізатора.

До недоліків відомої поліуретанової емалі по  
прототипу потрібно віднести необхідність її тверд-  
нення при температурі 100°C, що утруднює її за-

стосування для фарбування поверхонь, наприклад, резервуарів з нафтопродуктами, а також необхідність застосування розчинників невуглеводневого складу, які є більш токсичними і дорогими, а також неможливість її нанесення та висихання при мінусових температурах. Наявність у складі гідроксилвмісного поліефіру великої кількості відносно полярних складноєфірних груп додає покриттю на основі композиції підвищену гідрофільність, що в процесі експлуатації збільшує вологовбирання покриття та знижує його бар'єрний ефект, що, в свою чергу, негативно впливає на захисні властивості покриття.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення алкідно-уретанової емалі, в якій, за рахунок якісного та кількісного вмісту компонентів емалі, забезпечується в двокомпонентній системі розчинність алкідної та уретанових частин у вуглеводневих розчинниках (суміш уайт-спіриту із сольвентом або ксилолом) і здатність тверднути при природному сушінні в широкому інтервалі температур від  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $+35^{\circ}\text{C}$  і вище, що розширює строки і умови фарбування, а також досягається підвищення захисних властивостей, стійкості покриття, його еластичності і адгезії до поверхні, на яку наносять покриття, у широкому інтервалі температур (від  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+75^{\circ}\text{C}$ ), зменшення вибухо-, пожежо-небезпечності емалі як при її виробництві, так і при фарбувальних роботах, і зниження забруднення атмосфери за рахунок використання речовин з меншими леткістю та граничнодопустимою концентрацією.

Поставлена задача досягається тим, що в алкідно-уретанової емалі, яка включає гідроксилвмісний поліефір, поліізоціанатний отверджувач, вуглець технічний (сажу), розчинник і каталізатор, згідно з винаходом, як гідроксилвмісний поліефір вона містить модифікований олією (або її жирними кислотами) складний олігоєфір, як поліізоціанатний отверджувач - преполімер з кінцевими ізоціанатними групами на основі складного олігоєфіру, модифікованого олією (або її жирними кислотами), і толуїлендіізоціанату, а як розчинник - суміш уайт-спіриту з ароматичними вуглеводнями в співвідношенні від 4:1 до 1:4 при таких співвідношеннях компонентів, мас. %:

модифікований олією (або її жирними кислотами) складний олігоєфір	5-15
пре полімер з кінцевими ізоціанатними групами на основі складного олігоєфіру, модифікованого олією (або її жирними кислотами), і толуїлендіізоціанату	25-45
вуглець технічний (сажа)	5-15
суміш уайт-спіриту з ароматичними вуглеводнями	35-55
каталізатор	0,1-2.

Внаслідок використання винаходу забезпечується одержання технічного результату, що полягає в досягненні розчинності у вуглеводневих розчинниках (суміш уайт-спіриту з ароматичними вуглеводнями, наприклад, сольвентом або ксилолом) і здатності тверднути при природному сушінні в широкому інтервалі температур від  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $+35^{\circ}\text{C}$  і вище.

Між суттєвими ознаками винаходу та технічним результатом, який досягається, існує такий причинно-наслідковий зв'язок.

Застосування для модифікації алкідно-уретанової емалі як гідроксилвмісного поліефіру - модифікованого олією (або її жирними кислотами) складного олігоєфіру, за рахунок якого гідрофільно-гідрофобний баланс зміщується в бік різкого зниження полярності складу емалі, що додає складовим частинам одержаної емалі здатність розчинятися в неполярних вуглеводневих розчинниках, різко знижує вологовбирання покриття і збільшує його бар'єрний ефект, що надає покриттю підвищені захисні властивості, еластичність, морозостійкість, міцність при ударі. Преполімер з кінцевими ізоціанатними групами (ізоціанатвмісний преполімер) на основі складного гідроксилвмісного олігоєфіру, модифікованого олією (або її жирними кислотами), і толуїлендіізоціанату є отверджувачем сажовмісного поліефіру в присутності каталізаторів уретаноутворення, що, в свою чергу, забезпечує одержання покриття з високими мастило-, бензо- і водостійкістю, адгезією, захисними властивостями. Присутність в емалі 5-15% сажі додає покриттю необхідну електропровідність.

Алкідно-уретанова емаль, що пропонується, як розчинник містить суміш уайт-спіриту з ароматичними вуглеводнями, наприклад, сольвентом або ксилолом у співвідношенні від 4:1 до 1:4. Розчинники, що застосовуються, відрізняються зниженою температурою спалаху (на  $40-50^{\circ}\text{C}$  порівняно з ацетоном), зниженими токсичністю (ПДК в 10-30 разів нижче, ніж у циклогексанону) і леткістю (від 15 до 60 разів нижче порівняно з ацетоном), а також доступністю і низькою вартістю. Тверднення емалі відбувається при природному сушінні в інтервалі температур від  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $+35^{\circ}\text{C}$  і вище, що розширює строки проведення фарбувальних робіт від ранньої весни до пізньої осені.

Скупність суттєвих відрізняювальних ознак додає алкідно-уретановій емалі здатність розчинності у вуглеводневих розчинниках і тверднення при природному сушінні в широкому інтервалі температур від  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $+35^{\circ}\text{C}$  і вище, а також дозволяє одержати водо-, мастило-, бензостійкі захисні покриття при нанесенні в атмосферних умовах на різні об'єкти (нафто- і бензосховища, транспортні засоби та інші об'єкти).

Алкідно-уретанова емаль являє собою двокомпонентну систему природного сушіння і містить, мас. %:

модифікований олією (або її жирними кислотами) складний олігоєфір	5-15
пре полімер з кінцевими ізоціанатними групами на основі складного олігоєфіру, модифікованого олією (або її жирними кислотами), і толуїлендіізоціанату	25-45
вуглець технічний (сажа)	5-15
суміш уайт-спіриту з ароматичними вуглеводнями	35-55
каталізатор	0,1-2.

У табл. 1 наведено склад алкідно-уретанової емалі, що пропонується, з різним вмістом компонентів в межах формули винаходу.

Алкідно-уретанову емаль одержують відомим шляхом, змішуючи та диспергуючи компоненти в

порядку, прийнятому в лакофарбовій промисловості. При цьому використовують типові обладнання лакофарбового виробництва.

Приклад. Алкідно-уретанова емаль, що пропонується, складається із суспензії сажі в розчині складного олігоєфіру, що містить гідроксильні групи, з додатком каталізатора уретаноутворення - третинних амінів, сполучень олова, свинцю, марганцю, кобальту або їх суміші, а також інших компонентів: поліізоціанатного преполімеру, що містить ізоціанатні групи, і розчинника. Поліізоціанатний преполімер готується із складного модифікованого олігоєфіру. Перед застосуванням обидва компоненти змішують, доводять до робочої в'язкості та наносять на поверхню, що фарбується за допомогою пензля, валика, пневматичним або безповітряним розпиленням.

Складний модифікований олігоєфір готується відомим способом. При використанні олії на першій стадії проводиться алкоголіз олії багатоатомним спиртом при  $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$  до досягнення розчинності відібраної проби в етанолі, завершення алкоголізу - при  $(190 \pm 10)^\circ\text{C}$  після добавлення гліколю, і подальша поліетерифікація при  $(190 \pm 10)^\circ\text{C}$  - після добавлення дикарбонових кислот або їх ангідридів з азеотропною відгонкою реакційної води до досягання кислотного числа основи 4 мг КОН/1 гр.

Преолімер готується шляхом змішування розчину гідроксильмісного полієфіру з толуїлендіізоціанатом з подальшим видержуванням суміші при температурі  $(40-80)^\circ\text{C}$  до повного вступу ізоціанату в реакцію уретаноутворення. При цьому на 1 гідроксильну групу алкідного олігомеру доводиться 2 ізоціанатних групи, з яких одна вступає в реакцію, а друга залишається у вільному стані, забезпечуючи реакційну здатність до тверднення одержаного преполімеру.

Суспензію сажі в розчині модифікованого складного олігоєфіру готують диспергуванням у бісерному або кульовому млині до ступеня перетирання не більше, ніж 40 мкм по "клину". Співвідношення сажі: основа полієфіру: розчинник знаходиться в межах від 1:0,75:1,5 до 1:2:5 у залежності від конкретної рецептури. У готову суспензію сажі вводяться каталізатори уретаноутворення: третинні аміни, сполучення олова, цинку, свинцю, кобальту, марганцю або їх суміші.

Одержану алкідно-уретанову емаль наносять на підготовлену завчасно робочу поверхню (наприклад, металеву або склопластик) у природних умовах будь-яким способом: пневматичним або безповітряним розпиленням, пензлем або валиком. Товщина і кількість шарів покриття визначається технічними вимогами та умовами експлуатації. Тверднення (висихання) алкідно-уретанової емалі за даним винаходом здійснюється протягом 16-24 годин у природних умовах. Покриття здатне тверднути при товщині від 20 до 500 мкм протягом вказаного вище часу залежно від температури навколишнього середовища.

Характеристика одержаного покриття: зовнішній вигляд - чорне, еластичне, міцне на розрив.

У табл. 2 наведені властивості покриттів алкідно-уретанової емалі за даним винаходом. Як видно з таблиці, зразки покриттів складів алкідно-

уретанової емалі за даним винаходом перевершують прототип по всіх показниках.

Переваги даного складу алкідно-уретанової емалі реалізуються тільки при заявлених співвідношеннях компонентів. В противному разі погіршуються технічні властивості емалі та покриттів на її основі. Так, наприклад, якщо кількість складного олігоєфіру менше заявленого, то тоді суспензія сажі в розчині полієфіру втрачає стабільність, оскільки утворюються надто тонкі адсорбційні шари плівкотвірною на поверхні часток сажі, що призводить до коагуляції суспензії та злипання часток сажі. Надто велика кількість складного олігоєфіру призводить до недостатнього зшивання композиції, до зниження мастило- та бензостійкості, твердості і захисних властивостей покриттів. Вміст преполімеру впливає на міру зшивання, мастило- і бензостійкості покриття, його твердість і захисні властивості. Було встановлено, що коли співвідношення преполімер:олігоєфір менше, ніж 3:1, то в цьому випадку не досягається потрібна мастило- і бензостійкість та інші показники. При зменшенні вмісту вуглецю технічного нижче 5% (10 в основі складу) різко погіршується електропровідність, а при збільшенні - різко зростає в'язкість системи та погіршується її текучість, покриття виходить з поганим розлиттям, низької якості. Дана межа вмісту розчинника забезпечує необхідну в'язкість і вміст нелетких речовин у складі емалі (40-80 з по вискозиметру ВЗ-246 і 65-47% нелетких речовини). Вміст каталізатора забезпечує поєднання оптимальної швидкості тверднення емалі та її життєздатності у межах робочої зміни.

Алкідно-уретанова емаль за даним винаходом здатна тверднути як при кімнатній температурі, так і при мінусових температурах до  $-10^\circ\text{C}$ , що дозволяє в атмосферних умовах здійснювати процес її нанесення на різні поверхні у весняно-літньо-осінній період. Застосування відносно малотоксичних розчинників (уайт-спірит, сольвенту) з високою температурою спалаху зменшує небезпеку роботи з таким матеріалом всередині закритих резервуарів. Покриття емаллю мають відносно низький електричний опір, що дозволяє відводити статичну електрику, що накопичується на внутрішніх стінках резервуарів. Висока еластичність, адгезія, міцність на розрив, міцність при ударі мастило-, бензо-, водостійкого покриття забезпечує надійний захист резервуара від дії різних рідин.

Таким чином, дана алкідно-уретанова емаль, як значно менш токсична та вибухо- та пожежонебезпечна порівняно з відомими при використанні дозволяє одержати покриття, яке має підвищену електропровідність (питомий об'ємний електричний опір покриття не менше  $1 \cdot 10^6$  Ом·м; адгезію - 1 бал; еластичність при згинанні - 1 мм; міцність при ударі - 50 см; стійкість до перепаду температур від  $-40^\circ\text{C}$  до  $+60^\circ\text{C}$ ; стійкість до дії води, бензину, мінеральних мастил, нафти та інших нафтопродуктів. Корисний ефект від впровадження даного винаходу утвориться також від використання дешевих доступних розчинників.

По даному винаходу виготовлені дослідні зразки, які пройшли випробування, що підтвердили одержання очікуваного позитивного ефекту.

Алкідно-уретанова емаль за даним винаходом може знайти широке застосування для покриття

внутрішніх поверхонь резервуарів з нафтопродуктами, внутрішніх поверхонь нафтопроводів тощо. Вона рекомендується також до використання в електронній промисловості для відведення стати-

чної електрики, для протипилового захисту електричних установок і приладів, а також для захисту від вологи та інших рідких середовищ.

Склад алкідно-уретанових емалей

Таблиця 1

Компоненти	Зміст компонентів, мас.%, по прикладах							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Модифікований олією (або її жирними кислотами) складний олігоєфір	8,0	10,0	15,0	5,0	10,0	10,0	8,0	10,0
Преполімер з кінцевими ізоціанатними групами на основі складного олігоєфіру, модифікованого олією (або її жирними кислотами), і толуїлендіізоціанату	25,0	39,0	44,5	35,0	45,0	40,0	32,0	40,0
Вуглець технічний (сажа)	10,0	15,0	5,0	5,0	9,8	12,0	8,0	12,5
Суміш уайт-спіриту з ароматичними вуглеводнями	55,0	35,0	35,0	54,9	35,0	37,5	51,2	37,1
Каталізатор	2,0	1,0	0,5	0,1	0,2	0,5	0,8	0,4
Разом:	100	100	100	100	100	100	100	100

Властивості покриттів алкідно-уретанових емалей

Таблиця 2

Показники		Склад по прикладах таблиці 1							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Тривалість тверднення до ступеня 3, години, при температурі:	+20°C	16	16	16	16	16	16	16	16
	10°C	24	24	24	24	24	24	24	24
Відносна твердість по маятниковому прибору МА-3 ум. од.		0,28	0,26	0,20	0,38	0,34	0,30	0,29	0,28
Адгезія за методом ґратчастих надрізів, бали		1	1	1	1	1	1	1	1
Еластичність при згинанні по ШГ-1, мм		1	1	1	1	1	1	1	1
Міцність при ударі по У-1, см		50	50	50	50	50	50	50	50
Питомий об'ємний електричний опір, Ом·м		$3,1 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^6$	$8,3 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^4$
Стійкість до статичної дії рідини не менш, доби:									
дистильованої води при 20°C		300	300	300	300	300	300	300	300
бензину при 20°C		300	300	300	300	300	300	300	300
мінерального мастила при 20°C		300	300	300	300	300	300	300	300
мазуту при 90°C		100	100	100	100	100	100	100	100
толуолу при 20°C		2,0	300	1,0	300	300	300	300	300

Примітка: 1. При статичної дії рідин за вказаний в таблиці час покриття залишилися без змін.

2. Товщина одержаних покриттів була в межах 60-100 мкм.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60x84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22