

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **110341 B1**
(51) Int.Cl.⁶: C 08 G 63/48

(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **146744**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **17.01.91**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.12.95 BOPI nr. 12/95

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 87172; 86737

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Protecții Anticorozive, Lacuri și Vopsele, București, RO

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Pintilie Tamara, Iordache Alexandru, Pletea Aneta, Petre Gheorghe, Lembrău Octavia, Sameș Elena, Iliescu Floarea, RO

(54) Procedeu pentru obținerea unor rășini diluabile cu apa

(57) Rezumat: Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unor rășini diluabile cu apa, destinate industriei de lacuri și vopsele. Procedeu constă în condensarea ușoară, la 50 ... 120°C, a unui amestec format din 15 ... 90 părți în greutate, dintr-un aduct de ulei vegetal, având indicele de iod 90 ... 200 mg iod/100 g cu un acid *alfa*, *beta* etilenic nesaturat, parțial esterificat cu o componentă hidroxilică și din 85 ... 10 părți în

greutate, dintr-un produs de condensare, termoreactiv, diluabil cu apa, pe bază de bisfenol și formaldehidă, neutralizate până la un pH=7 ... 10 și diluat, produsul formând, după coacere, pelicule clare, fără cratere și cu deosebite proprietăți anticorozive.

Revendicări: 1

RO 110341 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru obținerea unor rășini diluabile cu apa, utilizabile în industria de lacuri și vopsele.

Se cunoaște utilizarea peliculogenilor diluabili cu apa, obținuți prin aductarea unui acid alfa, beta-etilenic nesaturat sau anhidrida acestuia la ulei vegetal, modificat prin esterificarea cu o componentă alchil fenolică hidroxilată sau prin esterificarea cu un alcool și modificare cu unul sau mai multe tipuri de rezoli cu masă moleculară redusă, urmată în ambele cazuri de neutralizare cu o amină și diluare cu un solvent miscibil cu apa (de preferință glicoli) și apă.

Acești peliculogeni prezintă dezavantajul că posibilitățile de modificare a aducțiilor de ulei vegetal sunt limitate de conținutul în grupe hidroxilice ale componentei fenolice, dar și de capacitatea de diluare cu apa în cazul modificării cu rezoli fenolici neputându-se asigura proprietățile de protecție anticorrosive dorite, concomitent cu o stabilitate la depozitare și o capacitate de diluare cu apa satisfăcătoare. Totodată, pentru diluarea acestor peliculogeni se utilizează solvenți miscibili cu apa, ca : glicoli, eter, glicoli, acetonalcoolii ș.a., care sunt scumpi și deficitari.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că un amestec format din : (A) 15 ... 90 părți în greutate dintr-un polimer obținut prin aductarea unui acid alfa, beta-etilenic nesaturat, ales dintre : acid maleic, itaconic, fumaric, sau anhidrida acestora, la un ulei vegetal având indicele de iod 90 ... 200 mg iod/100 g, ales dintre : tung, in, soia, floarea-soarelui, ricin deshidratat, tall, pește sau amestecuri ale acestora în orice proporție, în raport de 1 ... 3 moli acid nesaturat pentru fiecare mol de ulei vegetal, urmată de esterificare la 90 ... 180°C cu o componentă hidroxilică, aleasă dintre : monoalcoolii având 1 ... 8 atomi de carbon, SLB₆₀ (solvent obținut prin prelucrarea produselor reziduale rezultate la fabricarea izopropanolului și având un conținut ridicat în alcoolii dioxanici), glicoli, aleși dintre etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, -1,3 butilglicol, polioli aleși dintre trimetilolpropan, trimetiloletan, glicerină, pentaeritrită sau amestecuri ale

acestora, în raport de 1 ... 1,5 echivalenți hidroxilici pentru fiecare mol de acid nesaturat, urmat de diluarea cu SLB₆₀ și/sau alți solvenți miscibili total sau parțial cu apa și din (B) 85 ... 10 părți în greutate produs de condensare termoreactiv diluabil cu apa, obținut prin condensarea alcalină a formaldehidei cu un acid fenolcarboxilic derivat din bisfenol A sau alți bisfenoli, în raport molar de 2 ... 3 moli formaldehidă la 1 mol bisfenol, urmată de scindarea cu un acid anorganic, spălarea cu apă a excesului de acid și ușoară esterificare cu un monoalcool având maximum 4 atomi de carbon, neutralizarea cu amoniac sau altă bază organică până la un pH=7...9 și se diluează cu 25 ... 100 părți în greutate solvent SLB 60 și/sau alți solvenți miscibili cu apa și eventual cu apă, se supune unei condensări termice la temperaturi de maximum 120°C, până la obținerea unei pelicule clare și fără cratere.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje :

- permite modificarea aducțiilor fenolice cu componente fenolice în orice proporție realizându-se îmbunătățirea substanțială a proprietăților anticorrosive, concomitent cu menținerea solubilității nelimitate în apă ;

- prin utilizarea solventului SLB₆₀ se realizează economisirea solvenților miscibili (total sau parțial) în apă greu accesibili.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției .

Exemplul 1. (A₁) într-o instalație compusă din vas de reacție emailat sau din oțel inox, prevăzut cu : sistem de încălzire, răcire, sistem de agitare eficient, aparatură de măsură și control, condensator ascendent și descendent și vase pentru colectarea produselor reziduale, se încarcă 80 kg soia și 20 kg anhidridă maleică, încălzindu-se la 190°C. Se menține astfel până la legarea completă a anhidridei maleice, după care se răcește la 170°C și se încarcă 15 kg propilenglicol. Se menține 5 h la 170°C și se diluează cu 38 kg SLB₆₀. Rezultă componenta A₁ având : -conținut în substanțe nevolatile circa 75%, timp de scurgere soluție 5 ... 50 % în butilglicol, cupa STAS φ 4 mm, 20°C = 40 ... 50 s, indice de aciditate = 70 ... 110 mg KOH/g

(B₁) Separat, într-o instalație similară cu cea din exemplul 1, se încarcă 228 kg

bisfenol A cu 500 ml soluție hidroxid de sodiu 10% și 150 kg apă. Se încălzește la 60°C și se menține până la limpezire, când se încarcă 100 kg butanol și 110 kg monocloracetat de sodiu ridicând în același timp temperatura la 90°C. Se menține la 90°C timp de 1 ... 3 h până ce reacționează minimum 85% din bisfenolul A încărcat. Se răcește la 60°C și se încarcă 200 kg formol soluție 37% și se menține la 50°C, până ce reacționează minimum 90% din formaldehidă introdusă. Masa de reacție se scindează cu 50 kg soluție 50% acid sulfuric. După câteva spălări cu apă (până la eliminarea ionului SO_4), se încarcă 25 kg butanol și se menține la 70°C, până ce o probă de coacere cu componenta A_1 formează peliculă clară. Rezultă componenta B_1 având : - conținut în substanțe nevolatile circa 70%, indicele de aciditate = 100 ... 130 mg KOH/g.

(C_1) Un amestec format din 50 kg componentă A_1 și 50 kg componentă B_1 se încălzește la 100°C și se menține până ce o probă din amestecul neutralizat la $pH = 8$... 9,5 formează după coacere 30 min la 180°C o peliculă clară și fără cratere. Se răcește la 50°C, se neutralizează cu 15 kg amoniac sol 25 % până la un $pH = 8$... 9,5 și se diluează cu 20 kg SLB până la 60 % nevolatile. Rezultă o rășină având o solubilitate nelimitată în apă, care formează după reticulare pelicule cu proprietăți remarcabile.

Exemplul 2. (A_2) Intr-o instalație ca în exemplul 1 se încarcă 60 kg ulei de floarea-soarelui, 23 kg ulei de tall și 17 kg anhidridă maleică, încălzindu-se la 210°C. Se menține la 210°C până la legarea completă a anhidridei maleice, după care se răcește la 170°C și se încarcă 15 kg trimetilolpropan și 10 kg etilenglicol. Se menține 5 h la 140°C și se diluează cu 40 kg SLB 60. Rezultă componenta A_2 , având un conținut în substanțe nevolatile circa 75 %, un timp de scurgere în sol. 50 % în butilglicol, prin cupa STAS ϕ 4 mm la 20°C de 35 ... 45 s, un indice de aciditate de 65 ... 105 mg KOH/g.

(B_2) Intr-o instalație ca cea din exemplul 1 se încarcă 400 kg apă, 40 % hidroxid de sodiu și 50 kg butanol. După omogenizarea și dizolvarea hidroxidului se încarcă 228 kg bisfenol A și se încălzește la 80°C, când se încarcă în 4 porții egale la intervalul de 1/2 h - 70 kg monocloracetat de

sodiu. Se menține la 80°C până ce reacționează minimum 90 % din bisfenolul A încărcat. Se răcește la 40°C și se încarcă 240 kg formol soluție 37%, menținând astfel până la legarea a 95 % din formaldehidă introdusă, după care scindează cu 50 kg acid sulfuric soluție 50 % și 10 kg acid fosforic soluție 40%. Se spală cu apă până la eliminarea completă a urmelor de acid și se încarcă 25 kg izobutanol, menținând la 60 °C până ce produsul formează, în amestec cu componenta A_2 și neutralizare cu amoniac la $pH = 8-9$, pelicule clare, fără cratere și solubilitate în apă de 1:6. Rezultă componenta B_2 . Conținutul în substanțe nevolatile circa 70%, indice de aciditate 90 ... 120 mg KOH/g.

(C_2) Un amestec format din 100 kg componentă A_2 și 40 kg componentă B_2 se încălzește la 80°C și se menține la această temperatură până ce o probă din amestecul respectiv neutralizat cu amoniac până la $pH = 8-9$ formează după coacere 30 min la 175°C o peliculă clară și fără cratere. Se răcește la 50°C și se neutralizează cu 20 kg amoniac soluție 25 % până la un $pH = 8,5$... 9,5 și se diluează cu 15 kg SLB60 și 10 kg apă. Se obține un produs având substanțe nevolatile circa 60 %, timp de scurgere, sol 50 % în apă prin cupa STAS ϕ 4 mm, la 20°C de 50 ... 70 s, un $pH = 8$... 9,5 și o solubilitate în apă nelimitată.

Exemplul 3. Un amestec format din 110 kg componentă A_1 și 30 kg componentă B_2 se încălzește la 60°C și se menține astfel până ce o probă din amestecul respectiv, neutralizat cu amoniac la $pH = 8,5$... 10, formează după coacere 30 min la 185°C pelicule clare și fără cratere. Se răcește la 40°C și se neutralizează cu 25 kg amoniac soluție 25% ($pH = 8,5$... 10) și se diluează cu 15 kg SLB, 5 kg butilglicol și 5 kg apă. Rezultă o rășină având substanțe nevolatile circa 60 %, timp de scurgere prin cupa STA ϕ 4 mm la 20°C de 45 ... 60 s, un $pH = 8,5$... 10, solubilitate în apă nelimitată.

Revendicare

Procedeu pentru obținerea unor rășini diluabile cu apa, caracterizat prin aceea că un amestec format din : (A) 15 ... 90 părți în greutate dintr-un polimer obținut prin aductarea unui acid *alfa*, *beta*-etilenic nesa-

turat, ales dintre : acid maleic, itaconic, fumaric, sau anhidrida acestora, la un ulei vegetal având indicele de iod 90 ... 200 mg iod/100 g, ales dintre : tung, in, soia, floarea-soarelui, ricin deshidratat, tall, pește sau amestecuri ale acestora în orice proporție, în raport de 1 ... 3 moli acid nesaturat pentru fiecare mol de ulei vegetal, urmată de esterificare la 90 ... 180°C cu o componentă hidroxică, aleasă dintre : monoalcooli având 1 ... 8 atomi de carbon, SLB₆₀ (solvent obținut prin prelucrarea produselor reziduale rezultate la fabricarea izopropanolului și având un conținut ridicat în alcooli dioxanici), glicoli, aleși dintre, (etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, 1,3- butilglicol polioli ,aleși dintre trimetilolpropan, trimetiloletan, glicerină, pentaeritrită sau amestecuri ale acestora ,în raport de 1 ... 1,5 echivalenți hidroxică pentru fiecare mol de acid nesa-

turat, urmat de diluarea cu SLB60 și/sau alți solvenți miscibili total sau parțial cu apa și din (B) 85 ... 10 părți în greutate produs de condensare termoreactiv diluabil cu apa, obținut prin condensarea alcalină a formalhidei cu un acid fenolcarboxilic derivat din bisfenol A sau alți bisfenoli, în raport molar de 2 ... 3 moli formaldehidă la 1 mol bisfenol, urmată de scindarea cu un acid anorganic, spălarea cu apă a excesului de acid și ușoară esterificare cu un monoalcool având maximum 4 atomi de carbon, neutralizarea cu amoniac sau altă bază organică până la un pH=7...9 și se diluează cu 25 ... 100 părți în greutate solvent SLB 60 și/sau alți solvenți miscibili cu apa și, eventual, cu apă, se supune unei condensări termice la temperaturi de maximum 120°C până la obținerea unei pelicule clare și fără cratere.

Președintele Comisiei de Examinare: ing. Barbu Mara
Examinator : ing. Pușcaș Corina