



РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21 035** (13) **С1**

(51) МПК

C08L 61/28 (2006.01)

C08L 67/08 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: а 20131232, 24.10.2013

(43) Дата публикации заявки: 30.06.2015

(46) Дата публикации: 30.04.2017

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске:

ВУ 16002 С1, 2012.

ВУ 10685 С1, 2008.

ЛЕЩИНСКАЯ И.К. и др. Успехи в химии и химической технологии. Том XXII. - 2008, № 5(85). - С. 30-35.

SU 861374, 1981.

SU 863613, 1981.

RU 2043381 С1, 1995.

SU 1502590 А1, 1989.

(71) Заявитель(и):

Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Автор(ы):

Прокопчук Николай Романович,
Крутько Эльвира Тихоновна,
Журавлева Мария Викторовна,
Жарская Тамара Александровна,
Шишканова Людмила Георгиевна (ВУ)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(54) Композиция для получения меламиналкидного полуфабрикатного лака

(57) Реферат:

Композиция для получения меламиналкидного полуфабрикатного лака, включающая кокосовое масло, касторовое масло, глицерин, фталевый ангидрид, смолу К-421-02, ксилол, сольвент, нефрас 150/200 и соду кальцинированную, отличающаяся тем, что дополнительно содержит диангидрид бицикло[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты при следующем соотношении компонентов, мас. %:

кокосовое масло	6,0-7,0
касторовое масло	6,0-7,0
глицерин	8,60-9,23
фталеый ангидрид	16,86-17,55
смола К-421-02	25,0-26,0
ксилол	0,15-0,52
сольвент	17,0-18,0
нефрас 150/200	17,0; 17,32; 18,0
сода кальцинированная	0,01-0,02
диангидрид бицикло[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты	0,01-0,05.

В
У
2
1
0
3
5
С
1

В
У
2
1
0
3
5
С
1



BELARUS PATENT OFFICE

(19) **BY** ⁽¹¹⁾ **21 035** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

C08L 61/28 (2006.01)

C08L 67/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **a 20131232**, 24.10.2013

(43) Application published: 30.06.2015

(46) Publication date: 30.04.2017

(56) References cited:

BY 16002 C1, 2012.

BY 10685 C1, 2008.

ЛЕЩИНСКАЯ И.К. и др. Успехи в химии и химической технологии. Том XXII. - 2008,

№ 5(85). - С. 30-35.

SU 861374, 1981.

SU 863613, 1981.

RU 2043381 C1, 1995.

SU 1502590 A1, 1989.

(71) Applicant(s):

Uchrezhdenie obrazovaniya "Belorussky gosudarstvenny tekhnologichesky universitet" (BY)

(72) Inventor(s):

Prokopchuk Nikolay Romanovich ,

Krutko Elvira Tikhonovna ,

Zhuravleva Mariya Viktorovna ,

Zharskaya Tamara Aleksandrovna ,

Shishkanova Lyudmila Georgievna (BY)

(73) Proprietor(s):

Uchrezhdenie obrazovaniya "Belorussky gosudarstvenny tekhnologichesky universitet" (BY)

(54) **Melamine alkyl semi-finished lacquer**

(57) Abstract:

The invention relates to the field of polymer materials science, in particular, to composite materials based on melamine alkyl semi-finished lacquer. The lacquer can be used in the paint industry to obtain a painting material based on it, the use of which in the engineering, automotive

industry, as well as in other sectors where it is necessary to form protective coatings on metal surfaces to protect them from aggressive external environment will allow to improve the performance properties of coatings, in particular their hardness. This will extend the life of products and machinery.

Описание изобретения

5

Изобретение относится к области лакокрасочных материалов и может быть использовано для получения меламиноалкидных эмалей с набором улучшенных защитно-декоративных свойств на загрунтованных и незагрунтованных металлических поверхностях. Синтезированный лак предлагается использовать в лакокрасочной промышленности для производства меламиналкидных эмалей, которые могут найти применение в автомобиле- и тракторостроении для снижения энергоемкости процесса окраски и улучшения качества лакокрасочного покрытия.

10

Известен и тоннажно производится полуфабрикатный лак ПФ-060 [1]. Он представляет собой продукт взаимодействия ангидрида поликарбоновой кислоты (фталевого ангидрида), пентаэритрита и растительных масел (подсолнечное, льняное, рапсовое, соевое).

15

На основе полуфабрикатного лака ПФ-060 производится лакокрасочный материал ПФ-115 [2]. Он представляет собой суспензию неорганических и органических пигментов в растворе полуфабрикатного алкидного лака в смеси органических растворителей.

20

Указанная композиция обеспечивает получение на металлических и деревянных поверхностях лакокрасочные покрытия с хорошими декоративными свойствами и неплохой адгезией, удобна в нанесении и отверждении, но не обладает достаточной для автомобилестроения долговечностью и атмосферостойкостью. Покрытие теряет свои декоративные свойства в зависимости от условий эксплуатации через 1-2 года.

25

Широко известен полуфабрикатный лак МЛ-0159 [3].

На основе полуфабрикатного лака МЛ-0159 производится лакокрасочный материал МЛ-12 [4]. Лакокрасочный материал МЛ-12 представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в растворах меламиноалкидных (МЛ-0136 [5] и МЛ-0159) и малореакционноспособной высокобутанолизированной меламиноформальдегидной (К-421-02) смоле в органическом растворителе (сольвент). Кислотное число по [3] до 10 мг КОН/г.

30

Указанная композиция в настоящее время используется на многих предприятиях, производящих автомобили, автобусы, сельхозтехнику. Она обеспечивает хорошие защитно-декоративные свойства покрытия и его удовлетворительную долговечность, особенно в условиях умеренного климата. В то же время использование эмали МЛ-12 сопряжено со значительными энергозатратами, поскольку для ее отверждения необходимы температуры 130-135 °С, что в конечном итоге является недостатком указанного лакокрасочного материала.

35

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому эффекту является композиция ингредиентов для получения меламиноалкидного полуфабрикатного лака [6]. Покрытия с использованием данной композиции в составе предлагаемого лакокрасочного материала формируются при более низкой температуре и в течение менее продолжительного времени. Однако твердость покрытия не вполне удовлетворяет требованиям автомобилестроения.

40

Задачей изобретения является улучшение свойств полуфабрикатного лака, а, следовательно, эмали и формируемого покрытия на ее основе.

45

Решение поставленной задачи достигается тем, что композиция для получения меламиналкидного полуфабрикатного лака, включающая кокосовое масло, касторовое масло, глицерин, фталевый ангидрид, смолу К-421-02, ксилол, сольвент, нефрас 150/200 и соду кальцинированную, отличается тем, что дополнительно содержит диангидрида бицикло/2,2,2/-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты при следующем соотношении компонентов, мас. %:

50

кокосовое масло	6,0-7,0
касторовое масло	6,0-7,0
глицерин	8,60-9,23
фталевый ангидрид	16,86-17,55
смола К-421-02	25,0-26,0
ксилол	0,15-0,52
сольвент	17,0-18,0
нефрас 150/200	17,0;17,32;18,0
сода кальцинированная	0,01-0,02
диангидрид бицикло/2,2,2/-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты	0,01-0,05.

65

Предлагаемый полуфабрикатный лак получали переэтерификацией глицерина с кокосовым и касторовым

5 маслами при температуре 248 °С в течение 1,5 ч до растворимости продукта переэтерификации в этиловом
спирте при соотношении 1:10. После чего осуществляли взаимодействие полученного продукта
переэтерификации со смесью фталевого ангидрида и диангидрида бицикло/2,2,2/-окт-7-ен-2,3,5,6-
тетракарбоновой кислоты - (ДБЦОТК). ДБЦОТК синтезировали по методике, описанной в работе [7]. Синтез
10 проводили в инертной среде с использованием тока осушенного азота при температуре 180-190 °С в течение 4,5
ч. После этого осуществляли постановку лака на тип. Вязкость по ВЗ-4 составляла 90-120 с. Затем по
стандартной методике готовили эмаль: диспергированием пигментов в смеси пленкообразователей с
последующим добавлением растворителей с целью получения вязкости по ВЗ-4 в пределах 70-100 с [8].

Полученную композицию выдерживали в течение суток и наносили на стандартные подложки методом
15 пневматического распыления, предварительно разбавив до рабочей вязкости 26 с. Полученное покрытие
отверждали в воздушном термостате при температуре 80 °С в течение 1 ч и 110 °С в течение 20 мин. Толщины
образцов покрытий составляли 20-30 мкм. Составы приведены в таблице.

Составы меламиналкидных пролуфабрикатных лаков с использованием смеси ангидридов кислот

Компонент	Рецептура 1, мас. %	Рецептура 2, мас. %	Рецептура 3, мас. %
20 Кокосовое масло	6,0	6,71	7,0
Касторовое масло	6,0	6,71	7,0
Глицерин	8,6	8,86	9,23
Фталевый ангидрид	16,86	16,89	17,55
25 Диангидрид бицикло/2,2,2/-окт-7- ен-2,3,5,6-тетракарбоно-вой кислоты	0,01	0,02	0,05
Сольвент	18,0	17,32	17,0
Нефрас 150/200	18,0	17,32	17,0
30 Смола К-421-02	26,0	25,89	25,0
Сода кальцинированная	0,01	0,01	0,02
Ксилол	0,52	0,27	0,15

Изобретение поясняется следующими примерами.

35 Пример 1.

Требуемые согласно предлагаемой рецептуре 2 количества масел (касторового 67,1 г, кокосового 67,1 г),
глицерина 88,6 г, фталевого ангидрида 168,9 г, соды кальцинированной 0,1 г, ксилла 2,7 г, смолы К-421-02
258,9 г взвешивали на лабораторных электронных весах AR3130 с точностью до 0,01 г в отдельные емкости.

40 Необходимые количества растворителей (сольвент 173,2 г, нефрас 150/200 173,2 г) - в отдельные герметично
закрывающиеся приемники.

Синтез основы полуфабрикатного лака проводили в две стадии. Первая стадия - переэтерификация
осуществлялась в атмосфере инертного газа (ток азота). Процесс осуществлялся на установке, включающей
45 стеклянную четырехгорлую колбу, снабженную пропеллерной мешалкой, обратным холодильником, контактной
термопарой для контроля температуры, трубкой для подачи азота. В колбу помещали масла, нагревали смесь
до температуры 170 °С. После этого в систему вносили расчетное количество глицерина. По достижении в
реакционной смеси температуры 185 °С в нее вводили кальцинированную соду - в качестве катализатора
50 процесса. Содержимое реакционного сосуда (четырегорлая стеклянная колба) нагревали до 248 °С и при этой
температуре выдерживали реакционную смесь в течение 1,5 ч. Окончанием процесса переэтерификации
считали момент полного растворения пробы, взятой из реакционной смеси, в этиловом спирте при соотношении
соответственно 1:10. После окончания процесса переэтерификации систему охлаждали до 165 °С. После чего
приступали ко второй стадии.

55 Вторая стадия заключалась в проведении реакций поликонденсации. Процесс также осуществляли в
инертной среде, создаваемой током инертного газа (азота). Установка поликонденсации представляла собой
стеклянную четырехгорлую колбу, снабженную пропеллерной мешалкой, прямым холодильником, соединенным
с ловушкой Дина-Старка для улавливания образовавшейся в процессе поликонденсации воды (побочный
60 низкомолекулярный продукт), контактным термометром для регулирования и контроля температуры процесса,
трубкой для ввода азота. При температуре 165 °С в реакционную систему, содержащую продукты
взаимодействия реагентов на первой стадии, вводили ксилол, после этого небольшими порциями добавляли
фталевый ангидрид в количестве 15 г. Затем содержимое реактора нагревали до 180-190 °С и продолжали
65 перемешивание реакционной смеси в течение 2 ч. По истечении этого времени в реакционную смесь медленно
небольшими порциями вводили оставшееся количество фталевого ангидрида и 0,2 г диангидрида бицикло/2,2,2/-

5 окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты и продолжали процесс еще в течение 2,5 ч. Контроль за ходом процесса осуществляли путем измерения кислотного числа в реакционной среде. Процесс прекращали по достижении кислотного числа во взятой из реактора пробе реакционной смеси -34,8 мг КОН/г.

10 Постановку лака на "тип" осуществляли при 20 °С, в стеклянной емкости объемом 1 л, оборудованной мешалкой, при добавлении необходимого по рецептуре количества смолы Л-421-02, растворителей (сольвент: нефрас 150/200 в соотношении 1:1) до вязкости 105 с по вискозиметру ВЗ-246. Кислотное число полученного лака составляло 17,8 мг КОН/г.

Эмаль МЛ-12 готовили по стандартной рецептуре [4] с использованием полученного нового полуфабрикатного лака.

15 Диспергирование пигмента осуществляли в лабораторной бисерной мельнице в течение 120 мин при температуре 40 °С. При этом степень перегара (максимальный размер агрегатов по гриндометру [9]) была достигнута 10 мкм. Добавляли требуемое количество растворителя (сольвента) - 150 г, после чего содержимое сосуда перемешивали еще в течение 10 мин. Условная вязкость полученного композиционного пленкообразующего материала по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре 20 °С
20 составляла 90 с.

Готовую эмаль переливали в тару для хранения (герметично закрывающуюся чистую бутыл).

35 Из готовой эмали (после требуемой выдержки в таре не менее суток и доведения до необходимой вязкости 26 с (по ВЗ-24 с диаметром сопла 4 мм при температуре 20 °С) путем добавления смеси растворителей этилцеллозольв/сольвент (1:1) формировали покрытия на стандартных металлических подложках [10] и стеклянных пластинках специального назначения [11] методом пневматического распыления. Сушили полученные покрытия до степени высыхания 3 при температуре 110 °С в течение 20 мин.

30 Определение свойств полученных покрытий проводили по соответствующим ГОСТ [12-16] после выдержки при комнатной температуре в течение 24 ч.

Полученные результаты:

	время отверждения покрытия при 110 °С до степени 3, мин	15
	толщина покрытия, мкм	25
35	степень перетира, мкм	10
	вязкость условная, с	80
	твёрдость покрытий по маятнику, отн. ед.	0,32
	ударная прочность, см	45
	адгезия, балл	1.
40	Свойства покрытия на основе стандартной эмали МЛ-12:	
	время отверждения покрытия при 130 °С до степени 3, мин	20
	толщина покрытия, мкм	25
45	степень перетира, мкм	10
	вязкость условная, с	80
	твёрдость покрытий по маятнику, отн. ед.	0,21
	ударная прочность, см	45
50	адгезия, балл	1.
	Свойства покрытия на основе эмали прототипа:	
	время отверждения покрытия при 110 °С до степени 3, мин	20
55	толщина покрытия, мкм	25
	степень перетира, мкм	10
	вязкость условная, с	80
	твёрдость покрытий по маятнику, отн. ед.	0,28
60	ударная прочность, см	45
	адгезия, балл	1.

Остальные примеры выполняются аналогично примеру 1.

65 Таким образом, покрытия на основе предлагаемого лакокрасочного материала обладают по сравнению с прототипом и по сравнению с промышленно-производимой эмалью МЛ-12 большей твердостью, что в

5 значительной мере повышает их устойчивость к таким факторам эксплуатации автомобильной и сельскохозяйственной техники, как царапание и истирание. Кроме того, новый материал способен отверждаться при менее продолжительном времени нагревания, что приводит к экономии энергоресурсов. Основными потребителями нового лакокрасочного материала могут быть машиностроительные предприятия, производящие автотракторную и сельскохозяйственную технику.

10 Источники информации:

1. ТУ 6-10-612.
2. ГОСТ 6465.
3. ТУ 6-10-1718.
4. ГОСТ 9754.
- 15 5. ТУ 6-10-1392.
6. ВУ 16002, 2012.
7. ВУ 10685, 2008.
8. ГОСТ 8420.
- 20 9. ГОСТ 6589.
10. ГОСТ 16523.
11. ГОСТ 683.
12. ГОСТ 19007.
- 25 13. ГОСТ 9302.
14. ГОСТ 5233.
15. ГОСТ 4765.
16. ГОСТ 15140.

30

Формула изобретения

35 Композиция для получения меламиноалкидного полуфабрикатного лака, включающая кокосовое масло, касторовое масло, глицерин, фталевый ангидрид, смолу К-421-02, ксилол, сольвент, нефрас 150/200 и соду кальцинированную, **отличающаяся** тем, что дополнительно содержит диангидрид бицикло[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты при следующем соотношении компонентов, мас. %:

40	кокосовое масло	6,0-7,0
	касторовое масло	6,0-7,0
	глицерин	8,60-9,23
	фталевый ангидрид	16,86-17,55
	смола К-421-02	25,0-26,0
45	ксилол	0,15-0,52
	сольвент	17,0-18,0
	нефрас 150/200	17,0; 17,32; 18,0
	сода кальцинированная	0,01-0,02
50	диангидрид бицикло[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты	0,01-0,05.

55

60

65