



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00437**

(22) Data de depozit: **15/06/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/05/2021** BOPI nr. **5/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2013 BOPI nr. **12/2013**

(73) Titular:
• **QUANTIC SPECIALITY SRL,**
STR. CONSTANTIN CEL MARE NR. 21,
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• **BOLCU CONSTANTIN,**
STR. SIMION BĂRNUȚIU, BL. 81, AP 6,
ET 2, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **MODRA DORINA, STR. AGRONOMIEI**
NR. 41, TIMIȘOARA, TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 120140 B1; US 02915488

(54) **COMPOZIȚII DE COPOLIMERI POLIESTERICI MODIFICAȚI**



Prezenta invenție se referă la copolimeri poliestericici modificați destinați pentru obținerea compozițiilor peliculogene. Se cunosc până în prezent diferite compoziții de copolimeri poliestericici care pot fi utilizați la obținerea emailurilor, grundurilor și lacurilor de tip alchidic, alchido-aminic, cu uscare la aer sau cuptor, care formează pelicule cu o bună rezistență la soluții salină și apă, duritate, elasticitate, care prezintă ca dezavantaj o umectare deficitară a pigmentilor și o compatibilitate limitată cu alte tipuri de copolimeri ceea ce le restrânge domeniul de utilizare și duce la o rezistență la îmbătrânire scăzută, la separarea produselor în timp, la pierderea luciului. (GB 935853, US 2973331, US 2915488, A. Blaga, C. Robu, **Lacuri și vopsele. Chimismul reacțiilor**. Ed. Tehnică, București 1993). În literatura de specialitate, în brevetul RO 120140 B1, se prezintă rășini alchidice, utilizate ca lianți peliculogeni, care reprezintă produsul de reacție dintre 40...80% amestec de monogliceride, digliceride și trigliceride și/sau 20...70% acizi grași din uleiuri vegetale, 5...50% polioli, 10...40% poliacizi sau anhidride și 0...10% monoacizi. Procedul cuprinde realizarea fazei primare a poliesterificării, sub autopresiunea creată de încălzirea masei de reacție și evaporarea componentelor organice, volatile, până la atingerea unei presiuni de 0,2...0,7 bar și o temperatură de 190...200°C, după care are loc depresurizarea, evacuarea apei de reacție, reglarea funcționalității prin adaos de anhidridă maleică, cu menținerea timp de 30 min, la o temperatură de 190...200°C, și dozarea unui solvent aromatic, în cantitate de 2...4%, pentru îndepărtarea azeotropă a apei de reacție, urmată de încălzire și apoi de menținerea la temperaturi cuprinse între 200...250°C. De asemenea, în documentul US 02915488, se dezvăluie obținerea unei rășini alchidice, prin esterificare la o temperatură de 225°C a unui alcool polihidric selectat dintr-un grup constituit din pentaeritritol, polipentaeritritol, trimetiloletan, trimetilolpropan și amestecuri ale acestora cu produsul condensării, la o temperatură de cel puțin 225°C, a acidului benzoic și acizilor grași cu 12...18 atomi de carbon și a acidului dicarboxilic, acid selectat dintre acid ftalic, acizi dicarboxilici alifatici saturați cu 4...10 atomi de carbon, acid fumaric, acid maleic, și anhidridele acizilor dicarboxilici menționați.

Scopul prezentei invenții este obținerea unor copolimeri poliestericici modificați cu bună umectare a pigmentilor și o bună compatibilitate cu alți copolimeri care să poată fi utilizați într-o gamă largă de compoziții peliculogene la prepararea emailurilor, grundurilor și lacurilor de tip alchidic, alchido-aminic, cu uscare la aer sau cuptor, cu o bună rezistență la separare și la îmbătrânire.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea unui raport adecvat între componenți în scopul obținerii unui copolimer care să prezinte caracteristici superioare.

Compoziția de copolimeri poliestericici modificați obținuți prin copolicondensare conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus menționate prin aceea că este sintetizată prin policondensarea a 5,0...45,0 părți de ulei de soia cu 1,0...40,0 părți de ulei de floarea soarelui, 7,0...15,0 părți de pentaeritrită, 1,0...8,0 părți de trimetilol propan, 9,0...25,0 părți de anhidridă ftalică, 0,1...5,0 părți de acid para-terțbutil benzoic, 0,1...5,0 părți de acid benzoic, 0,1...9,0 părți de glicerină, 0,1...5,0 părți de butil etil propandiol, 0,1...5,0 părți de gama aminopropil trietoxisilan, 0,1...15,0 părți de toluilen diizocianat, 0,1...15,0 părți de metilen difenil diizocianat, 0,1...15,0 părți de acid izoftalic și 0,1...5,0 părți de neopentilglicol, în prezență de 0,005...0,02 părți de hidroxid de litiu, părțile fiind exprimate în greutate. Copolimerul poate fi în final diluat în solvenți organici aleși dintre hidrocarburi aromatice, esteri, alcooli superiori sau amestecul lor.

Aplicarea prezentei invenții prezintă ca avantaj faptul că, permite obținerea unui copolimer poliesteric cu o bună umectare a pigmentilor și cu bune compatibilități cu rășini alchidice, cu rășini aminice, care să poată fi utilizați într-o gamă largă de compoziții peliculogene la prepararea emailurilor, grundurilor și lacurilor de tip alchidic, alchido-aminic, cu uscare la aer sau cuptor, cu o bună rezistență la separare și la îmbătrânire, elasticitate, duritate și uscare corespunzătoare.

Copoliccondensarea se realizează în două sau mai multe etape. Prima etapă este cea de alcooliză a uleiului cu o parte din polioli în prezență de hidroxid de litiu la temperaturi cuprinse între 240...260°C. Următoarele etape sunt etape de poliesterificare a mono și digliceridelor obținute în prima etapă cu restul polioliilor și cu acizii mono și dibazici, la temperatură de 205...240°C. În etapa finală de poliesterificare se poate utiliza un solvent, de exemplu xilen, pentru stabilirea unui circuit de reflux pentru a favoriza scoaterea apei rezultată din reacție. La atingerea unui indice de aciditate de 10 mg KOH/g, copolimerul se răcește și se diluează cu amestecul de solvenți. Conversia se urmărește prin măsurarea indicelui de aciditate și a vâscozității. Etapa de modificare a poliesterului are loc la o temperatură de 80...140°C.

În continuare se dau două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Într-un vas de reacție prevăzut cu agitator, condensator, vas florentin, manta de încălzire - răcire, sistem de urmărire a temperaturii, se introduc 21,0 părți de ulei de soia, 10,0 părți de ulei de floarea soarelui, 6,5 părți de pentaeritrită și 0,010 părți de hidroxid de litiu. Se încălzește vasul de reacție la 240-260°C, sub atmosfera de gaz inert (azot) și agitare și se menține la această temperatură până ce se produce alcooliza. Aceasta se verifică prin obținerea unei compatibilități între copolimer și alcool etilic la un raport de 1/6, la o temperatură sub 25°C. După obținerea compatibilității, masa de reacție se răcește energic la 180°C și se introduc în vasul de reacție 2,0 părți de pentaeritrită, 1,5 părți de glicerină, 0,4 părți de neopentilglicol, 18 părți de anhidridă ftalică, 0,4 părți de acid benzoic, 0,1 părți de acid paraterț butil benzoic, 2,3 părți de butil etil propandiol, 3,43 părți de acid izoflalic și 3,0 părți de trimetilolpropan. Se încălzește masa de reacție la 205-230°C și se introduc 3,0 părți de xilen pentru stabilirea circuitului de reflux. Se menține masa de reacție în aceste condiții și se verifică avansarea poliesteficării prin urmărirea indicelui de aciditate și a timpului de scurgere. Poliesterificarea se consideră terminată atunci când se obține un indice de aciditate sub 10 mg KOH/g. Când indicele de aciditate scade sub valoarea 10, se răcește masa de reacție la 120°C și se diluează cu 34,0 părți de xilen și 10,0 părți de acetat de butil, apoi se aduce masa de reacție la temperatura de 80°C și se introduc 2,9 părți de toluilen diizocianat, 0,1 părți de metilen difenil diizocianat și 1,2 părți de gama aminopropil trietoxisilan. Se menține masa de reacție la 80-140°C timp de 2-3 h până la definitivarea modificării poliesterului, apoi se filtrează și se răcește la temperatură ambiantă.

Soluția de copolimer obținută prezintă următoarele caracteristici:

- conținut în substanțe nevolatile ... 61,2%
- timp de scurgere, 60%, cu cupa STAS de 4 mm, la 20°C...82 sec.
- indice de aciditate, mg KOH/g copolimer 100%...3,2
- culoare Gardner...5.

Exemplul 2

Într-un vas de reacție prevăzut cu agitator, condensator, vas florentin, manta de încălzire - răcire, sistem de urmărire a temperaturii se introduc 20,0 părți de ulei de soia, 8,0 părți de ulei de floarea soarelui, 6,3 părți de pentaeritrită și 0,012 părți de hidroxid de litiu. Se încălzește vasul de reacție la 240-260°C, sub atmosferă de gaz inert (azot) și agitare și se menține la această temperatură până ce se produce alcooliza. Aceasta se verifica prin obținerea unei compatibilități între copolimer și alcool etilic la un raport de 1/6, la o temperatură sub 25°C. După obținerea compatibilității, masa de reacție se răcește energic la 180°C și se introduc în vasul de reacție 1,0 părți de pentaeritrită, 2,0 părți de glicerină, 0,1 părți de neopentilglicol, 13,5 părți de anhidridă ftalică, 0,2 părți de acid benzoic, 0,2 părți de acid paraterț butil benzoic, 2,7 părți de butil etil propandiol, 6,3 părți de acid izoflalic și 4,56 părți de

RO 129089 B1

- 1 trimetilolpropan. Se încălzește masa de reacție la 205-230°C și se introduc 3,0 părți de xilen
3 pentru stabilirea circuitului de reflux. Se menține masa de reacție în aceste condiții și se
5 verifică avansarea poliesteificării prin urmărirea indicelui de aciditate și a timpului de
7 scurgere. Poliestericarea se consideră terminată atunci când se obține un indice de
9 aciditate sub 10 mg KOH/g. Când indicele de aciditate scade sub valoarea 10, se răcește
11 masa de reacție la 120°C și se diluează cu 24,0 părți de xilen și 20,0 părți de acetat de butil,
13 apoi se aduce masa de reacție la temperatura de 80°C și se introduc 0,1 părți de toluilen
15 diizocianat, 2,3 părți de metilen difenil diizocianat și 0,7 părți de gama aminopropil
trietoxisilan. Se menține masa de reacție la 80-140°C timp de 2-3 h până la definitivarea
modificării poliesterului, apoi se filtrează și se răcește la temperatura ambiantă.
- 11 Soluția de copolimer obținută prezintă următoarele caracteristici:
- conținut în substanțe nevolatile...60,2%
 - 13 - timp de scurgere, 60%, cu cupa STAS de 4 mm, la 20°C...87 sec.
 - indice de aciditate, mg KOH/g copolimer 100%...4,8
 - 15 - culoare Gardner...6.

Compoziție de copolimeri poliestericici modificați obținuți prin copolicondensare, **caracterizează prin aceea că**, se supune copolicondensării un amestec constituit din: 5,0...45,0 părți de ulei de soia cu 1,0...40,0 părți de ulei de floarea soarelui, 7,0...15,0 părți de pentaeritrită, 1,0...8,0 părți de trimetilol propan, 9,0...25,0 părți de anhidridă ftalică, 0,1...5,0 părți de acid para-terțbutil benzoic, 0,1...5,0 părți de acid benzoic, 0,1...9,0 părți de glicerina, 0,1...5,0 părți de butil etil propandiol, 0,1...5,0 părți de gama aminopropil trietoxisilan, 0,1...15,0 părți de toluilen diizocianat, 0,1...15,0 părți de metilen difenil diizocianat, 0,1...15,0 părți de acid izoftalic și 0,1...5,0 părți de neopentilglicol, în prezență de 0,005...0,02 părți de hidroxid de litiu, părțile fiind exprimate în greutate.

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 208/2021