



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată  
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **147459**

(61) Perfectionare la brevet:  
Nr.

(22) Data de depozit: **30.04.1991**

(62) Divizată din cererea:  
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr.

(41) Data publicării cererii:

BOPI nr.

(87) Publicare internațională:  
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:  
**30.12.1998** BOPI nr. **12/1998**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:  
BOPI nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 0 295117; 0460940**

(71) Solicitant: **CENTRUL DE CERCETĂRI PROTECȚII ANTICOROZIVE, LACURI ȘI VOPSELE, BUCUREȘTI, RO;**

(73) Titular: **CENTRUL DE CERCETĂRI PROTECȚII ANTICOROZIVE, LACURI ȘI VOPSELE, BUCUREȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **ROBU CONSTANTIN, BUCUREȘTI, RO; MOGA NICULAE, BUCUREȘTI, RO; CRISTOFOR DAN, BUCUREȘTI, RO; ȘERBAN RADU, BUCUREȘTI, RO; MATEESCU MARTHA, BUCUREȘTI, RO; ANDREI GENOVEVA, BUCUREȘTI, RO; ENACHE FLORICA, BUCUREȘTI, RO; MATEEAȘ FLORICA, BUCUREȘTI, RO; AGAPIE MARIA, BUCUREȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **COMPOZIȚIE DE RĂȘINĂ EPOXIDICĂ MODIFICATĂ,  
DILUABILĂ CU APA, CU USCARE LA AER, ȘI PROCEDEU DE  
OBTINERE A ACESTEIA**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la o compoziție de rășină epoxidică modificată, diluabilă cu apa, cu uscare la aer, care conține rășina epoxidică, acizi grași monocarboxilici, monomeri vinilici, acid monocarboxilic *alfa*, *beta*-nesaturat, amină volatilă, sicativi, inițiatori și regulatori de catenă. Totodată, invenția descrie și un procedeu de

obținere a acestei compoziții, constând în reacția rășinii epoxidice cu acizi grași monocarboxilici, modificare cu monomeri vinilici și un acid monocarboxilic *alfa*, *beta*-nesaturat, diluare cu solvenți organici miscibili cu apa, neutralizare și sictivare.

Revendicări: 2

RO 113990 B1



Invenția se referă la o compoziție de rășină epoxidică, modificată, diluabilă cu apă, cu uscare la aer, folosită pentru obținerea de lacuri, grunduri sau emailuri în industria de vopsele și la un procedeu de obținere a acesteia.

Se cunosc rășini de tip ester epoxi dispersabili cu apă, pornind de la diglicidil eteri ai bisfenolului A, esterificați cu acizi grași, monocarboxilici și modificați cu monomeri (**GB 1550822**). Acestea prezintă dezavantajul că dau pelicule cu elasticitate slabă, rezistență la intemperii și apă, redusă.

Se cunosc, de asemenea, compoziții ce pornesc de la rășini epoxidice care se esterifică cu acizi grași nesaturați și se semiersterifică apoi cu anhidridă ftalică (**GB 1090669**). Acestea prezintă dezavantajul obținerii de produse cu stabilitate slabă în timp, iar peliculele cu duritate reduse.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a stabili proporția optimă a reactanților și a parametrilor de lucru care să asigure obținerea unei rășini superioare.

Compoziția de rășină epoxidică modificată, diluabilă cu apă, cu uscare la aer, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că cuprinde : 25 ... 35 % rășină epoxidică cu un indice epoxi cuprins între 0,19 și 0,22, 30 și 40 % acizi grași, monocarboxilici aleși dintre acizi grași din uleiul de in, uleiul de soia, uleiul de ricin deshidratat, 30 ... 45 % monomeri vinilici, de tip stiren sau derivați ai acestuia, de tip ester alchilici  $C_1 - C_8$  ai acidului acrilic și/sau metacrilic, 7 ... 15 % acid monocarboxilic  $\alpha, \beta$  - nesaturat, 5 ... 20 % amină volatilă, de tip amoniac și/sau trietilamină, și/sau dimetiletanolamină, și/sau dimetilamină, 0,5 ... 2 % sicativi de tip octoat de cobalt, plumb, calciu, mangan, zirconiu, 0,5 ... 1 % inițiatori ca ditert-butilperoxid și 0,1 ... 0,5 % regulator de catenă, de tip dodecil mercaptan.

Procedeu de fabricare a acestei compoziții polimere, conform invenției, constă din reacția dintre rășina epoxidică, cu indice epoxi, cuprins între 0,19 și 0,22 cu acizi grași monocarboxilici aleși dintre acizii grași din ulei de in, ulei de soia, ulei de ricin deshidratat, rășină modificându-se apoi cu monomeri vinilici, de tip stiren sau derivați ai acestuia, de tip ester alchidici

$C_1 - C_8$  ai acidului acrilic și/sau metacrilic și un acid monocarboxilic *alfa, beta*-nesaturat, urmată de reacția de deschidere a ciclului epoxi la o temperatură de 185 ... 245°C, temperatura menținându-se până ce indicele de aciditate scade sub 10 mg KOH/g, apoi compoziția se modifică cu monomeri, prin picurarea acestui amestec, la o temperatură cuprinsă între 140 ... 170°C, picurarea efectuându-se continuu și uniform, timp de 4 ... 12 h, apoi are loc o diluare cu solvenți organici, miscibili cu apa, ca etilglicol, butilglicol, butanol până se atinge un conținut de substanțe nevolatile de 55 ... 80 %, apoi se neutralizează cu 5 ... 20 % amină volatilă la temperatura camerei, folosindu-se amoniac și/sau trietilamină și/sau dimetiletanol amină și/sau dimetilamină până se atinge un pH de 7 ... 10, apoi se introduc sicativi din clasa octoatilor de Co, Pb, Ca, Mn, Zr și , în final, se diluează cu apă compoziția.

Invenția prezintă mai multe avantaje :

- rășinile obținute prin procedeul descris în invenție sunt mai puțin toxice și au proprietăți peliculogene superioare.

Se dau, în continuare, câteva exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Într-un reactor de sticlă de 1,3 l, prevăzut cu sistem de agitare încălzire, răcire, cot Dean Stark, refrigerent, pâlnie de picurare, termometru, se introduc 300 g acizi grași, din ulei de in și 0,16 g hidroxid de sodiu. Se încălzește la 150°C și se adaugă, în 20 ... 40 min, 300 g rășină epoxidică mărunțită astfel ca temperatura să nu scadă sub 130°C. Se încălzește la 185°C și se menține temperatura de reflux de xilen până ce scade sub 5 mg KOH/g 100 rășină. Se extrage xilenul cu vid și se răcește la 160°C. Se începe picurarea amestecului : 300 g stiren, 90 g acid acrilic, 5 g dodecilmercaptan, 10 g ditertbutilperoxid, 20 g etilglicol, picurare ce se continuă uniform timp de 6 h. Se obține o rășină cu un conținut de substanțe nevolatile de 83%,  $\eta_{sp}/c = 68$  mg KOH/g rășină 100%, viscozitate Höppler 50% în etilglicol, la 25°C, de 6 P. Se diluează cu etilglicol până la un conținut de substanțe nevolatile de 70 %.

**Exemplul 2** Într-un reactor ca cel din exemplul 1, se introduc 400 g acizi grași

din ulei de ricin deshidratat, 0,21 g hidroxid de sodiu și se încălzește la 150°C. Se introduce, timp de 20 ... 40 min, 300 g rășină epoxi mărunțită astfel, ca temperatura să nu scadă sub 130°C. Se încălzește la 195°C, se instalează reflux de xilen, ce se menține până ce este de sub 10 mg KOH/g rășină 100 %. Se extrage xilenul cu vid, se răcește la 170°C. Se picură constant și uniform, timp de 4 h, amestecul de 225 g stiren, 68 g acid acrilic, 7,5 g diterțbutilperoxid, 3,8 g dodecilmercaptan, 20 g etilglicol. Dacă se obține o conversie sub 95 % se suplimentează peroxidul cu 30 %.

Se obține o rășină cu un conținut de substanțe nevolatile de 83 %, la 53 mg KOH/g, viscozitate Höppler 50 %, în etilenglicol, 25°C de 4,2 P. Se diluează cu etilenglicol, până la un conținut de substanțe nevolatile de 70 %.

**Exemplul 3.** Într-un reactor ca cel din exemplul 1, se introduc 300 g acizi grași, din ulei de soia și 0,16 g NaOH. Se încălzește la 150°C și se adaugă, în 20 ... 40 min, 250 g rășină epoxidică mărunțită, astfel ca temperatura să nu scadă sub 130°C. Se încălzește la 200°C și se menține temperatura cu reflux de xilen până scade sub 10 mg KOH/g rășină 100 %. Se extrage xilenul cu vid și se răcește la 140°C. Se începe picurarea amestecului 345 g stiren, 103 g acid acrilic, 12 g diterțbutilperoxid, 6 g dodecilmercaptan, 20 g etilglicol, picurare ce se continuă uniform timp de 12 ore. Se obține o rășină cu conținut de substanțe nevolatile de 83 %, indice de aciditate de 80 mg KOH/g rășină 100%, viscozitate Höppler, în 50 % în EG etilenglicol, la 8,2 P. Se diluează cu EG până la NV= un conținut de substanțe nevolatile de 70 %.

**Exemplul 4.** Într-un reactor ca cel descris în exemplul 1, se introduc 300 g acizi grași din ulei de in și 0,16 g NaOH. Se încălzește la 150°C, se introduc 350 g rășină epoxidică în 20 ... 40 min, astfel ca temperatura să nu scadă sub 130°C. Se încălzește la 230°C și se menține temperatura de reflux a xilenului până la mai mic de 10 mg KOH/g. Se extrage xilenul cu vid și se răcește la 160°C. Se picură uniform și continuu timp de 6 h amestecul: 262 g stiren, 79 g acid acrilic,

9 g diterțbutil peroxid, 5 g dodecilmercaptan, 20 g etilglicol. Se obține o rășină cu NV= 83%, la= 61 mg KOH/g, viscozitate Höppler 50 % EG în etilenglicol la 25°C = 8,5 P. Se diluează cu n butanol pentru NV un conținut de substanțe nevolatile de 70 %.

**Exemplul 5** Într-un reactor ca cel descris în exemplul 1, se introduc 400 g acizi grași din ulei de in și 0,21 g NaOH. Se încălzesc la 150°C, se introduce rășina epoxidică, timp de 20 ... 40 min, astfel ca temperatura să nu scadă sub 130°C. Se încălzește la 210°C și se instalează reflux de xilen ce se menține până scade sub 10 mg KOH/g se răcește la 160°C când se picură timp de 8 h amestecul de 300 g stiren, 90 g acid acrilic, 10 g diterțbutil peroxid, 5 g dodecilmercaptan. Se obține o rășină cu NV conținut de substanțe nevolatile de 83%, la=64 g KOH/g, viscozitate Höppler în 50 % EG , la 25°C = 6P. Se diluează pentru NV un conținut de substanțe nevolatile de 70 % cu n-butanol.

**Exemplul 6.** Se obține semifabricatul din acizi grași, din ulei de in și rășină epoxidică, ca în exemplul 5. Se răcește la 160°C. Se picură, timp de 8 h, amestecul: 200 g stiren, 200 g metacrilat de metil, 90 g acid acrilic, 10 g diterțbutilperoxid, 20 g etilglicol. Se obține o rășină cu aspect ușor opalescent, cu NV=85%, la=58 mg KOH/g, viscozitate Höppler la 25°C, în 50 % EG=7,3 P.

**Exemplul 7.** Se obține semifabricatul acizi grași de in și rășină epoxi ca în exemplul 5. Se răcește la 160°C. Se picură timp de 8 h, amestecul de 200 g stiren, 200 g metacrilat de izobutil, 140 g acid acrilic, 10 g diterțbutilperoxid, 20 g etilglicol. Se obține o rășină limpede cu NV=86%, la= 87 mg KOH/g, viscozitate = 3,8 P la 25°C, în 50 % etilglicol. Se diluează pentru NV=70 % cu etilglicol.

**Exemplul 8.** Se obține semifabricatul rășină epoxidică din acizi grași de in ca în exemplul 5. Se picură continuu și uniform timp de 8 h, la 160°C, amestecul de 400 g metacrilat de izobutil, 70 g acid acrilic, 10 g diterțbutilperoxid, 20 g etilglicol. Se obține o rășină cu NV=85,5 %, la=45 mg KOH/g, viscozitate în 50 % în etilenglicol, la 25°C= 4,4. Se diluează cu etilenglicol pentru NV= 70 %.

**Exemplul 9** Se iau 100 g rășină cu NV=70%, realizată ca în exemplul 5. Se omogenizează cu 1,4 g octoat de Pb 24%, 1,4 g octoat de calciu 10%, 0,5 g octoat de cobalt 10% și 7 g trietilamină. Se diluează cu 85 g apă demineralizată. Se trasează pelicule din lacul obținut pe placă metalică și de sticlă. Se obțin, după 7 zile, următoarele caracteristici : duritate perso= 193 s, elasticitate Erichsen=5,8 mm, aderență bună, rezistență bună la apă, aspect lucios, uniform, incolor.

### Revendicări

1. Compoziție de rășină epoxidică modificată, diluabilă cu apa, cu uscare la aer, pe bază de rășină epoxidică, acizi grași monocarboxilici, monomeri vinilici și un acid monocarboxilic,  $\alpha$ ,  $\beta$ , nesaturat, **caracterizat prin aceea că** aceasta cuprinde 25 ... 35 % rășină epoxidică cu un indice epoxi cuprins între 0,19 și 0,22, 30 și 40 % acizi grași monocarboxilici aleși dintre acizii grași din uleiul de in, uleiul de soia, uleiul de ricin deshidratat, 30 ... 45 % monomeri vinilici, de tip stiren sau derivați ai acestuia, de tip ester alchilici  $C_1 - C_8$  ai acidului acrilic și/sau metacrilic, 7 ... 15 % acid monocarboxilic  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturat, 5 ... 20 % amină volatilă, de tip amoniac și/sau trietilamină, și/sau dimetiletanolamină, și/sau dimetilamină, 0,5 ... 2 % sicativi de tip octoat de cobalt, plumb, calciu, mangan, zirconiu, 0,5 ... 1 % inițiatori ca ditertbutilperoxid și 0,1 ... 0,5 % regulator de catenă de tip dodecil mercaptan, procente fiind exprimate în greutate.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Marin Elena**  
Examinator: **ing. Corina Pușcaș**

2. Procedeu de obținere a compoziției de rășină epoxidică, modificată diluabilă cu apă, cu uscare la aer, constând din reacția dintre rășina epoxidică cu acizi grași monocarboxilici, modificare cu monomeri vinilici și acid monocarboxilic  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturat, diluare cu solvenți organici miscibili cu apa neutralizare și sictivare, **caracterizat prin aceea că** are loc reacția rășinii epoxidice, cu indice epoxi, cuprins între 0,19 și 0,22 cu acizi grași monocarboxilici aleși dintre acizii grași din ulei de in, ulei de soia, ulei de ricin deshidratat, rășină modificându-se apoi cu monomeri vinilici, de tip stiren sau derivați ai acestuia de tip ester alchidici  $C_1 - C_8$  ai acidului acrilic și/sau metacrilic și un acid monocarboxilic alfa, beta-nesaturat, urmată de reacția de deschidere a ciclului epoxi, la o umplutură de 185 ... 245°C, temperatura menținându-se până ce indicele de aciditate scade sub 10 mg KOH/g, apoi compoziția se modifică cu monomeri prin picurarea acestui amestec la o temperatură cuprinsă între 140 și 170°C picurarea efectuându-se continuu și uniform timp de 4 ... 12 h, apoi are loc o diluare cu solvenți organici miscibili cu apa ca etilglicol, butilglicol, butanol până se atinge un conținut de substanțe nevolatile de 55 ... 80 %, apoi se neutralizează cu 5 ... 20 % amină volatilă la temperatura camerei, folosindu-se amoniac și/sau trietilamină și/sau dimetiletanol amină și/sau dimetilamină până se atinge un pH de 7 ... 10, apoi se introduc sicativi din clasa octoatilor de Co, Pb, Ca, Mn, Zr și , în final, se diluează cu apă compoziția.

