



(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-ACRILICĂ 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% diterțbutilperoxid, 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

1 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
3 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.

5 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.

7 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
9 viscozometrică 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
11 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
13 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
15 ftalică, anhidrida maleică și trifenilfosfitul, ridicându-se temperatura la 250...270°C, sub reflux
de xilen, la terminarea reacției.

17 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
19 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
21 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
23 la temperatura de fierbere a amestecului.

25 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
27 alchidic.

29 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
31 de reacție și formarea de gelatinizări.

33 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.

35 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
37 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
39 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
41 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
43 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
45 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
47 întreg amestecul la 150°C, când se introduc 3...5% agent de antrenare butoxietanol, etoxi-
pentanol 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
diluează cu 40..45% apă.

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

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

15 Rășina alchidică are în componență materii prime specifice produselor diluabile cu
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,
iar pe de altă parte, introduce funcționalitatea necesară pentru dispersarea polimerului în
17 apă, în urma reacției de neutralizare cu o amină adecvată. Dezavantajul modificării cu
18 anhidridă trimelitică este acela că aceasta conduce la creșteri necontrolate ale viscozității
amestecului de reacție. 19

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

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

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

29 **Exemplul 1.** Într-o instalație constând din reactor, condensator ascendent, sistem de
agitare, încălzire-răcire, aparatură de măsură și control, se încarcă 450 kg acizi grași de in.
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
izoftalic și se menține la o temperatură de 240°C până la obținerea unui indice de aciditate
32 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
33 menține la această temperatură până la o valoare a indicelui de aciditate de 70 mg KOH/g.
34 Se răcește la 150°C, când se introduce agentul de antrenare metilpropilenglicol de 5%. Se
35 introduce, prin picurare în 2 h, amestecul format din 60 kg stiren, 50 kg metacrilat de metil
și diterțbutilperoxid 3%. Se ridică temperatura la 170°C și se menține la această temperatură
36 până la un indice de aciditate de 50 mgKOH/g. Se răcește la 100°C, când se diluează cu
37 15% metilpropilenglicol și butanol, și se neutralizează cu trietilamină până la un pH<7. Se
diluează cu apă până la 40...45%. 41

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

RO 123473 B1

1 la 150°C, când se introduce agentul de antrenare metilpropilenglicol 3...5%. Se introduce,
3 prin picurare în 2 h, amestecul format din 80 kg stiren, 40 kg metacrilat de metil și
diterțbutilperoxid 3%. Se ridică temperatura la 170°C și se menține la această temperatură
5 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%.

7 **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
9 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
11 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,
13 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.
15 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
17 și diterțbutilperoxid 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
19 15% metilpropilenglicol și butanol, și se neutralizează cu trietilamină până la un $pH < 7$. Se
diluează cu apă până la 40...45%.

21 **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.
23 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
25 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,
27 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.
29 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
31 și diterțbutilperoxid 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
33 15% metilpropilenglicol și butanol, și se neutralizează cu trietilamină până la un $pH < 7$. Se
diluează cu apă până la 40...45%.

RO 123473 B1

Revendicare

	1
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



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 416/2012