

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23795

(13) С1

(46) 2022.08.30

(51) МПК

C 08G 63/49 (2006.01)

C 08G 63/81 (2006.01)

C 09D 167/08 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИДНОЙ СМОЛЫ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИДНОЙ СМОЛЫ

(21) Номер заявки: а 20200171

(22) 2020.06.15

(43) 2022.02.28

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Яблонская Екатерина Иго-
ревна; Прокопчук Николай Романо-
вич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2711366 С2, 2020.

ВУ 22218 С1, 2018.

SU 1177322 А, 1985.

RU 2015143 С1, 1994.

RU 2266921 С1, 2005.

RU 2057148 С1, 1996.

(57)

1. Композиция для получения алкидной смолы, содержащая маслосодержащий компонент, фталевый ангидрид, многоатомный спирт и катализатор переэтерификации, отличающаяся тем, что в качестве маслосодержащего компонента содержит жирные кислоты таллового масла, в качестве многоатомного спирта - пентаэритрит, а в качестве катализатора переэтерификации - ацетат цинка и дополнительно содержит малеиновый ангидрид при следующем соотношении компонентов, мас. %:

жирные кислоты таллового масла	65,7-75,2
фталеый ангидрид	6,0-10,0
пентаэритрит	16,0-20,0
ацетат цинка	0,1-0,3
малеиновый ангидрид	2,7-4,0.

2. Способ получения алкидной смолы с использованием композиции по п. 1, при котором осуществляют смешивание жирных кислот таллового масла, пентаэритрита и ацетата цинка в токе азота при температуре 240-250 °С до полной гомогенизации реакционной смеси, которую затем охлаждают до 200 °С, постепенно загружают в нее измельченный фталевый ангидрид и добавляют ксилол в количестве 2-4 % от массы композиции, полученную смесь нагревают до температуры 230-240 °С и осуществляют удаление воды в виде азеотропной смеси с ксилолом до достижения кислотного числа не более 30 мг КОН/г, полученную реакционную массу охлаждают до 180 °С и добавляют в нее малеиновый ангидрид, после чего выдерживают полученную алкидную смолу до достижения кислотного числа не более 20 мг КОН/г.

ВУ 23795 С1 2022.08.30

Изобретение относится к получению алкидных смол, пригодных для сополимеризации с винилсодержащим компонентом, и может быть использовано в лакокрасочной промышленности для синтеза алкидно-стирольных смол, используемых для создания быстросохнущих грунтовок и эмалей естественной сушки, и в других лакокрасочных составах.

Известны композиция для получения алкидной смолы и способ ее получения на основе сопряженных жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) и ксилита [1], согласно которой смесь, состоящую из 200 г ЖКТМ, содержащих $\approx 40\%$ сопряженных высших непредельных карбоновых кислот, 70 г изофталевой кислоты и 50 г ксилита, нагревают при температуре 220-240 °С в течение 10 ч до кислотного числа 9 мг КОН/г при перемешивании в атмосфере аргона и без применения растворителей, после отделения осадка и охлаждения реакционной массы добавляют 25 г малеинового ангидрида и осуществляют малеинизацию алкида при 150 °С в течение 5 ч с последующим добавлением 5 мл воды и нагреванием при 110 °С в течение 1,5 ч. Недостатком данной композиции для получения алкидной смолы и способа ее получения является использование нешироко распространенных компонентов, а также необходимость получения сопряженных ЖКТМ путем щелочной изомеризации товарных ЖКТМ, предварительно очищенных перегонкой в вакууме с отбором фракции с температурой кипения 170-205 °С.

Наиболее близкими по технической сущности и достигаемому эффекту являются композиция для получения алкидных смол и способ синтеза алкидного лака [2], композиция которой включает фталевый ангидрид в количестве 25-35 вес. %, глицерин - 10-20 вес. %, катализатор переэтерификации - 0,01-0,1 вес. %, сорбиновую кислоту - 0,5-5,0 вес. % и полувысыхающее масло - до 100 вес. %. Согласно способу синтеза алкидного лака на основе предложенной композиции в реактор загружают подсолнечное масло, глицерин и катализатор переэтерификации, подают азот, включают мешалку и нагревают до 240-245 °С до полной гомогенизации реакционной массы, проверяют совместимость переэтерификата с этанолом 1:10, охлаждают реакционную массу ниже 170 °С, загружают фталевый ангидрид, сорбиновую кислоту, добавляют ксилит, поднимают температуру реакционной смеси до 195-205 °С для выделения расчетного количества реакционной воды и достижения кислотного числа полученного алкидного лака 10-15 мг КОН/г и вязкости по ВЗ-4 60 %-ного раствора алкидного лака в ксилоле в пределах 50-60 с. Недостатком данной композиции для получения алкидных смол и способа синтеза алкидного лака является использование полувысыхающих растительных масел на технические нужды, а также включение в состав алкидной смолы специально вводимого компонента, сорбиновой кислоты, в качестве источника реакционноспособных двойных связей, необходимых для протекания реакции сополимеризации алкидной смолы со стиролом.

Технической задачей данного изобретения является разработка композиции для получения алкидной смолы и способа получения алкидной смолы с использованием жирных кислот таллового масла в качестве заменителей растительных масел и получение конечного продукта, пригодного для успешной сополимеризации с винилсодержащим компонентом.

Для решения поставленной задачи предлагается композиция для получения алкидной смолы, содержащая маслосодержащий компонент, фталевый ангидрид, многоатомный спирт и катализатор переэтерификации, отличающаяся тем, что в качестве маслосодержащего компонента содержит жирные кислоты таллового масла, в качестве многоатомного спирта - пентаэритрит, а в качестве катализатора переэтерификации - ацетат цинка и дополнительно содержит малеиновый ангидрид при следующем соотношении компонентов, мас. %:

жирные кислоты таллового масла	65,7-75,2
фталевый ангидрид	6,0-10,0
пентаэритрит	16,0-20,0
ацетат цинка	0,1-0,3
малеиновый ангидрид	2,7-4,0

Для решения поставленной задачи предлагается способ получения алкидной смолы с использованием разработанной композиции, при котором осуществляют смешивание жирных кислот таллового масла, пентаэритрита и ацетата цинка в токе азота при температуре 240-250 °С до полной гомогенизации реакционной смеси, которую затем охлаждают до 200 °С, постепенно загружают в нее измельченный фталевый ангидрид и добавляют ксилол в количестве 2-4 % от массы композиции, полученную смесь нагревают до температуры 230-240 °С и осуществляют удаление воды в виде азеотропной смеси с ксилолом до достижения кислотного числа не более 30 мг КОН/г, полученную реакционную массу охлаждают до 180 °С и добавляют в нее малеиновый ангидрид, после чего выдерживают полученную алкидную смолу до достижения кислотного числа не более 20 мг КОН/г.

В качестве маслосодержащего компонента используют ЖКТМ (ГОСТ 14845-79), в качестве многоатомного спирта - пентаэритрит (марка А, высший сорт, ГОСТ 9286-2012), в качестве катализатора переэтерификации - ацетат цинка (ГОСТ 5823-78), в качестве многоосновной кислоты - фталевый ангидрид (ГОСТ 7119-77). Для создания азеотропной смеси с водой и растворения алкидной смолы используют ксилол нефтяной (ГОСТ 9410-78 изм. 1-3). Для проведения процесса в токе инертного газа - азот газообразный (ГОСТ 9293-74).

В настоящее время промышленность Республики Беларусь направлена на программу ресурсосберегающей деятельности, в основе применение инновационных технологий по использованию твердых и жидких отходов производства в качестве сырьевых ресурсов. Несмотря на непрерывное расширение ассортимента синтетических пленкообразователей, маслосодержащие лакокрасочные материалы, особенно алкидные смолы, по-прежнему достаточно широко используются. Растительные масла широко используются в лакокрасочной промышленности в качестве сырья для получения пленкообразователей. К числу важнейших растительных масел, которые используются для изготовления алкидных олигомеров, относятся льняное, тунговое, подсолнечное и соевое. Поэтому проблема уменьшения потребления растительных масел на технические нужды остается крайне актуальной. Необходимость экономии растительных масел, а особенно пищевых, выдвигает задачу более широкого использования дешевых и недефицитных заменителей высыхающих масел. Талловое масло является одним из самых дешевых непищевых масел и во многих странах вырабатывается в больших количествах. Большой интерес в качестве заменителей растительных масел для синтеза алкидных смол представляют ЖКТМ, которые являются полноценным недорогим заменителем растительных масел для получения атмосферостойких алкидных олигомеров пента- и этрифталевого типа, не содержащих остатков глицерина, и представляют собой смесь предельных и непредельных кислот, состав которых меняется в пределах (мас. %): олеиновая - 40-50, линолевая - 40-45, предельные кислоты - 5-10 [3]. Кроме того, получение гомогенных продуктов сополимеризации алкидных смол с винилсодержащим компонентом, например со стиролом (без содержания полистирола), сопряжено с рядом трудностей. Эти сополимеры получают гомогенными, если в состав рецептур алкидных пленкообразователей входит достаточное количество жирнокислотных радикалов, обладающих сопряженными двойными связями. Повышенная ненасыщенность ЖКТМ по сравнению с полувысыхающими маслами, т. е. наличие реакционноспособных двойных связей, дает возможность получать на их основе высококачественные, быстро высыхающие на воздухе алкидные смолы, пригодные для успешной сополимеризации с винилсодержащим компонентом. Поэтому для синтеза алкидных олигомеров в качестве заменителя растительных масел в данном изобретении используют побочный продукт производства целлюлозы сульфатным способом (продукт переработки таллового масла) - жирные кислоты таллового масла.

Применение в качестве многоатомного спирта пентаэритрита способствует ускорению процесса высыхания и улучшению физико-механических свойств лакокрасочных покрытий на основе синтезированных алкидных смол, а также покрытий на основе сополимеров разработанного алкида со стиролом.

Использование ацетата цинка в качестве катализатора способствует быстрой гомогенизации ЖКТМ с пентаэритритом. В смесь рекомендуется вводить 0,1-0,3 мас. % катализатора, в противном случае возможно потемнение смолы, а также снижение ее водо- и щелочестойкости.

Из-за низкой цены и доступности в качестве многоосновной кислоты применяют фталевый ангидрид. Снижение температуры переэтерификата перед загрузкой фталевого ангидрида, а также в момент его загрузки может привести к диспропорционированию состава, в результате чего равновесие сдвигается в сторону образования свободного пентаэритрита и маслосодержащего компонента, поэтому в изобретении перед загрузкой фталевого ангидрида реакционную смесь охлаждают до 200 °С, после чего постепенно загружают измельченный фталевый ангидрид, чтобы температура переэтерификата оставалась в процессе загрузки на уровне 200 °С. Кроме того, используют постепенную загрузку измельченного фталевого ангидрида при температуре не выше 200 °С вследствие его летучести для уменьшения потерь, а также для сокращения времени синтеза, так как нагрев реакционной массы с 200 до 230 °С происходит быстрее, что уменьшит расход электроэнергии.

Использование малеинового ангидрида для получения модифицированных жирными кислотами таллового масла алкидных смол, пригодных для успешной сополимеризации с винилсодержащими компонентами, является необходимым условием. Малеиновый ангидрид участвует в реакции полиэтерификации и служит одновременно источником двойных связей, необходимых для сополимеризации со стиролом. Содержание малеинового ангидрида в алкиде должно быть точно рассчитано, так как недостаток его приводит к получению мутного или даже неоднородного конечного продукта, а избыток вызывает желатинизацию. Вследствие ненасыщенности малеиновый ангидрид относительно легко вступает в реакцию с ненасыщенными жирными кислотами, образуя аддукт, представляющий собой трехосновную кислоту. Добавление даже небольшого количества малеинового ангидрида способствует улучшению цвета смолы и сокращению времени синтеза, а также ускорению высыхания [4].

Жирнокислотный метод используется при получении алкидов, модифицированных свободными кислотами (кислоты растительных масел, СЖК и др.) и дает возможность получать алкидные смолы более регулярной структуры с хорошо воспроизводимыми характеристиками, а также позволяет осуществлять синтез алкидов, не содержащих в цепи глицеридных фрагментов [5].

Для уменьшения количества побочных реакций, протекающих при контакте продуктов реакции с парами воды и кислородом воздуха, а также для облегчения удаления низкомолекулярного побочного продукта (воды) из реакционной массы предложено осуществлять синтез в токе инертного газа с удалением воды в виде азеотропной смеси с ксилолом. Это способствует получению светлого продукта, что расширяет область применения разработанной алкидной смолы для получения пигментированных ЛКМ на ее основе.

Разработанная композиция для получения алкидной смолы содержит в своем составе жирные кислоты таллового масла, пентаэритрит, ацетат цинка, фталевый и малеиновый ангидрид при следующем соотношении компонентов, мас. %:

жирные кислоты таллового масла	65,7-75,2
фталевый ангидрид	6,0-10,0
пентаэритрит	16,0-20,0
ацетат цинка	0,1-0,3
малеиновый ангидрид	2,7-4,0

Предлагаемый способ получения алкидной смолы осуществляют следующим образом.

В колбу, снабженную механической мешалкой, штуцером для ввода инертного газа, термометром, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают ЖКТМ, пентаэритрит и ацетат цинка, затем включают обогрев, перемешивание, подачу инертного

ВУ 23795 С1 2022.08.30

газа и воды в обратный холодильник, реакционную массу нагревают до 240-250 °С до полной гомогенизации реакционной смеси, после чего проверяют совместимость перэтерификата с этанолом 1:10, затем охлаждают реакционную смесь до 200 °С, постепенно загружают в нее измельченный фталевый ангидрид и добавляют ксилол в количестве 2-4 % от массы композиции, полученную смесь нагревают до температуры 230-240 °С и осуществляют удаление воды в виде азеотропной смеси с ксилолом до достижения кислотного числа не более 30 мг КОН/г, отбирая пробы из реакционной массы для определения кислотного числа каждые 30 мин, а в конце процесса через каждые 15 мин, затем полученную реакционную массу охлаждают до 180 °С и добавляют в нее малеиновый ангидрид, после чего выдерживают полученную алкидную смолу до достижения кислотного числа не более 20 мг КОН/г.

Изобретение иллюстрируется следующим примером.

Пример.

Оптимальным является соотношение компонентов, представленное в табл. 1. Количественные значения компонентов рассчитаны на 100 мас. % алкидной смолы.

Таблица 1

Компоненты	Композиция по прототипу [2]	Пример по изобретению
Подсолнечное масло	50,00	-
Жирные кислоты таллового масла	-	69,85
Сорбиновая кислота	2,53	-
Глицерин	17,13	-
Пентаэритрит	-	18,89
Катализатор перэтерификации	0,01	-
Ацетат цинка	-	0,21
Фталевый ангидрид	30,33	7,77
Малеиновый ангидрид	-	3,28

Полученная на основе данного изобретения алкидная смола была использована для синтеза алкидно-стирольной смолы по рецептуре, представленной в прототипе. Реакцию осуществляют по стандартной методике получения алкидно-стирольной смолы методом радикальной сополимеризации алкидной смолы со стиролом.

Физико-химические свойства алкидно-стирольного лака, полученного с использованием разработанной по данному изобретению алкидной смолы, и покрытий на его основе в сравнении с аналогичными показателями алкидно-стирольного лака и покрытий на его основе, указанными в прототипе, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели	По прототипу [2]	При использовании данного изобретения
1. Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость желтого цвета без механических примесей	
2. Чистота	Налив на пластинке прозрачный, однородный, без механических включений и "сыпи"	
3. Массовая доля нелетучих веществ, %, в пределах	60	44-48
4. Цвет по йодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³ , не более	10	10

Продолжение таблицы 2

Показатели	По прототипу [2]	При использовании данного изобретения
5. Условная вязкость по ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм при температуре $20,0 \pm 0,5$ °С, с, не более	200	150
6. Кислотное число, мг КОН/г, не более	10,0	20,0
7. Время высыхания до степени 3 при температуре 20 ± 2 °С, ч, не более	1,0	3,0
8. Твердость пленки по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,25	0,21
9. Прочность пленки при ударе, см, не менее	30	40

Предложенная композиция для получения алкидной смолы и способ получения алкидной смолы позволяют использовать жирные кислоты таллового масла в качестве заменителей растительных масел при получении алкидных смол, что дает возможность вовлечь в производство побочный продукт производства целлюлозы сульфатным способом, тем самым решает проблему уменьшения потребления растительных масел на технические нужды, а также расширяет ассортимент светлых и быстровысыхающих алкидных смол для лакокрасочных покрытий с повышенными физико-механическими свойствами. Использование алкидной смолы, синтезированной на основе предлагаемой композиции и способа ее получения, позволяет получать на ее основе алкидно-стирольную смолу и покрытия на ее основе, которые обладают высокими значениями прочности пленки при ударе и твердости пленки по маятниковому прибору, а также хорошим временем высыхания при температуре 20 ± 2 °С.

Основными потребителями могут стать предприятия лакокрасочной промышленности, занимающиеся синтезом пленкообразователей с использованием стандартного оборудования, используемого в цехах для получения лаков на основе поликонденсационных смол.

Источники информации:

1. КУРЗИН А.В. и др. Получение алкидных смол на основе сопряженных жирных кислот таллового масла и ксилита. Химия растительного сырья, 2012, № 4, с. 225-227.
2. RU 2711366 C2, 2018 (прототип).
3. ВИНГЛИНСКАЯ Е.И. и др. Возможность использования побочного продукта производства целлюлозы (таллового масла) для получения алкидных пленкообразователей. Междунар. науч.-практич. конф. с участием государств - участников СНГ "Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека": тезисы докладов, Минск, 15-16 мая 2013 г. ГУ "БелИСА". Минск, 2013, с. 105-110.
4. ПАТТОН Т.К. Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты. Под ред. Беляевой К.П. Москва: Химия, 1970, 128 с.
5. СОРОКИН М.Ф. и др. Химия и технология пленкообразующих веществ. Учебник для вузов. Москва: Химия, 1989, с. 149-151.