



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2001 00300**

(22) Data de depozit: **15.03.2001**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.08.2012** BOPI nr. 8/2012

(41) Data publicării cererii:
30.05.2003 BOPI nr. 5/2003

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CERCETĂRI PENTRU
PROTECȚII ANTICOROZIVE, LACURI ȘI
VOPSELE - ICEPALV S.A.,**
BD. THEODOR PALLADY NR. 49A,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **PICA ALEXANDRA, STR. AVRIG NR.63,**
BL.E2, SC.5, ET.1, AP.140, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;

• **GÂRDU RĂDIȚA, STR. ISTRIEI NR.22,**
BL.3D, SC.4, AP.54, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **EPURE CRISTIANA, STR. PANSELELOR**
NR.1, BL.150, SC.1, ET.5, AP.36,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 101286

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI RĂȘINI ALCHIDO-ACRILICE DILUABILĂ CU APĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei rășini alchido-acrilice diluabilă cu apă, utilizată pentru lacuri, vopsele și cerneluri. Procedeu conform invenției este realizat prin copolimerizare de uleiuri vegetale esterificate cu monomeri acrilici, în două faze. Într-o primă fază are loc alcooliza unui amestec constituit din acizi grași aleși dintre acizi grași de soia și de in, cu trimetilolpropan, neopentilglicol sau metilpropilenglicol, la o temperatură de 150°C, după care se adaugă acid izoftalic și se ridică temperatura la 240°C, cu menținerea până la obținerea unui indice de aciditate de până la 10 mg/g, când se răcește amestecul până la 150°C, temperatură la care se adaugă anhidridă trimelitică soluție 1:1 în metilpropilenglicol și anhidridă maleică, după care se încălzește masa de reacție până

la 180°C și se menține la această temperatură până la o valoare a indicelui de aciditate de 70 mg KOH/g, se răcește întreg amestecul la 150°C, când se introduce agentul de antrenare, butoxietanol, etoxipentanol sau metilpropilenglicol, peste care, într-o a doua fază, se adaugă, prin picurare, în timp de 2 h, un amestec format din stiren, metacrilat de metil și 3% dierțbutilperoxid, se ridică temperatura la 170°C, cu menținere până la atingerea unui indice de aciditate de 50 mg KOH/g, se răcește tot amestecul la 100°C, când se diluează cu amestec de părți egale din metilpropilenglicol și butanol, se neutralizează cu trietilenamină până la un pH<7 și se diluează cu apă.

Revendicări: 1



RO 123473 B1

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unei rășini alchido-acrilice, diluabilă cu apă, utilizată în industria de lacuri, vopsele și cerneluri, prin copolimerizare de uleiuri vegetale, esterificate cu monomeri acrilici, cu un monomer vinilic sau acrilic, în prezența unui agent de antrenare cât și a unui inițiator de copolimerizare.

Se cunoaște că rășinile alchido-acrilice, diluabile cu apă, în general, se pot obține prin modificarea rășinii alchidice prin copolimerizare cu monomer vinilic sau acrilic.

Din brevetul **RO 101286**, se cunoaște o rășină alchidică grasă, care are un conținut de 60% în ulei, indice de aciditate de 15 mg KOH/g și timp de scurgere prin cupa viscozimetrică ϕ 4 mm, la 20°C, de 40...55 s, obținută printr-un procedeu de alcooliză a uleiurilor. Într-o primă fază, se formează monoesterul acidului gras cu polioliul, în a doua fază având loc poliesterificarea, în care uleiul de soia, acizii grași din ulei de in și trimetilolpanul se încălzesc la 100°C, în atmosferă de gaz inert, până la topirea trimetilolpropanului, se adaugă catalizator de alcooliză, se ridică temperatura la 250...270°C, făcând proba de alcooliză, după care se răcește la 180...200°C, temperatură la care se adaugă anhidrida ftalică, anhidrida maleică și trifenilfosfitul, ridicându-se temperatura la 250...270°C, sub reflux de xilen, la terminarea reacției.

Se mai cunoaște, din brevetul **HU 205377**, un procedeu de obținere a unei rășini vinil acrilice pentru grunduri, care constă din esterificarea mai multor acizi policarboxilici, cu nesaturare mai mare de 50%, cu trigliceride ale unor polialcoolii, la temperatura de 160...260°C, în prezență de 1...30% rășină de conifere, masa de reacție obținută, care conține 30...60% substanțe solide, se diluează într-un solvent. La amestecul realizat, se adaugă 3...80% monomer vinilic, copolimerizarea realizându-se în prezență de inițiator, până la temperatura de fierbere a amestecului.

Dezavantajul acestei tehnologii este că, în cazul modificării oligomerului alchidic cu monomerul vinilic sau acrilic, se obțin creșteri necontrolate ale masei moleculare, ceea ce conduce la o prelucrare mai dificilă a produsului final sau chiar la gelatinizări ale oligomerului alchidic.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a stabili un procedeu cu parametri optimi, pentru realizarea unei rășini alchido-acrilice, în care, prin adăugarea unui agent de antrenare în masa de reacție, să se evite creșterea necontrolată a viscozității amestecului de reacție și formarea de gelatinizări.

Soluția la problema tehnică se regăsește în revendicare, care prezintă succesiunea fazelor de procedeu, rapoartele dintre componentele supuse prelucrării și agentul de antrenare care asigură un transfer termic și o antrenare a amestecului de reacție eficiente.

Procedeu de obținere a unei rășini alchido-acrilice, diluabilă cu apă, conform invenției, utilizat pentru realizare de lacuri, vopsele și cerneluri, prin copolimerizare de uleiuri vegetale esterificate cu monomeri acrilici, în două faze, constă în aceea că, într-o primă fază, are loc alcooliza unui amestec constituit din 4,00...4,30 părți în greutate acizi grași, aleși dintre acizi grași de soia și de in, cu 1,50...2,80 părți în greutate trimetilolpropan, 0,90...1,10 părți în greutate neopentilglicol sau metilpropilenglicol, la o temperatură de 150°C, după care se adaugă 1,40...1,90 părți în greutate acid izoftalic și se ridică temperatura la 240°C, cu menținere până la obținerea unui indice de aciditate de până la 10 mg/g, când se răcește amestecul până la 150°C, temperatură la care se adaugă 0,80...1,00 părți în greutate anhidridă trimelitică, soluție 1 : 1, în metilpropilenglicol și 0,40...0,50 părți în greutate anhidridă maleică, după care se încălzește masa de reacție până la 180°C și se menține la această temperatură până la o valoare a indicelui de aciditate de 70 mg KOH/g, se răcește întreg amestecul la 150°C, când se introduc 3...5% agent de antrenare butoxietanol, etoxipentanol sau metilpropilenglicol, peste care, într-o a doua fază, se adaugă, prin picurare, în

RO 123473 B1

1 timp de 2 h, un amestec format din 0,50...0,80 părți în greutate stiren, 0,40...0,60 părți în
2 greutate metacrilat de metil și 3% diterțbutilperoxid, după care se ridică temperatura la
3 170°C, cu menținere până la atingerea unui indice de aciditate de 50 mg KOH/g, se răcește
4 tot amestecul la 100°C, când se diluează cu 15% amestec de părți egale din
5 metilpropilenglicol și butanol, se neutralizează cu trietilenamină până la un $pH < 7$ și se
6 diluează cu 40..45% apă.

7 Avantajele aplicării prezentei invenții sunt de a scurta timpul de reacție și de a avea
8 un control mai riguros al reacției de copolimerizare a rășinii alchidice cu un monomer acrilic
9 sau vinilic, pentru a evita creșteri necontrolate ale viscozității amestecului de reacție.

10 Copolimerizarea uleiurilor vegetale cu monomeri acrilici conduce la produse cu
11 caracteristici pelculogene "îmbunătățite", deosebindu-se de rășinile alchidice, prin: viteză
12 mare de uscare, duritate crescută a peliculei, stabilitate mai ridicată la agenți chimici, culori
13 mai deschise.

14 Rășina alchidică are în componență materii prime specifice produselor diluabile cu
15 apă, cum ar fi acidul izoftalic, sau compuși trifuncționali ca anhidridă trimelitică. Introducerea
16 anhidridei trimelitice conduce la structuri tridimensionale, conferind o duritate mărită peliculei,
17 iar pe de altă parte, introduce funcționalitatea necesară pentru dispersarea polimerului în
18 apă, în urma reacției de neutralizare cu o amină adecvată. Dezavantajul modificării cu
19 anhidridă trimelitică este acela că aceasta conduce la creșteri necontrolate ale viscozității
20 amestecului de reacție.

21 De asemenea, prezenta invenție propune introducerea anhidridei trimelitice în masa
22 de reacție, sub forma unei soluții 1:1, dizolvată în metilpropilenglicol.

23 Procedul conform prezentei invenții prevede că în faza de copolimerizare a rășinii
24 alchidice cu monomeri acrilici, să se introducă un agent de antrenare de tipul: butoxietanol,
25 etoxietanol, metilpropilenglicol, ceea ce conduce la un transfer termic eficient, o scurtare a
26 duratei de reacție, o reducere a consumului de energie, cât și înlăturarea riscului de
27 gelatinizare a masei de reacție.

În continuare, se dau patru exemple de realizare a invenției.

28 **Exemplul 1.** Într-o instalație constând din reactor, condensator ascendent, sistem de
29 agitare, încălzire-răcire, aparatură de măsură și control, se încarcă 450 kg acizi grași de în.
30 Se omogenizează și se încălzesc la 60°C, când se încarcă 170 kg de trimetilol propan și
31 90 kg neopentilglicol. Se ridică temperatura la 150°C, când se încarcă 140 kg de acid
32 izoftalic și se menține la o temperatură de 240°C până la obținerea unui indice de aciditate
33 mai mic de 10 mg KOH/g. Se răcește la 150°C, când se introduc 90 kg anhidridă trimelitică,
34 soluție 1:1, în metilpropilenglicol și 50 kg anhidridă maleică. Se încălzește la 180°C și se
35 menține la această temperatură până la o valoare a indicelui de aciditate de 70 mg KOH/g.
36 Se răcește la 150°C, când se introduce agentul de antrenare metilpropilenglicol de 5%. Se
37 introduce, prin picurare în 2 h, amestecul format din 60 kg stiren, 50 kg metacrilat de metil
38 și diterțbutilperoxid 3%. Se ridică temperatura la 170°C și se menține la această temperatură
39 până la un indice de aciditate de 50 mgKOH/g. Se răcește la 100°C, când se diluează cu
40 15% metilpropilenglicol și butanol, și se neutralizează cu trietilamină până la un $pH < 7$. Se
41 diluează cu apă până la 40...45%.

42 **Exemplul 2.** Într-o instalație constând din: reactor, condensator ascendent, sistem
43 de agitare, încălzire răcire, aparatură de măsură și control, se încarcă 430 kg acizi grași de
44 în. Se omogenizează și se încălzește la 60°C, când se încarcă 280 kg de trimetilol propan.
45 Se ridică temperatura la 150°C, când se încarcă 150 kg de acid izoftalic și se menține la o
46 temperatură de 240°C, până la obținerea unui indice de aciditate mai mic de 10 mg KOH/g.
47 Se răcește la 150°C, când se introduc 80 kg anhidridă trimelitică, soluție 1:1, în
48 metilpropilenglicol și 40 kg anhidridă maleică. Se încălzește la 180°C și se menține la
49 această temperatură până la o valoare a indicelui de aciditate de 70 mgKOH/g. Se răcește

RO 123473 B1

la 150°C, când se introduce agentul de antrenare metilpropilenglicol 3...5%. Se introduce, prin picurare în 2 h, amestecul format din 80 kg stiren, 40 kg metacrilat de metil și dierțbutilperoxid 3%. Se ridică temperatura la 170°C și se menține la această temperatură până la un indice de aciditate de 50 mg KOH/g. Se răcește la 100°C, când se diluează cu 15% metilpropilenglicol și butanol, și se neutralizează cu trietilamină până la un pH<7. Se diluează cu apă până la 40...45%.

Exemplul 3. Într-o instalație constând din: reactor, condensator ascendent, sistem de agitare, încălzire-răcire, aparatură de măsură și control, se încarcă 425 kg acizi grași de soia. Se omogenizează și se încălzește la 60°C, când se încarcă 140 kg de trimetilol propan și 90 kg neopentilglicol. Se ridică temperatura la 150°C, când se încarcă 170 kg de acid izoftalic și se menține la o temperatură de 240°C, până la obținerea unui indice de aciditate mai mic de 10 mg KOH/g. Se răcește la 150°C, când se introduc 90 kg anhidridă trimelitică, soluție 1:1, în metilpropilenglicol și 50 kg anhidridă maleică. Se încălzește la 180°C și se menține la această temperatură până la o valoare a indicelui de aciditate de 70 mg KOH/g. Se răcește la 150°C, când se introduce agentul de antrenare metilpropilenglicol de 5%. Se introduce, prin picurare în 2 h, amestecul format din 60 kg stiren, 75 kg metacrilat de metil și dierțbutilperoxid 3%. Se ridică temperatura la 170°C și se menține la această temperatură până la un indice de aciditate de 50 mgKOH/g. Se răcește la 100°C, când se diluează cu 15% metilpropilenglicol și butanol, și se neutralizează cu trietilamină până la un pH<7. Se diluează cu apă până la 40...45%.

Exemplul 4. Într-o instalație constând din: reactor, condensator ascendent, sistem de agitare, încălzire-răcire, aparatură de măsură și control, se încarcă 400 kg ulei de soia. Se omogenizează și se încălzește la 60°C, când se încarcă 150 kg de trimetilol propan și 110 kg neopentilglicol. Se ridică temperatura la 150°C, când se încarcă 190 kg de acid izoftalic și se menține la o temperatură de 240°C până la obținerea unui indice de aciditate mai mic de 10 mg KOH/g. Se răcește la 150°C, când se introduc 100 kg anhidridă trimelitică, soluție 1:1, în metilpropilenglicol și 40 kg anhidridă maleică. Se încălzește la 180°C și se menține la această temperatură până la o valoare a indicelui de aciditate de 70 mg KOH/g. Se răcește la 150°C, când se introduce agentul de antrenare metilpropilenglicol de 3%. Se introduce, prin picurare în 2 h, amestecul format din 50 kg stiren, 60 kg metacrilat de metil și dierțbutilperoxid 3%. Se ridică temperatura la 170°C și se menține la această temperatură până la un indice de aciditate de 50 mg KOH/g. Se răcește la 100°C, când se diluează cu 15% metilpropilenglicol și butanol, și se neutralizează cu trietilamină până la un pH<7. Se diluează cu apă până la 40...45%.

Procedeu de obținere a unei rășini alchido-acrilice, diluabilă cu apă, pentru lacuri, vopsele și cerneluri, realizat prin copolimerizare de uleiuri vegetale, esterificate cu monomeri acrilici, în două faze, caracterizat prin aceea că , într-o primă fază, are loc alcooliza unui amestec constituit din 4,00...4,30 părți în greutate acizi grași, aleși dintre acizi grași de soia și de in, cu 1,50...2,80 părți în greutate trimetilolpropan, 0,90...1,10 părți în greutate neopentilglicol sau metilpropilenglicol, la o temperatură de 150°C, după care se adaugă 1,40...1,90 părți în greutate acid izoftalic și se ridică temperatura la 240°C, cu menținere până la obținerea unui indice de aciditate de până la 10 mg/g, când se răcește amestecul până la 150°C, temperatură la care se adaugă 0,80...1,00 părți în greutate anhidridă trimelitică, soluție 1 : 1, în metilpropilenglicol și 0,40...0,50 părți în greutate anhidridă maleică, după care se încălzește masa de reacție până la 180°C și se menține la această temperatură până la o valoare a indicelui de aciditate de 70 mg KOH/g, se răcește întreg amestecul la 150°C, când se introduc 3...5% agent de antrenare butoxietanol, etoxipentanol sau metilpropilenglicol, peste care, într-o a doua fază, se adaugă, prin picurare în timp de 2 h, un amestec format din 0,50...0,80 părți în greutate stiren, 0,40...0,60 părți în greutate metacrilat de metil și 3% diterțbutilperoxid, după care se ridică temperatura la 170°C, cu menținere până la atingerea unui indice de aciditate de 50 mg KOH/g, se răcește tot amestecul la 100°C, când se diluează cu 15% amestec de părți egale din metilpropilenglicol și butanol, se neutralizează cu trietilenamină până la un pH<7 și se diluează cu 40...45% apă.	3
	5
	7
	9
	11
	13
	15
	17
	19
	21

