



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42221 (13) A

(51) 7 C09D17 1/02, C09D175/00,
C09D163/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЕМАЛЬ

(21) 2000116690

(22) 27 11 2000

(24) 15 10 2001

(33) UA

(46) 15 10 2001, Бюл. № 9, 2001 р.

(72) Волосюк Володимир Миронович

(73) Волосюк Володимир Миронович, UA, Каратеєв Арнольд Михайлович, UA, Пантелєєва Лариса Володимирівна, UA, Орманджан Серпій Георгійович, UA, Парненко Валентин Миколайович, UA, Василюк Володимир Михайлович, UA, Васьківський Володимир Павлович, UA, Черватюк Володимир Арсенович, UA

(57) Емаль, що включає гідроксилвмісний компонент, поліізоціанатний отверджувач, пігменти, розчинник і каталізатор, яка відрізняється тим, що як гідроксилвмісний компонент вона містить епоксифір на основі епоксидної смоли, модифікованої ненасиченими жирними кислотами олій або талового масла, як поліізоціанатний отверджувач — преполімер з кінцевими ізоціанатними групами на основі складного олігоєфіру, модифікованого олі-

єю (або ненасиченими жирними кислотами) та діізоціанату, як розчинник — ароматичні вуглеводні або їх суміш з уайт-спіритом в співвідношенні від 4:1 до 2:1, а також додатково містить інгібітор корозії при таких співвідношеннях компонентів, мас. %

епоксифір на основі епоксидної смоли, модифікованої ненасиченими жирними кислотами олій або талового масла	6-13
преполімер з кінцевими ізоціанатними групами на основі складного олігоєфіру, модифікованого олією (або ненасиченими жирними кислотами) та діізоціанату	24-39
пігменти	5-13
інгібітор корозії	1-5
ароматичні вуглеводні або їх суміш з уайт-спіритом	36-60
каталізатор	0,1-1,0

Винахід відноситься до полімерних лакофарбових матеріалів, а саме до хімічно — водостійких та антистатичних емалей, які призначаються для покриття металевих та залізобетонних поверхонь з метою захисту від дії агресивного середовища в нафтопереробній, нафтодобувній, хімічній промисловості та інших галузях народного господарства, наприклад, для захисту внутрішніх поверхонь нафторезервуарів із наданням покриттю додатково антистатичних властивостей, для захисту вантажних залізничних вагонів та інше.

Відома лакова композиція для захисту металевих тар, яка містить епоксидну смолу 33,15-36,45 %, бутанолізовану фенолформальдегідну смолу 8,28-10,10 %, ортофосфорну кислоту 0,12-0,32 %, олігоуретантриізоціанат або олігодіенуретанізоціанат 1,35-3,0 %, дилауринатдібутилолово 0,02-0,03 %, поліорганосилоксанову смолу 0,84-1,00 %, органічний розчинник — інше. Розчинник являє собою суміш спирту 25 %, ізопропилового спирту 15 %, гасу — 60 % (див. наприклад, ас СРСР № 502924, МПК 5 C09D3/58, C08G45/12, заявл. 01.06.1973 р., опубл. 15.02.1976 р., Бюл. № 8). Така лакова композиція дозволяє

одержати покриття, яке має високу еластичність, адгезію та стійкість до дії органічних розчинників.

Загальними ознаками відомої та даної емалей є наявність в їх складі епоксидної смоли, поліізоціанатного отверджувача, розчинника та каталізатора.

Недоліком відомої емалі є необхідність отвердіння покриття при 190-210°C, що не дозволяє використовувати її для фарбування великогабаритних виробів, де неможливо застосовувати гарячу сушку покриття. Крім того, у відомій композиції відсутні характеристики її протикорозійних властивостей.

Найбільш близькою по технічній суті до пропонованої є відома поліуретанова емаль, що включає поліізоціанат — поліадерний продукт полімеризації дифенілметандіізоціанату 24,6-29,7 %, аліфатичну діепоксидну смолу 11,0-13,3 %, простий трифункціональний полієфір поліоксипропілентріол, пігмент (вуглецеву сажу) 5,6-16,8 % та органічний розчинник (див. наприклад, ас СРСР № 1728275 МПК 5 C09D171/02 // C09D171/02, 167 00), заявл. 05.02.1990 р., опубл. 23.04.1992 р., Бюл. № 15). Вказана емаль відноситься до анти-

(19) UA (11) 42221 (13) A

статичних захисних поліуретанових емалей, що мають знижений питомий об'ємний електричний опір і високу стійкість до статичної дії дистильованої, морської води, бензину та нафтопродуктів

Загальними ознаками відомої та даної емалей є наявність гідроксилвмісного компонента, поліізоціанатного отверджувача, пігментів, розчинника і каталізатора

До недоліків відомої поліуретанової емалі по прототипу потрібно віднести необхідність її отвердження при температурі 100°C, що утруднює її застосування для фарбування поверхонь, наприклад, резервуарів для зберігання нафтопродуктів, а також необхідність застосування розчинників неуглеводного складу, які є більш токсичними і дорогими, вибухо- та пожежонебезпечними. Крім того, така емаль не здатна тверднути при низьких температурах, що не дозволяє наносити покриття в атмосферних умовах у весняно-осінній період. Наявність у складі такої емалі гідроксилвмісного поліефіру з великою кількістю відносно полярних простих ефірних 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 емалі, в якій, за рахунок якісного та кількісного вмісту компонентів емалі, забезпечується досягнення розчинності емалі у углеводневих розчинниках - ароматичних углеводнях або їх суміші з уайт-спіритом і здатності тверднути при природному сушінні в широкому інтервалі температур від -10°C до +35°C і вище, яка має високу життєздатність, що розширює строки і умови фарбування, а також досягається підвищення фізико-механічних та захисних властивостей покриттів, у тому числі низький питомий об'ємний електричний опір (при використанні сажі як пігменту), що призводить до стійкості покриття, його еластичності і адгезії до поверхні, яка експлуатується в широкому інтервалі температур (від -40°C до +75°C), зменшення вибухо-, пожежонебезпечності емалі як при її виробництві, так і при фарбувальних роботах, і зниження забруднення атмосфери за рахунок зменшення леткості речовин та їх токсичності.

Поставлена задача досягається тим, що в емалі, що включає гідроксилвмісний компонент, поліізоціанатний отверджувач, пігменти, розчинник та каталізатор, згідно з винаходом, як гідроксилвмісний компонент вона містить епоксифір на основі епоксидної смоли, модифікованої ненасиченими жирними кислотами олій або талового масла, як поліізоціанатний отверджувач - преолімер з кінцевими ізоціанатними групами на основі складного олігоефіру, модифікованого олією (або ненасиченими жирними кислотами) та діізоціанату, як розчинник - ароматичні углеводні або їх суміш з уайт-спіритом у співвідношенні від 4:1 до 2:1, а також додатково містить інгібітор корозії при таких співвідношеннях компонентів, мас. %

епоксифір на основі епоксидної смоли, модифікованої ненасиченими жирними кислотами олій або талового масла	6-13,
преолімер з кінцевими ізоціанат-	24-39,

ними групами на основі складного олігоефіру, модифікованого олією (або ненасиченими жирними кислотами) та діізоціанату

пігменти	5-13,
інгібітор корозії	1-5,
ароматичні углеводні або їх суміш з уайт-спіритом	36-60,
каталізатор	0,1-1,0

Внаслідок використання винаходу, забезпечується одержання технічного результату, який полягає в досягненні розчинності емалі у углеводневих розчинниках - ароматичних углеводнях або їх суміші з уайт-спіритом і здатності тверднути при природному сушінні в широкому інтервалі температур від -10°C до +35°C і вище, яка має високу життєздатність та утворює покриття з високими фізико-механічними та захисними властивостями, у тому числі низьким питомим об'ємним електричним опором (при використанні сажі як пігменту).

Між суттєвими ознаками винаходу, та технічним результатом, що досягається, існує наступний причинно-слідчий зв'язок.

Використання у складі емалі епоксифіру, модифікованого жирними кислотами, як гідроксилвмісного компонента, дозволяє підвищити адгезію та захисні властивості покриття (стійкість до води та розчину солей, лугів та кислот), надає йому властивість розчинятися у розчинниках углеводневого типу та необмежено суміщатися з ізоціанатвмісним преолімером. В епоксифірі полегшується диспергування пігментів, що входять до складу емалі, і надають їй захисні властивості та низький питомий об'ємний електричний опір при використанні сажі як пігменту.

Присутність у складі емалі ізоціанатного отверджувача на основі модифікованого рослинною олією або жирними кислотами олігоефіру та діізоціанату дозволяє розчинятися йому у углеводневих розчинниках, необмежене суміщатися з суспензією пігментів у епоксифірі, та отверджувати останній в присутності каталізаторів уретанотворення з одержанням високоякісного захисного покриття, яке стійке до широкого спектра органічних розчинників (нафти, бензину, дизельного палива, ароматичних розчинників, складних ефірів типу бутіл-ацетату), води, розчину солей, лугів, кислот (у тому числі, сірчаної) та інш. Таким чином, досягається в двопакувальній системі емалі розчинність її алкідної та уретанових частин у углеводневих розчинниках - ароматичних углеводнях або їх суміші з уайт-спіритом, і здатність емалі тверднути при природному сушінні в широкому інтервалі температур від -10°C до +35°C і вище.

Наявність у складі емалі 5-10 % пігменту підвищує бар'єрний ефект, що надає покриттю необхідні захисні властивості, у тому числі, при використанні сажі як пігменту, підвищується електропровідність покриття, що сприяє відведенню статичної електрики, яке може накопичуватися на внутрішніх поверхнях резервуарів.

Заявлену емаль одержують відомим способом, змішуючи та диспергуючи компоненти на типовому обладнанні, що застосовується у лакофарбовому виробництві.

Приклад одержання емалі. Пропонована емаль є двопакувальною системою і складається

із основи суспензії пігментів (наповнювачів), інгібітору корозії та розчину каталізатора уретанотворення в епоксифірі. Іншою складовою частиною емалі є поліізоціанатний отверджувач - преполімер з кінцевими ізоціанатними групами на основі складного олігоефіру, модифікованого олією (або ненасиченими жирними кислотами) та діізоціанату (наприклад, толуїлєндіізоціанату, гексаметилєндіізоціанату, ізофлорондіізоціанату та інш.) у вигляді 60-70 % розчину в розчинниках ароматичного типу (наприклад, толуола, сольвенту, ксилола) або їх суміші з уайт-спиритом у співвідношенні від 4:1 до 2:1. Перед застосуванням обидві складові частини змішуються, доводяться до робочої в'язкості та наносяться на поверхню, що підлягає фарбуванню за допомогою пензля, валика, повітряним або безповітряним розпиленням. Як пігменти використовують хімічно стійкі пігменти або їх суміші, а саме діоксид титану, оксид хрому, оксид заліза, органічні пігменти групи фталоціанінових або азопігментів, а для антистатичних покриттів - технічний вуглець (сажу). Або як пігменти використовують наповнювачі тальк, барит, а як антикорозійний пігмент - хромат цинку, кальцію, фосфати цинку, хрому та інші. Каталізаторами уретанотворення використовуються октоат або дибутилділаурат олова, сикативи на основі свинцю, марганцю, кобальту або їх суміші, а також третинні аміни в залежності від типу діізоціанату, що використовувався при синтезі поліізоціанатного отверджувача - преполімеру.

Приклади складу емалі, що заявляється, приведені в табл. 1

Епоксифір готується відомим способом. Епоксидна смола нагрівається з жирними кислотами олій або талового масла у співвідношенні на 1 г-мол епоксидного олігомеру - 1,5-2 г-мол жирної кислоти, суміш нагрівається при температурі 150-220°C до кислотного числа не вище 4 мг КОН/г (див., наприклад М.Ф. Сорокін, К.А. Лялюшко. Практикум по хімії і технології плєнкообразующих веществ. Учебник Хімія - М., 1971 - С. 72).

Ізоціанатний преполімер готується відомим способом (див. патент України № 20437А на винахід, заявл. 02.06.1997 р., опубл. 27.02.1998 р., Бюл. № 1) змішування розчину гідроксилвмісного поліефіру з діізоціанатом, при цьому на 1 гідроксильну групу молекули поліефіру додається 1 г-мол діізоціанату. Суміш видержується спочатку при температурі 25-45°C протягом 4-8 годин до приєднання основної маси діізоціанату до поліефіру, а потім нагрівається до 90-100°C для остаточного приєднання залишку вільного діізоціанату до поліефіру та розпаду карбамінової кислоти або її ангідриду - продукту приєднання води або карбонових кислот до ізоціанатних груп. Продукт розводиться розчинником до необхідної в'язкості та вмісту нелетких речовин, і охолоджується до кімнатної температури.

Гідроксилвмісний поліефір готується у дві стадії. На першій стадії проводиться алкохолізу рослинної олії сумішшю трьох або чотирьохатомного спирту з гліколем (етилєн, пропілєн, неопентіл або діетилєнглїколями), закінчення алкохолізу контролюється по досягненні розчинності проби в етиловому спирті-ректифікаті у співвідношенні 1:10.

На другій стадії до реакційної маси при температурі 180-200°C додається дікарбонові кислоти, ангідриди або їх суміш, реакційна маса нагрівається при температурі 180-200°C до досягнення кислотного числа 2-4 КОН/г. Як дікарбонові кислоти використовуються адипінова, себацінова кислота або їх суміш з фталєвим ангідридом, а також відходи виробництва адипінової кислоти, до складу яких, крім адипінової кислоти, входять янтарна, малінова, глутарова та інші кислоти.

Суспензія пігментів (наповнювачів) та інгібітора корозії в розчині епоксифіру готується диспергуванням у бісерному або кульовому млині до ступеню дисперсності 40 мкм по "клїну". Співвідношення пігмент/основа епоксифіру/інгібітор корозії/розчинник знаходяться у співвідношенні від 1:1,0:5:2,5 до 1:1,5:1:3 в залежності від конкретної рецептури. У готову суспензію пігментів в епоксифірі вводять каталізатор уретанотворення - третинні аміни, сполуки олова, цинку, свинцю, кобальту, марганцю або їх суміші. Кількість каталізатора, в залежності від типу, становить від 0,1 до 1 % по відношенню до готової емалі.

Одержану емаль наносять на заздалегідь підготовлену металеву або залізобетонну поверхню за допомогою пензля, валика, повітряним та безповітряним розпиленням. Товщина та кількість шарів покриття залежить від технічних вимог та умов експлуатації даного об'єкту. Ствердження (висихання) емалі відбувається протягом 16-24 години в природних умовах. Покриття здатне стверджуватися при товщині від 40 до 500 мкм протягом вказаного вище часу в залежності від температури навколишнього середовища.

Характеристика покриття - плівка відповідного кольору, глянцева або напівглянцева з високою адгезією, міцністю при ударі, еластичністю при згинанні, стійкістю до дії нафти та розчинників, водного розчину солей, лугів та кислот. В табл. 2 наведені властивості покриттів на основі емалі, що пропонується. Як видно з таблиці, зразки покриттів емалі, що заявляється, переважають прототип по більшості показників.

Переваги пропонованого складу емалі реалізуються тільки при заявлених співвідношеннях компонентів. В протилежному випадку погіршуються технічні властивості емалі та покриттів на її основі. Так, наприклад, збільшення кількості епоксифіру приводить до збільшення кількості гідроксильних груп, що містяться в ньому, по відношенню до ізоціанатних груп преполімеру, внаслідок чого зменшується частота зшивки епоксифіру ізоціанатним преполімером, що спричиняє погіршення водостійкості покриття та його стійкості до дії вуглеводневих розчинників, в першу чергу, розчинників ароматичного типу. Навпаки, зменшення кількості епоксифіру, при незмінній кількості пігменту (наприклад, сажі) в емалі, приводить до погіршення диспергування пігментів (сажі) в епоксифірі та стабільності суспензії сажі та інгібітору корозії при зберіганні. Якщо разом із зменшенням вмісту епоксифіру зменшується і кількість пігментів (сажі) (зберігається раніше існуюче співвідношення епоксифіру і сажі), то це приводить до збільшення питомого об'ємного електричного опору та погіршення антистатичних властивостей покриття. Аналогічні наслідки мають місце при зміні вмісту в емалі

ізоціанатного преполімеру. Зменшення вмісту ізоціанатного преполімеру приводить до неповного ствердження епоксифіру та погіршення стійкості покриття до дії води та розчинників ароматичного типу, а збільшення його вмісту - до зменшення кількості пігменту (наприклад, сажі) і погіршення адгезії. Збільшення вмісту каталізаторів уретаноутворення приводить до зниження життєздатності композиції та різкому погіршенню адгезії, а зменшення вмісту - до сповільнення висихання та погіршення стійкості до дії води та нафтопродуктів внаслідок неповного проходження реакцій півкоутворення. Дана межа вмісту розчинника забезпечує потрібну в'язкість та вміст нелетких речовин в емалі, що дозволяє наносити її на поверхню методом повітряного та безповітряного розпилення, пензлем або валиком без додаткового розведення розчинником.

Пропонована емаль здатна отверджуватись як при кімнатній температурі, так і при низьких температурах (до -10°C), що дозволяє збільшити строки проведення фарбувальних робіт у природних умовах. Використання відносно малолетючих розчинників (сольвенту, ксилолу, або їх суміші з уайт-спіритом) зменшує небезпечність фарбувальних робіт всередині резервуарів. Покриття Емаллю, що містить сажу, має відносно низький питомий об'ємний електричний опір, що дозволяє відводити статичну напругу, яка накопичується на внутрішніх поверхнях резервуарів при перекачуванні нафтопродуктів. Крім того, покриття має високу адгезію, еластичність, міцність при ударі та стійкість до дії нафтопродуктів, розчинників, води, розчинних солей, лугів та кислот.

Таблиця 1

Склад емалі

Компоненти	Приклади складу емалі, мас %											
	1	2	3	4	5	6*	7*	8*	9*	10	11*	12
Епоксиефір	10,0	15	8,0	13,0	8,0	12,0	10,0	8,5	10,0	10,0	7,5	9,0
Поліуретановий преполімер	35,0	30,0	32,0	32,5	28,0	33,0	37,0	32,0	35,0	35,0	38,5	36,0
Діоксид титану	15,0	16,0	15,0	17,0	10,0	-	-	-	-	10,0	-	12,0
Оксид хрому	5,0	5,0	5,0	7,5	5,0	-	-	-	-	-	-	-
Тальк	5,0	5,0	3,0	-	5,0	-	-	-	-	5,6	-	4,5
Сажа	-	-	-	-	-	13,0	7,0	8,0	10,0	0,4	10,0	0,5
Інгібітор корозії	2,5	2,0	1,0	3,0	5,0	2,0	4,0	5,0	2,5	2,5	2,0	2,8
Каталізатор	0,5	0,2	0,3	0,4	0,2	1,0	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2
Розчинник	27,0	26,8	35,7	26,6	38,2	39,0	41,8	42,0	42,0	36,0	41,5	35,0
Всього	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Примітка *Антистатичні емалі

Таблиця 2

Властивості покриттів емалі

Показники	Властивості покриттів емалі по прикладам з табл 1											
	1	2	3	4	5	6*	7*	8*	9*	10	11*	12
Час висихання до ступеню 3, при температурі 18°-22°С, год	18	24	16	18	18	18	18	18	18	18	16	16
Твердість плівки по МА-3, ум од	0,4	0,3	0,45	0,35	0,4	0,35	0,4	0,37	0,35	0,35	0,45	0,4
Адгезія за методом ґратчас- тих надрізів, бали	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Еластичність при згинанні по ШГ-1, мм	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Міцність плівки при ударі поУ- 1А, см	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Питомий об'ємний електрич- ний опір (R _v), Ом м	-	-	-	-	-	5,2 10 ³	2,5 10 ⁷	3,5 10 ⁵	4,5 10 ⁴	-	9,8 10 ⁷	-
Стійкість до статичної дії рі- дини при 20°±2°С, діб, не ме- нше												
дистильованої води	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
3% розчину хлориду натрію	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
5% розчину хлориду натрію	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
насиченого розчину хлориду натрію	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
10% розчину сірчаної кис- лоти	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
10% розчину гідроксиду на- трію	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
бензину	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
нафти	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
дизельного палива	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Примітка *Антистатичні покриття

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

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60х84 1/8
Обсяг _____ обл.-вид арк. Тираж 50 прим. Зам _____

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