



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00169

(22) Data de depozit: 09/03/2018

(41) Data publicării cererii:  
28/12/2018 BOPI nr. 12/2018

(71) Solicitant:  
• LAMBDA MAT S.R.L., ȘOS. COLENTINA,  
NR.2D, BL.5, SC.A, ET.10, AP.32,  
CAMERA 1, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO

(72) Inventatori:  
• MATEEAS FLORICA,  
STR.PLT.RADU GHEORGHE, NR.3, BL.11,  
SC.A, AP.24, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• COSMULESCU SUSANA FELICIA,  
STR. SERBOTA NR. 1, BL. V19, SC. 1,  
AP. 159, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE SINTEZĂ DE RĂȘINĂ ALCHIDICĂ  
MODIFICATĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei rășini alchidice modificate, utilizată în domeniul acoperirilor pelicologene. Procedeu, conform invenției, constă într-o reacție de depolimerizare a unor deșeuri de poli-eten tereftalat sub acțiunea microundelor, cu frecvența de 2,45 GHz și densitatea de putere de 15... 1000 W/kg,

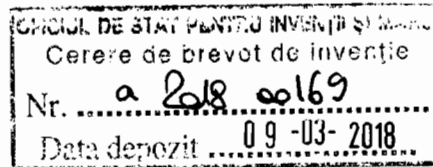
produsul policondensat fiind modificat prin copolimerizare în prezența unui amestec de monomeri vinilici și/sau acrilici, returnând o rășină alchidică modificată, sub formă de dispersie apoasă omogenă.

Revendicări: 5



**PROCEDEU DE SINTEZA DE RASINA ALCHIDICA MODIFICATA**

**Titular: SC LAMBAMAT BUCURESTI S.R.L.**



**Inventatori:**

- **FLORICA MATEEAS**, STR. PLT. RADU GHEORGHE, NR. 3, BL. 11, SC. A, AP. 24, SECTOR 3, BUCURESTI
- **SUSANA FELICIA COSMULESCU**, STR. SERBOTA, NR. 1, BL. V 19, SC. 1, AP. 159, SECTOR 5, BUCURESTI

Inventia de fata se refera la sinteza in camp de microunde a unei rasini alchidice modificate pe baza de deseuri de poli(etilentereftalat), cu aplicatii in domeniul acoperirilor peliculogene.

Sunt cunoscute amestecuri fizice de polimeri acrilici si rasini alchidice care combina rezistența bună la solvenți și la apă a unei acoperiri alchidice cu uscarea fizică rapidă a acoperirii acrilice sau pentru a realiza o acoperire cu luciu ridicat și un grad scăzut de îngălbenire. De asemenea, au fost dezvoltate sisteme hibride tip alchido – acrilice pe bază de apă care oferă o curățare ușoară și niveluri scăzute de COV împreună cu durabilitate superioară.

Brevetul **RO 121216 B1** se refera la un copolimer poliesteric diluabil in apa, obtinut in urma reactiei de policondensare intre trigliceride, acizi polibazici si polioli, care este utilizat in compozitii de grunduri si emailuri care prezinta proprietati peliculogene bune.

In brevetul **US9873756B2** este descrisa obtinerea unor rasini alchidice functionalizate cu ajutorul unor monomeri acrilici si stiren, prezentandu-se caile de sinteza si utilizarea acestora in formularea unor recepturi de vopsele. Calea de sinteza presupune ca intr-o prima faza sa fie sintetizata o rasina alchidica cu indicele de aciditate mai mic de 20 mgKOH/g dupa care are loc utilizarea rasinii alchidice pentru a genera o emulsie in prezenta unor amestecuri de agenti tensioactivi in care se pun monomerii, catalizatorul radicalic si un agent de transfer de lant, sintezele avand loc la temperaturi sub 100°C.

Sinteza rasinilor alchidice presupune utilizarea unor acizi organici polibazici ca de exemplu acidul tereftalic, acidul izoftalic, acidul ftalic precum si anhidride ale acestora precum anhidrida ftalica, anhidrida trimelitica. Deoarece obtinerea de acizi organici

polibazici presupune utilizarea unor hidrocarburi fosile, recuperarea deșeurilor care îi conțin a devenit o preocupare constantă. Aceasta nouă abordare a deșeurilor are în vedere pe de o parte creșterea cantității de deșuri de materiale plastice iar pe de altă parte viteza de biodegradare nesemnificativă specifică acestor categorii de materiale. Au fost dezvoltate metode fizice, chimice sau combinate de re folosire a deșeurilor de materiale plastice fie în vederea reutilizării fie în vederea reconversiei. O sursă importantă de acid aromatic polibazic o constituie deșeurile de polietilentereftalat (PET) care pot fi rezultatul utilizării de fibre, textile, folii, plăci sau sticle realizate din acest material plastic. Se cunosc aplicații industriale prin care deșeurile sub formă de fulgi sau tocatura de PET sunt transformate în poliesterpolioli printr-o reacție de solvoliza sau în monomerii constituenți, .

Reacțiile chimice sunt în general consumatoare de energie. Pe lângă metodele convenționale de furnizare a energiei termice cum ar fi încălzirea cu aburi, încălzirea cu ulei diatermic, încălzirea cu rezistențe electrice, pentru desfășurarea reacțiilor chimice în ultimul deceniu s-au dezvoltat noi metode de încălzire bazate pe utilizarea microundelor. Sunt cunoscute procese chimice care se desfășoară în prezența microundelor. Dintre avantajele pe care le prezintă utilizarea încălzirii microundelor se pot enumera: încălzirea la nivel molecular în mod controlat, control rapid al gradului de încălzire, creșterea randamentului reacției chimice.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei rasini alchidice modificate pe baza de deșuri de poli(etilen tereftalat) (PET) sub acțiunea microundelor, cu solubilitate controlată în apă și conținut redus de substanțe organice volatile.

Rasina alchidică modificată pe baza de deșuri de poli(etilen tereftalat) (PET) obținută sub acțiunea microundelor înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că se realizează în două etape, într-o primă etapă obținându-se o rasina alchidică care, în a doua etapă, suferă o modificare funcțională în prezența unor monomeri vinilici și / sau acrilici, într-un reactor chimic industrial cu microunde, la o frecvență de 2,45 GHz și o densitate de putere de 15...1000 W/kg. Rasina alchidică modificată obținută conform propunerii de invenție este sintetizată prin policondensarea a 25,0...65,0 parti de ulei de soia sau acizi grași de soia cu 5,0...30 parti de pentaeritritol sau 5,0...50,0 parti de trimetilolpropan, 10,0...50,0 parti de deșuri de polietilentereftalat, 3,0...20,0 parti de anhidrida ftalică în prezența a 0,01...0,025 parti de hidroxid de litiu, 0,05...0,35 parti de acetat de zinc, după care se procedează la copolimerizarea produsului policondensat cu un amestec de monomeri acrilici și / sau vinilici reprezentând 20,0...50,0 parti din masă de produs de policondensare în prezența a 0,5...2,5

peroxid organic cu temperatura de fierbere mai mica de 120°C. Amestecul de monomeri acrilici si / sau vinilici include 1,0...40 parti acid acrilic, 2,0...25,0 parti de acid metacrilic, 10,0...25,0 parti de acrilat de butil, 2,0...20,0 parti de hidroxietilacrilat, 5,0...15,0 parti de acrilat 2-etilhexil, 5,0...20,0 metacrilat de metil, 0,01...2,0 parti de trimetilolpropan triacrilat, 5,0...35,0 parti de stiren.

**Obtinerea de rasina alchidica modificata pe baza de deseuri de poli(etilen tereftalat) (PET) obtinuta sub actiunea microundelor conform propunerii de inventie prezinta urmatoarele avantaje:**

- obtinerea de proprietati controlate specifice atat rasinilor alchidice cat si polimerilor vinil - acrilici;
- reducerea continutului de solventi organici volatili in receptura de acoperiri peliculogene
- extinderea gamei de materii prime prin utilizarea deseurilor din mase plastice;
- reducerea consumului energetic prin utilizarea energiei microundelor.

Procedeeul de policondensare are la baza succesiunea etapelor alcooliza – solvoliza – polimerizare si consta in introducerea intr-o prima etapa a maselor de ulei de soia sau a masei echivalente de acizi grasi de soia impreuna cu pentaeritrit sau trimetilolpropan utilizand drept catalizator hidroxidul de litiu. Amestecul este incalzit pana la 220,0...260,0 °C unde se mentine pana cand in urma efectuarii testului de alcooliza in metanol, amestecul ramane clar sau cel mult slab opalescent. Peste masa incalzita se adauga cantitatea calculata de deseuri de polietilentereftalat impreuna cu acetatul de zinc dupa care se efectueaza solvoliza in intervalul de temperatura 230,0...285,0°C, mentinand izoterm pana cand, la testul pe sticla produsul de reactie este omogen. Se coboara temperatura rapid sub 190°C dupa care se adauga anhidrida ftalica pentru a efectua sinteza de policondensare. Reactia are loc in intervalul de temperatura 190,0...230,0°C, sinteza fiind monitorizata privind avansarea poliestericarii prin urmarirea indicelui de aciditate si a timpului de scurgere, probele fiind prelevate la interval de 30 de minute. Se considera terminata poliestericarea cand indicele de aciditate este situat sub 60 mgKOH/g rasina iar vascozitatea dinamica in solutie 50% in solvent adecvat (xilen tehnic, butilglicol), este situata sub 10000 mPa\*s la temperatura de 23°C. Se filtreaza produsul de reactie, se coboara rapid temperatura sub 100°C dupa care se incepe dozarea din amestecul de monomeri si a catalizatorului peroxidic in portiuni de cate 25% masic urmat de perioade de reactie cu durata de 30...90 minute, aceste etape succedandu-se pana la terminarea cantitatilor

de reactanti si catalizator, dupa care se mai mentine inca 30...90 minute pentru finisarea produsului de reactie. Temperatura de reactie pentru etapa de copolimerizare se situeaza intre 70...150°C. se raceste masa de reactie sub 70°C si se adauga solutie amoniaca 25% masic in vederea neutralizarii gruparilor acide si cresterea concentratiei de grupari anionice per copolimer in domeniul 20,0...85% molar. Amestecarea in vederea neutralizarii gruparilor functionale acide se face pe durata a 2,0...5,0 ore, in conditii de temperatura controlata.

În continuare sunt prezentate două exemple nelimitative de obținere a emulsiei alchidice pe baza de reconversie a deseurilor de PET:

### **Exemplul 1**

Într-un reactor cu microunde cu frecvența 2,45 GHz, echipat cu sistem de agitare, gură alimentare, termometru, coloană de reflux / distilare, vas florentin și linie de gaz inert sub presiune (azot), se încarcă 2300 parti ulei de soia. Se porneste agitarea si incalzirea cu microunde, si se incalzeste progresiv masa de reactie pana la temperatura de 240°C. Se utilizeaza o densitate de putere de 250 W/kg. Se adauga secvential 800 parti de pentaeritrol impreuna cu 2 parti de hidroxid de litiu. Se incalzeste masa de reactie pana la 250°C unde se mentine pana cand reactia de alcooliza conduce la obtinerea unui produs transparent la temperatura camerei. Se incalzeste in continuare masa de reactie pana la 260°C si se adauga 2000 parti fulgi de PET impreuna cu 11,5 g acetat de zinc dupa care se ridica temperatura la 270°C unde se mentine pana cand are loc solvoliza completa. Verificarea solvolizei are loc prin prelevarea de probe la 30 de minute si vizualizarea aspectului filmului pe sticla de ceas. Dupa finalizarea solvolizei se raceste rapid masa de reactie la 190°C cand se adauga 500 parti de anhidrida ftalica impreuna cu 1 parte de FASCAT4100. Se ridica temperatura la 200...220°C unde se mentine pana la indepartarea apei de reactie prin antrenare azeotropa in prezenta a 300 g de xilen. Masa de reactie se mentine izoterm pana cand indicele de aciditate coboara sub valoarea de 12 mg KOH / g.

Se raceste masa de reactie pana la valoarea de 160°C si se filtreaza produsul de reactie.

Caracteristicile rasinii alchidice sunt:

- indicele de aciditate: 10,87 mgKOH/ g rasina
- vascozitatea dinamica la 23°C pentru solutie 80% in xilen: 12000 cP

Masa de rasina alchidica filtrata se incalzeste pana la 110°C in camp de microunde, peste care se dozeaza in patru etape cate 450 parti de solutie de monomeri reprezentand 25 de

parti de acid acrilic, 15 parti de acrilat de 2-etilhexil, 10 parti de acrilat de butil, 15 parti de hidroxietilacrilat, 10 parti de metacrilat de metil si 25 parti de stiren. Dupa fiecare etapa de dozare de amestec de monomeri se adauga o cincime din cantitatea de 80 de parti de di-tert butil peroxid si se mentine temperatura de lucru la 110°C sub agitare energica. Dupa terminarea adaugarii de monomeri si finalizarea etapei de tratament termic se adauga si ultima fractie de catalizator impreuna cu 150 de parti de acid metacrilic, se ridica temperatura la 120°C si se mentine pe parcursul a 60 minute. Se raceste masa de reactie la 40 °C si se neutralizeaza la pH 6,5 cu solutie amoniacala de concentratie 25% masic, rezultand o dispersie apoasa omogena cu corpul de 60% masic dupa omogenizare timp de 120 de minute.

### **Exemplul 2**

Într-un reactor cu microunde cu frecvența 2,45 GHz, echipat cu sistem de agitare, gură alimentare, termometru, coloană de reflux / distilare, vas florentin și linie de gaz inert sub presiune (azot), se încarcă 2300 parti acizi grasi din ulei de soia. Se porneste agitarea si incalzirea cu microunde, si se incalzeste progresiv masa de reactie pana la temperatura de 240°C. Se utilizeaza o densitate de putere de 250 W/kg. Se adauga secvential 800 parti de pentaeritritol impreuna cu 2,5 parti de hidroxid de litiu. Se incalzeste masa de reactie pana la 250°C unde se mentine pana cand reactia de alcooliza conduce la obtinerea unui produs transparent la temperatura camerei. Verificarea complementara a alcoolizei are loc prin prelevarea de probe la 30 de minute si determinarea indicelui de aciditate corelat cu cantitatea de apa de reactie indepartata prin distilare. Se incalzeste in continuare masa de reactie pana la 260°C si se adauga 1964 parti fulgi de PET impreuna cu 9 parti acetat de zinc dupa care se ridica temperatura la 270°C unde se mentine pana cand are loc solvoliza completa. Verificarea solvolizei are loc prin prelevarea de probe la 30 de minute si vizualizarea aspectului filmului pe sticla de ceas. Dupa finalizarea solvolizei se raceste rapid masa de reactie la 200°C cand se adauga 350 parti de anhidrida ftalica. Se ridica temperatura la 210...220°C unde se mentine pana la indepartarea apei de reactie prin antrenare azeotropa in prezenta a 380 g de xilen. Masa de reactie se mentine izoterm pana cand indicele de aciditate coboara la valoarea de 4,49 mg KOH / g.

Se raceste masa de reactie pana la valoarea de 160°C si se filtreaza produsul de reactie.

Masa de rasina alchidica filtrata se incalzeste pana la 130°C in camp de microunde, peste care se dozeaza in patru etape cate 550 parti de solutie de monomeri reprezentand 25 de parti de acid acrilic, 15 parti de acrilat de 2-etilhexil, 10 parti de acrilat de butil, 15 parti de

hidroxietilacrilat, 10 parti de metacrilat de metil si 25 parti de stiren. Dupa fiecare etapa de dozare de amestec de monomeri se adauga o cincime din cantitatea de 88 de parti de di-tert butil peroxid si se mentine temperatura de lucru la 130°C sub agitare energica si reflux. Dupa terminarea adaugarii de monomeri si finalizarea etapei de tratament termic se adauga si ultima fractie de catalizator, se ridica temperatura la 150°C si se mentine la reflux pe parcursul a 60 minute. Se raceste masa de reactie la 40 °C si se neutralizeaza la pH 6 cu solutie amoniacala de concentratie 25% masic mentinandu-se sub agitare timp de 120 minute.

**Revendicări**

1. Rasina alchidica modificata pe baza de deseuri de polietilentereftalat, sub acțiunea microundelor cu frecvența de 2,45 GHz și densitatea de putere de 15...1000 W/kg, care se obtine in doua etape, intr-o prima etapa sintetizandu-se o rasina alchidica care, in a doua etapa, sufera o modificare functionala prin copolimerizare in prezenta unor monomeri vinilici si / sau acrilici.
2. Rasina alchidica modificata obținuta conform revendicarii 1 este sintetizata prin policondensarea a 25,0...65,0 parti de ulei de soia sau acizi grasi de soia cu 5,0...30 parti de pentaeritritol sau 5,0...50,0 parti de trimetilolpropan, 10,0...50,0 parti de deseuri de polietilentereftalat, 3,0...20,0 parti de anhidrida ftalica in prezenta a 0,01...0,025 parti de hidroxid de litiu, 0,05...0,35 parti de acetat de zinc.
3. Etapa de copolimerizare conform revendicarilor 1 si 2 caracterizata prin aceea ca produsul policondensat este copolimerizat cu un amestec de monomeri acrilici si / sau vinilici reprezentand 20,0...50,0 parti din masa de produs de policondensare in prezenta a 0,5...2,5 peroxid organic cu temperatura de fierbere mai mica de 120°C.
4. Amestec de monomeri acrilici si / sau vinilici conform revendicarilor 1, 2 si 3 caracterizat prin aceea ca include 1,0...40 parti acid acrilic, 2,0...25,0 parti de acid metacrilic, 10,0...25,0 parti de acrilat de butil, 2,0...20,0 parti de hidroxietilacrilat, 5,0...15,0 parti de acrilat 2-etilhexil, 5,0...20,0 metacrilat de metil, 0,01...2,0 parti de trimetilolpropan triacrilat, 5,0...35,0 parti de stiren.
5. Rasina alchidica modificata conform revendicarilor 1, 2, 3 si 4 caracterizata prin faptul ca la neutralizare cu solutie amoniacala conduce la obtinerea unei dispersii apoase omogene.