



قوه قضائیه

سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

گواهی نامه ثبت اختراع



۸۹/ف ۰۰۸۸۱۶

مشخصات مالک:

علی اکبر یوسفی (٪۳۵) - شیرین مددی (٪۳۵) - پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران (٪۳۰)
به نشانی: کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران - کرج، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

مشخصات مخترع: علی اکبر یوسفی - شیرین مددی

به نشانی فوق (تابعیت جمهوری اسلامی ایران)

عنوان اختراع:

تهیه رزین آلکید/آکرلیک آب پایه در دمای محیط.

طبقه بندی بین المللی:

حق تقدم:

عمل ثبت:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی:

شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۱/۱۰/۰۳-۲۸۷۱۰

شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه: ۱۳۹۱/۱۰/۰۳-۱۳۹۱۵۰۱۴۰۰۰۳۰۷۸۸۶

مدت حمایت: ۲۰ سال از تاریخ ۱۳۹۱/۱۰/۰۳ تا ۱۴۱۱/۱۰/۰۳

امضاء:

۱۳۹۲/۰۲/۰۹

تایخ:

مهرداد الیاسی

اداره کل مالکیت صنعتی
رئیس اداره ثبت اختراعات

* منام گواهی نامه: توصیف اودما، خلاصه توصیف و نقشه

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب، شرح مندرج در منام گواهی نامه می باشد.

۱۳۹۲-۰۲-۰۹

۵۵۰۰
بال



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

عنوان اختراع:

تهیه رزین آلکید/آکریلیک آب پایه در دمای محیط

پدیدآورنده:

دکتر علی اکبر یوسفی

شیرین مددی

و

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

دیماه ۱۳۹۱

۱- عنوان اختراع

تهیه رزین آلکید/آکریلیک آب پایه در دمای محیط

۲- زمینه فنی اختراع

رزین‌های آلکید به دلیل داشتن خواص مطلوبی نظیر نفوذپذیری، چسبندگی مناسب روی سطوح قطبی، براقیت زیاد، پخت خوداکسایشی و ارزانی کاربرد گسترده‌ای در صنعت رنگ و رزین دارند. اما از طرف دیگر خواصی مانند طولانی بودن زمان خشک شدن، مقاومت شیمیایی و محیطی کم و تمایل به زردشوندگی از معایب این رزین‌ها محسوب می‌شود. در مقابل این رزین‌ها، یکی دیگر از رزین‌های پرمصرف در صنعت رنگ و رزین آکریلیک‌ها هستند که دارای خواص مطلوبی همچون زمان خشک شدن سریع، تثبیت کننده‌ی رنگ، مقاومت محیطی و شیمیایی خوب و مقاومت زردشوندگی عالی می‌باشند. بنابراین در سال‌های اخیر تهیه‌ی یک رزین آلکید/آکریلیک آب پایه دارای خواص مثبت هر دو رزین در شرایط بهینه همواره مدنظر پژوهشگران بوده است. اختراع حاضر در زمینه‌ی صنعت رنگ و رزین جهت تولید رنگ‌های آب پایه، فیلم‌ها و پوشش‌های قابل استفاده‌ی صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳- مشکل فنی و بیان هدف اختراع

با توجه به محدودیت‌های قانونی اعمال شده در استفاده از ترکیبات آلی فرار (VOC) در محصولات، بویژه در پوشش‌های سطح، توجه پژوهشگران به سمت سامانه‌های پوششی آب پایه جلب شده است. رزین‌های محلول در حلال‌های نفتی باعث آلودگی محیط زیست و هدر رفتن منابع هیدروکربنی در حین عملیات پوشش‌دهی و رنگ‌آمیزی می‌شوند. جایگزینی حلال‌های نفتی با آب متضمن آب پایه نمودن رزین‌های بکار رفته در فرمولاسیون رنگ‌ها می‌باشد. برای تهیه رزین آلکید/آکریلیک آب پایه روش‌های مختلفی بکار گرفته شده است. یکی از این روش‌ها اصلاح مواد اولیه آلکید از طریق آکریلاته کردن آن و بکارگیری آن در تهیه رزین آلکید رقیق شونده با آب است که منجر به تشکیل یک لاتکس ناپایدار می‌شود. روش دیگر اختلاط فیزیکی امولسیون آلکید و لاتکس آکریلیک می‌باشد، در این روش با توجه به اینکه هیچ پیوند شیمیایی بین اجزا وجود ندارد بنابراین فیلم حاصل از این روش دارای خواص مکانیکی مطلوبی نمی‌باشد. روشی که طی سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است پلیمر شدن مینی امولسیون (کوپلیمریزاسیون رادیکال آزاد مونومرهای غیر اشباع آکریلیک و غیره در حضور رزین غیراشباع آلکید) می‌باشد. در سال‌های اخیر، برای تهیه لاتکس آلکید آکریلیک آب پایه توسط پلیمر شدن مینی امولسیون اغلب از آغازگرهای گرمایی نظیر پرسولفات‌ها و غیره در محدوده دمایی ۵۰ تا ۳۰۰°C برای هسته زایی در ذرات و فراهم آوردن شار رادیکالی استفاده شده و طبق گزارشات، لاتکس‌های حاصل دارای درصد زیادی مونومر آزاد و رزین آلکید واکنش نداده می‌باشند که باعث پایین آمدن سرعت پلیمر شدن، کاهش درصد تبدیل مونومر، ناپایداری لاتکس و غیریک‌نواختی فیلم حاصله می‌شوند. در این سامانه‌ها برای

تامین انرژی حرارتی مورد نیاز واکنش بایستی تجهیزات جدید و گرانتیتم فراهم شود که این امر از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد. هدف از اختراع حاضر، ساخت یک نوع فرمولاسیون بهینه برای تهیه رزین آلکید/آکریلیک آب پایه در شرایط بهینه (دمای پایین، سرعت پلیمر شدن بالا و زمان واکنش کوتاه) بوده است که قادر به رفع مشکلات روش های فوق باشد. در این اختراع، با استفاده از آغازگرهای اکسایشی-کاهشی رادیکال ها به سرعت و در دمای محیط ایجاد می شوند و پلیمر شدن خیلی سریع انجام می شود. بدلیل انجام واکنش پلیمر شدن در دمای محیط برای تهیه این رزین نیازی به تجهیزات جدید و گرانتیتم نمی باشد و از لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است. لازم به ذکر است رزین حاصله بدلیل آب پایه بودن فاقد خطرات زیست محیطی و در انواع کاربردها قابل استفاده می باشد. بهینه نمودن تمام اجزای پلیمریزاسیون مینی امولسیون، استفاده از سامانه آغازگرهای اکسایشی/کاهشی همراه کاتالیزور فلزی و عامل کی لیت ساز و انجام واکنش پلیمر شدن رادیکالی مینی امولسیونی در دمای محیط و دستیابی به لاتکس آلکید/آکریلیک آب پایه با خواص مطلوب از نوآوری این اختراع می باشد. اختراع حاضر در زمینه ی تولید فیلم ها و پوشش های قابل استفاده ی صنعتی، جایگزین لاتکس آکریلات ها، استات ها، استایرن-دی وینیل بنزن و غیره در فرمولاسیون رنگ های آب پایه، مورد استفاده قرار می گیرد.

۴-شرح وضعیت دانش پیشین

پلیمریزاسیون امولسیونی و مینی امولسیونی، از نظر فناوری و تجاری واکنشی مهم است که به سرعت از مرحله ی پژوهشی به مرحله ی کاربرد و تولید نمونه های مختلف رسیده است. اخیرا پژوهشگران در داخل و خارج از کشور، با استفاده از پلیمریزاسیون امولسیونی و مینی امولسیونی رزین های مختلفی را سنتز نموده اند که فیلم ها و پوشش های حاصل از آنها قابل مقایسه با رزین های آلکید معمولی حلال پایه بوده است. در سال های اخیر، تهیه ی رزین آلکید/آکریلیک آب پایه توسط روش پلیمریزاسیون امولسیونی و مینی امولسیونی با استفاده از آغازگرهای گرمایی در دمای 300°C - 50°C گزارش و تجاری شده است. در پتنت US 3894978 از طریق آکریلاته کردن مواد اولیه رزین آلکید در دمای 300°C - 250°C ، یک رزین آلکید رقیق شونده در آب تهیه شده است که این سامانه ها از نظر پایداری دارای خواص مطلوبی نمی باشند. در پتنت US 6262149 B با استفاده از پلیمر شدن امولسیونی انواع مونومرهای غیر اشباع و رزین آلکید عامل دار شده ی سولفوناته، یک رزین آلکید/آکریلیک آب پایه با استفاده از آغازگرهای گرمایی نظیر پرسولفات ها در دمای 80°C تهیه شده است. در رزین های حاصل از این روش به علت حضور گروه های قطبی و آبدوست در بدنه پلیمر، فیلم حاصل از این رزین ها نسبت به آب حساس باقی می ماند و مقاومت کمی در برابر آب از خود نشان می دهد. بنابراین با توجه به معایب و محدودیت های موجود در این روش امروزه کمتر در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد. در پتنت US 6369135 B با استفاده از پلیمر شدن مینی-امولسیونی رزین آلکید و انواع مونومرهای غیر اشباع (استایرن، آکریلات ها و غیره) در محدوده دمایی 80°C - 60°C با استفاده از آغازگرهای حرارتی نظیر پرسولفات ها یک رزین آلکید/آکریلیک آب-

پایه تهیه شده است. رزین آلکید مورد استفاده در این پتنت متوسط روغن بر پایه اسید چرب سویا، ۸۰٪ جامد و ۲۰٪ حلال می‌باشد. در این پتنت گزارش شده است که رزین آلکید در برخی نمونه‌ها باعث پایین آمدن سرعت پلیمر شدن می‌شود. بر طبق پژوهش‌های انجام گرفته تهیه رزین آلکید/آکریلیک آب-پایه در دمای محیط با خواص بهینه گزارش نشده است، در ثبت اختراع حاضر برای اولین بار گزارش می‌شود.

۵-ارائه راه حل برای مشکل فنی موجود

در این اختراع رزین آلکید/آکریلیک آب-پایه طی دو مرحله آماده کردن مینی‌امولسیون و پلیمر شدن نمونه‌ها تهیه شد.

مرحله ۱-آماده کردن مینی‌امولسیون

ابتدا کمک‌پایدارکننده امولسیون از نوع ترکیبات آگریز (۱/۲-۵/۰٪)، امولسیون‌کننده آنیونی (۱/۲-۵/۰٪) و عامل بافر (۱۵/۰-۰/۰٪) در مقدار محاسبه شده‌ای از آب مقطر حل و به مدت ۴۰-۵ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای اتاق همزده شدند. سپس به فاز آلی (رزین آلکید، عامل شبکه‌ای‌کننده دی‌آکریلاتی، مونومرهای آکریلیک، استیرن و غیره) اضافه شده و پس از مدت ۱۲۰-۵ دقیقه اختلاط، مخلوط حاصل به مدت ۹۰-۰ دقیقه تحت همگن‌ساز اولتراسونیک (امواج فراصوت) قرار گرفته و در نهایت یک مینی‌امولسیون پایدار روغن در آب تهیه شد.

مرحله ۲: پلیمر شدن نمونه‌ها

برای انجام واکنش پلیمر شدن نمونه‌ها از یک راکتور شیشه‌ای یک لیتری مجهز به کندانسور، همزن الکتریکی (همراه با پره لنگری)، ورودی نیتروژن، ورودی تغذیه مواد، ورودی دماسنج برای کنترل دمایی، شیر خروجی و حمام گردش دهنده آب استفاده شد. پس از برقراری جو خنثی داخل راکتور مینی‌امولسیون آماده شده به راکتور منتقل می‌شود. برای شروع واکنش پلیمر شدن مقدار لازم از سامانه آغازگرهای اکسایشی-کاهشی (عامل: اکسند/کاتالیزور فلزی/کی‌لیت‌ساز/کاهنده) به صورت جداگانه به راکتور تزریق شدند. پس از اضافه کردن آغازگر واکنش به مدت ۱۰-۱ ساعت ادامه یافت. مجموعه آزمایش‌هایی جهت بهینه شدن پارامترهای مختلف و دستیابی به فرمولاسیون بهینه و خواص مطلوب رزین آلکید/آکریلیک آب‌پایه، در دمای محیط انجام شد که درصد وزنی اجزای ضروری استفاده شده در فرمولاسیون مینی‌امولسیونی، در جدول ۱ آمده است. شکل ۱، تصویر آزمایشگاهی راکتور شیشه‌ای یک لیتری استفاده شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱: درصد وزنی مواد استفاده شده نسبت به کل اجزای فرمولاسیون.

سامانه آغازگرهای اکسایشی-کاهشی ^۱				شبکه‌ای کننده	مونومرهای غیراشباع	مونومرهای آکریلاتی	رزین آلکید	اجزای فرمولاسیون
کاهنده	کی لیت‌ساز	کاتالیزور فلزی	اکسنده					
۰/۰۱-۳	۰/۰۵-۰/۲	۰/۰۱-۰/۰۵	۰/۰۱-۳	۰/۱-۶	۰-۱/۵	۲۰-۳۰	۲۰-۳۰	مقدار مورد استفاده(٪وزنی)

۱- درصد وزنی اجزای سامانه‌ی آغازگرهای اکسایشی-کاهشی بر پایه وزن مونومر می‌باشد.



شکل ۱: راکتور شیشه‌ای یک لیتری استفاده شده.

۶- مزایای اختراع

مزیت‌های این اختراع نسبت به موارد مشابه عبارتند از:

- ۱- آب ارزان قیمت و بدون خطر زیست محیطی جایگزین حلال نفتی شده است.
- ۲- به دلیل انجام واکنش در دمای محیط نیازی به تجهیزات جدید و گرانی قیمت نمی‌باشد.
- ۳- در این اختراع از مصرف انرژی جلوگیری می‌شود و این امر از لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به صرفه می‌باشد.
- ۴- آغازگرهای اکسایشی-کاهشی با دارا بودن انرژی فعالسازی پایین، رادیکال‌ها را به سرعت و در دمای پایین ایجاد می‌کنند و باعث بالا رفتن سرعت پلیمرشدن می‌شوند.
- ۵- لاتکس آلکید/آکریلیک حاصله با دارا بودن اندازه ذرات نانومتری، پایداری بیش از ۹ ماه، تشکیل فیلم پیوسته و یکنواخت قابل استفاده در انواع کاربردها می‌باشد.
- ۶- این اختراع، با هزینه پایین قابل تولید می‌باشد.
- ۷- لاتکس حاصله دارای درصد ناچیزی مونومر آزاد باقیمانده می‌باشد که این امر منجر به بهبود خواص لاتکس می‌شود.
- ۸- پوشش‌های حاصله از این روش مقاومت به زردگرایی بالایی دارند.
- ۹- در این اختراع، حدود ۲۰-۳۰ دقیقه پس از شروع واکنش درصد تبدیل مونومر به پلیمر بیش از ۸۰٪ می‌شود در صورتی که در موارد مشابه این مقدار درصد تبدیل مونومر به پلیمر، پس از گذشت ۳-۴ ساعت از زمان واکنش بدست می‌آید.
- ۱۰- به دلیل استفاده از مونومرهای آکریلیک و سایر مونومرهای غیر اشباع مناسب سرعت خشک شدن رزین حاصله بالا بوده و سریعاً قابل بهره‌برداری می‌باشد.
- ۱۱- پوشش‌های حاصل از این اختراع، مقاومت بالایی در برابر آب، اسید و باز، مواد شیمیایی و محیط دارند.

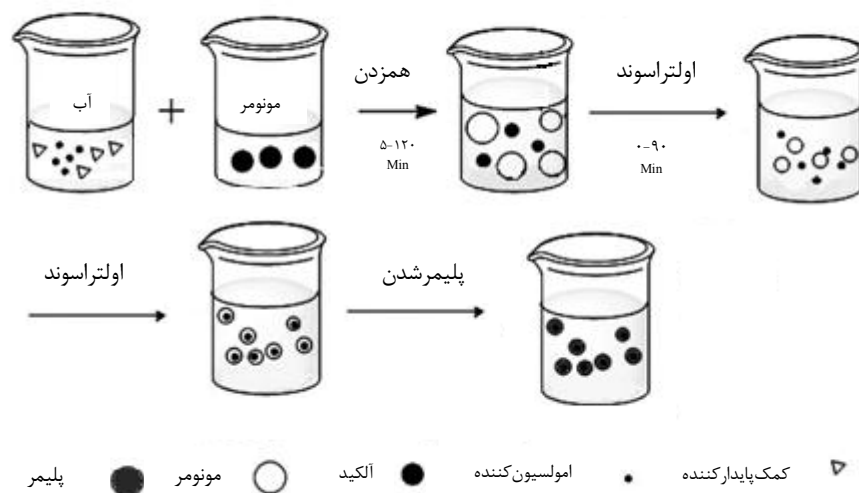
۷- مثال اجرایی

فرایند تهیه رزین آلکید/آکریلیک آبپایه در این اختراع بصورت شکل ۲ می‌باشد.

رزین آلکید/آکریلیک آبپایه حاصل از این فرایند

در این فرایند مقادیر معینی از رزین آلکید (۲۰۰-۱۰۰ گرم)، مونومرهای آکریلیک (۲۰۰-۱۰۰ گرم) و سایر مونومرهای غیر اشباع (۲۰-۵ گرم)، محلول آبی امولسیون‌کننده (۱۵-۵ گرم) و کمک پایدارکننده (۱۵-۵ گرم) با یکدیگر توسط دستگاه اولتراسونیک مخلوط شدند، سپس مخلوط تهیه شده به راکتور منتقل شد. برای شروع واکنش پلیمرشدن رادیکالی محلول آبی اکسنده، کاتالیزور فلزی، کی‌لیت‌ساز و کاهنده به صورت جداگانه به راکتور تزریق شدند و دور همزن به ۴۰۰ rpm رسانیده شد، سپس واکنش به مدت ۱۰-۱ ساعت ادامه یافت، بدین روش، لاتکس آلکید/آکریلیک آبپایه تهیه شد. سپس ویژگی‌های لاتکس مینی‌امولسیون (وضعیت ظاهری، چگونگی تشکیل فیلم

کیفیت فیلم خشک، پایداری نگهداری گرمایی و سرمایی، زمان خشک شدگی فیلم‌های حاصله، مقاومت زردگرایی، مقاومت به آب، اسید و باز، مواد شیمیایی، جوی و غیره) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون‌های کنترل کیفیت (سختی، خراش، مندرل، چسبندگی، براقیت، ضربه و غیره)، توزیع وزن مولکولی، دمای انتقال شیشه‌ای، توزیع اندازه ذرات، مورفولوژی سطح فیلم حاصله و غیره نشان داد، رزین آلکید/آکریلیک سنتز شده دارای خواص مثبت هر دو رزین آلکید و آکریلیک می‌باشد و در انواع کاربردها قابل استفاده و فاقد خطر زیست محیطی است.



شکل ۲: فرایند تهیه رزین آلکید/آکریلیک آب پایه.

۸- کاربرد صنعتی اختراع

کاربرد صنعتی این اختراع در صنعت رنگ و رزین می‌باشد و قابلیت تولید در مقیاس بالا را دارا می‌باشد.

چکیده

آبپایه نمودن رزین پرکاربرد آلکید با مونومرهای غیراشباع آکریلیک و غیره در شرایط بهینه از اهمیت بالایی برخوردار است. هنگام استفاده از آغازگرهای گرمایی در دمای 300°C - 50°C ، مقدار زیادی مونومر آزاد در لاتکس باقی می‌ماند که خواص مطلوب لاتکس را تحت تاثیر قرار می‌دهد و نیازمند به انرژی حرارتی و تجهیزات گرانتقیمت می‌باشد. در اختراع حاضر، رزین آلکید/آکریلیک آبپایه توسط روش پلیمریزاسیون مینی‌مولسیون با استفاده از سامانه‌ی آغازگرهای اکسایشی-کاهش‌ی در دمای محیط تهیه شده است. با توجه به اینکه واکنش پلیمرشدن رادیکالی انواع مونومرهای غیراشباع آکریلیک و غیره در حضور رزین آلکید در دمای محیط انجام می‌شود نیاز به انرژی حرارتی و تجهیزات گرانتقیمت نمی‌باشد و این امر از لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به‌صرفه می‌باشد. رزین آلکید/آکریلیک حاصله به دلیل دارا بودن خواص مثبت هر دو رزین آلکید و آکریلیک در فرمولاسیون رنگ‌های آبپایه و انواع پوشش‌ها قابل استفاده و فاقد خطر زیست‌محیطی می‌باشد.