

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22218**

(13) **С1**

(46) **2018.10.30**

(51) МПК

C 08G 63/78 (2006.01)

C 09D 167/00 (2006.01)

C 09D 125/08 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНОЙ СМОЛЫ
ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЕСТЕСТВЕННОЙ СУШКИ**

(21) Номер заявки: а 20150211

(22) 2015.04.16

(43) 2016.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Винглинская Екатерина Игоревна; Шутова Анна Леонидовна; Прокопчук Николай Романович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВИНГЛИНСКАЯ Е.И. и др. Современные аспекты энергоэффективности и энергосбережения. Всероссийская молодежная конференция: Сб. материалов. - Казань: КНИТУ, 2013. - С. 30-32.

ВИНГЛИНСКАЯ Е.И. и др. Труды БГТУ. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. - Минск, 2013. - С. 51-58.

SU 1177322 А, 1985.

МАРКИНА В.С. и др. Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии. Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции. - Ч. II. - М. 1988. - С. 62-63.

СОРОКИН М.Ф. и др. Практикум по синтетическим полимерам для лаков. - М.: Высшая школа, 1965. - С. 44-46.

CN 102643392 А, 2012.

RU 2015143 С1, 1994.

RU 2480483 С1, 2013.

SU 413822, 1979.

UA 73420 С2, 2005.

(57)

Способ получения алкидно-стирольной смолы для лакокрасочных материалов естественной сушки, включающий стадию алкоголиза, стадию полиэтерификации и стадию винилирования, **отличающийся** тем, что на стадии алкоголиза осуществляют взаимодействие при 230-250 °С в токе инертного газа дегидратированного касторового масла и пентаэритрита в присутствии ацетата цинка в качестве катализатора до получения смеси, растворимой в этиловом спирте, с последующим ее охлаждением до 150-160 °С, на стадии полиэтерификации при 230-250 °С в полученную смесь вводят фталевый ангидрид и осуществляют азеотропную отгонку воды с ксилолом, а на стадии винилирования при 130-145 °С осуществляют взаимодействие полученной алкидной смолы со стиролом в присутствии ксилола при порционном введении пероксида бензоила в качестве инициатора, при этом компоненты берут при следующем их соотношении, мас. %:

| | |
|------------------------------------|-----------|
| дегидратированное касторовое масло | 15-25 |
| пентаэритрит | 2-6 |
| катализатор | 0,05-0,10 |
| фталеый ангидрид | 2-6 |
| ксилол для азеотропной отгонки | 0,5-1,0 |
| стирол | 15-30 |
| ксилол для стадии винилирования | 45-55 |
| инициатор | 0,1-0,3. |

ВУ 22218 С1 2018.10.30

Изобретение относится к получению алкидных смол, модифицированных винилсодержащим компонентом, и может быть использовано в лакокрасочной промышленности для синтеза энергосберегающих алкидно-стирольных смол, которые в дальнейшем можно использовать в качестве пленкообразователей для создания быстросохнущих грунтовок и эмалей естественной сушки.

Известен способ получения алкидной смолы [1], включающий стадию винилирования винилтолуолом в присутствии ди-третичного бутил пероксида после стадии алкоголиза. В соответствии с этим способом в течение 1-1,5 ч загружают в реактор рецептурное количество маслосодержащего компонента, глицерина и катализатора LiOH. Смесь нагревают до 230-260 °С под атмосферой азота и перемешивают в течение 2-3 ч. Далее проводят процесс алкоголиза и отгонку воды без азеотропа (3-4 ч). После "уплотнения" масла охлаждают реакцию смесь до 150-160 °С в течение 1,5-2 ч и добавляют смесь винилтолуола, ди-третичного бутил пероксида и фталевого ангидрида равномерно в течение 0,5-1 ч при перемешивании. Проводят операцию винилирования 2-3 ч. Далее проводят процесс полиэтерификации 2-3 ч. Общее время синтеза составляет 14-19 ч. Недостатком этого способа является длительный процесс синтеза, а готовый продукт характеризуется длительным временем сушки (3 степень достигается при (20 ± 2) °С через 3-4 ч).

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения алкидно-стирольного пленкообразователя [2], включающий стадию алкоголиза, стадию полиэтерификации и стадию винилирования полученной алкидной смолы со стиролом. Согласно этому способу, синтез алкидного пленкообразователя осуществляют глицеридным методом путем двухстадийного взаимодействия глицерина, касторового масла, фталевого ангидрида, а также небольшой добавки малеинового ангидрида при постоянном перемешивании азеотропным способом. Реакцию переэтерификации проводят при 210-240 °С в присутствии катализатора. Далее на второй стадии образовавшиеся неполные эфиры полиатомных спиртов взаимодействуют с фталевым и малеиновым ангидридом с образованием неполных кислых эфиров, которые в дальнейшем подвергаются поликонденсации. На второй стадии наблюдают образование и накопление воды в ловушке Дина-Старка. При достижении требуемого кислотного числа (11 мг КОН/г) готовый алкид охлаждают до 140 °С. Далее осуществляют сополимеризацию полученного алкидного пленкообразователя со стиролом (предельное содержание стирола 40 %). Реакцию сополимеризации проводят в растворе при 140-170 °С с небольшим добавлением инициатора (1-4 % от массы мономера).

Однако данная алкидно-стирольная смола характеризуется продолжительным временем высыхания в естественных условиях (не более 24 ч), а также имеет недостаточно высокие значения твердости покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А) (не менее 0,10 отн. ед.).

Технической задачей данного изобретения является получение быстросохнущего конечного продукта, характеризующегося меньшим временем высыхания в естественных условиях, и улучшение физико-механических свойств покрытий.

Для решения поставленной задачи предлагается способ получения алкидно-стирольной смолы для лакокрасочных материалов естественной сушки, включающий стадию алкоголиза, стадию полиэтерификации и стадию винилирования, отличающийся тем, что на стадии алкоголиза осуществляют взаимодействие при 230-250 °С в токе инертного газа дегидратированного касторового масла и пентаэритрита в присутствии ацетата цинка в качестве катализатора до получения смеси, растворимой в этиловом спирте, с последующим ее охлаждением до 150-160 °С, на стадии полиэтерификации при 230-250 °С в полученную смесь вводят фталевый ангидрид и осуществляют азеотропную отгонку воды с ксилолом, а на стадии винилирования при 130-145 °С осуществляют взаимодействие полученной алкидной смолы со стиролом в присутствии ксилола при порционном введении пероксида бензоила в качестве инициатора, при этом компоненты берут при следующем их соотношении, мас. %:

ВУ 22218 С1 2018.10.30

| | |
|------------------------------------|-----------|
| дегидротированное касторовое масло | 15-25 |
| пентаэритрит | 2-6 |
| катализатор | 0,05-0,10 |
| фталевый ангидрид | 2-6 |
| ксилол для азеотропной отгонки | 0,5-1,0 |
| стирол | 15-30 |
| ксилол для стадии винилирования | 45-55 |
| инициатор | 0,1-0,3. |

На стадии алкоголиза в качестве маслосодержащего компонента используют дегидратированное касторовое масло по ТУ 6-10-1794-80, многоатомного спирта - пентаэритрит марки А высшего сорта по ГОСТ 9286-2012, а в качестве катализатора - ацетат цинка по ГОСТ 5823-51.

Стадию полиэтерификации осуществляют с фталевым ангидридом по ГОСТ 7119-77.

Стадию винилирования проводят в присутствии винилсодержащего компонента стирола по ГОСТ 10003-90 изм.1, а в качестве инициатора используют пероксид бензоила по ГОСТ 14888-78.

Для создания азеотропной смеси с водой и растворения алкидно-стирольного олигомера ксилол нефтяной марки Б по ГОСТ 9410-78 изм. 1-3.

В качестве сиккативов используют октоат кобальта по ТУ 2311-001- 98438521-2007 с массовой долей кобальта 12 % и октоат циркония по ТУ У 24.313395997-009:2005 с массовой долей циркония 12 %.

Применение в качестве маслосодержащего компонента дегидратированного касторового масла, а в качестве многоатомного спирта пентаэритрита способствует ускорению процесса высыхания и улучшению физико-механических свойств лакокрасочных покрытий на основе синтезированных алкидно-стирольных смол. Порционное введение пероксида бензоила способствует получению однородных продуктов.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом.

В реактор загружают дегидратированное касторовое масло в количестве от 15 до 25 мас. %, пентаэритрит в количестве от 2 до 6 мас. % и катализатор ацетат цинка от 0,05 до 0,1 мас. %. Включают обогрев, перемешивание и подачу инертного газа. Реакционную массу нагревают до 230-250 °С в течение 0,5-1 ч. Далее проводят процесс алкоголиза при этой температуре и выдерживают реакционную массу до растворения пробы в этиловом спирте (приблизительно в течение 0,5-1 ч). Медленно (в течение 0,5-1 ч) охлаждают смесь до 150-160 °С и загружают фталевый ангидрид в количестве от 2 до 6 мас. %. Стадию полиэтерификации осуществляют при температуре 230-250 °С с азеотропом с использованием ксилола в количестве от 0,5 до 1,0 мас. % в течение 0,5-1 ч до кислотного числа не более 40 мг КОН/г. Готовую алкидную смолу охлаждают до 180-200 °С в течение 0,5-1 ч и добавляют ксилол в количестве от 45 до 55 мас. %. Далее проводят стадию винилирования при температуре 130-140 °С в присутствии винилсодержащего компонента стирола в количестве от 15 до 30 мас. % с порционным введением инициатора пероксида бензоила от 0,1 до 0,3 мас. % (1/4 часть от общего количества с интервалом 1-1,5 ч) до наступления прозрачности пробы и сухого остатка 43-53 % (в течение 7,5-10 ч). Готовую алкидно-стирольную смолу фильтруют и переливают в тару хранения. Общее время синтеза составляет 10-15 ч.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Примеры.

Получено и исследовано несколько алкидно-стирольных смол с различным соотношением компонентов в пределах диапазона, а также по способу, указанному выше и приведенному в формуле изобретения.

Конкретное соотношение компонентов для каждого из составов приведено в табл. 1. Количественные значения компонентов рассчитаны на 100 мас. % алкидно-стирольной смолы.

Таблица 1

| Компоненты | Композиция по прототипу [2] | Примеры по изобретению | | |
|------------------------------------|-----------------------------|------------------------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| Стадия алкоголиза | | | | |
| Касторовое масло | 22,41 | - | - | - |
| Дегидратированное касторовое масло | - | 16,72 | 19,64 | 18,17 |
| Глицерин | 2,32 | - | - | - |
| Пентаэритрит | - | 4,45 | 3,37 | 4,83 |
| Ацетат цинка | 0,02 | 0,05 | 0,06 | 0,06 |
| Стадия полиэтерификации | | | | |
| Фталевый ангидрид | 3,74 | 5,50 | 3,64 | 5,97 |
| Малеиновый ангидрид | 0,67 | - | - | - |
| Ксилол для азеотропа | 0,58 | 0,79 | 0,80 | 0,87 |
| Стадия винилирования | | | | |
| Стирол | 19,83 | 18,49 | 18,49 | 16,10 |
| Пероксид бензоила | 0,49 | 0,17 | 0,17 | 0,15 |
| Ксилол (в качестве растворителя) | 49,94 | 53,83 | 53,83 | 53,85 |
| Итого | 100 | 100 | 100 | 100 |

Сравнение параметров модифицированных стиролом алкидных смол, полученных по предлагаемому способу и по прототипу, представлено в табл. 2.

Таблица 2

| Показатели | Метод контроля | Способ по прототипу | Предлагаемый способ |
|--|----------------|---------------------|---------------------|
| Массовая доля нелетучих веществ, %, в пределах | ГОСТ 17537 | 43-53 | 43-53 |
| Вязкость по ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20,0±0,5) °С, с, не более | ГОСТ 9070 | 80 | 80 |
| Кислотное число, мг КОН/г, не более | ГОСТ 23955 | 20 | 10 |
| Цвет по йодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³ , не более | ГОСТ 19266 | 10 | 10 |
| Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2) °С, ч, не более | ГОСТ 19007 | 24 | 1,5 |
| Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее | ГОСТ 5233 | 0,10 | 0,25 |

Предложенный способ позволяет получить алкидно-стирольную смолу, которая обладает значительно более быстрой скоростью высыхания при естественных условиях (в 16 раз), а также покрытия на ее основе характеризуются более высокой твердостью пленки по маятниковому прибору (в 2,5 раза).

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

ВУ 22218 С1 2018.10.30

Источники информации:

1. RU 2480483 С1, 2013.
2. Винглинская Е.И. и др. Современные аспекты энергоэффективности и энергосбережения. Всероссийская молодежная конференция: Сб. материалов. - Казань: КНИГУ, 2013. - С. 30-32 (прототип).