



(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: **96-01898**

(22) Data de depozit: **07.02.1995**

(30) Prioritate: **31.03.1994 US 08/221,161;**

(41) Data publicării cererii:  
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:  
**30.07.2002** BOPI nr. **7/2002**

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

(61) Perfecționare la brevet:  
Nr.

(62) Divizată din cererea:  
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr. **US 95 / 01545 07.02.1995**

(87) Publicare internațională:  
Nr. **WO 95/26997 12.10.1995**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 0327039; 044816; US 4540750**

(71) Solicitant: **PPG INDUSTRIES INC., PITTSBURGH, US;**

(73) Titular: **PPG INDUSTRIES INC., PITTSBURGH, US;**

(72) Inventatori: **CARLBLOM LELAND H., GIBSONIA, US;**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI;**

(54) **RĂȘINĂ POLIAMINO-POLIEPOXIDICĂ RETICULATĂ, PENTRU  
ACOPERIRE DE TIP BARIERĂ**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la o rășină poliamino-poliepoxidică pentru acoperire, de tip barieră pentru gaz, utilizată pentru aplicare pe materiale pentru ambalaje cum sunt containerele polimerice, acoperiri care prezintă o permeabilitate mai mică în condiții de umiditate înaltă, prin includerea unui conținut aromatic mare în sisteme reticulate, cu un exces substanțial de poliamină. Poliamina este un aduct alunei

poliamine care are un conținut aromatic mare, reacționat cu epichelorhidrină, cu un anumit polieoxid, rășina epoxi de tip Novolac, rășina epoxi cu bisfenol F sau baze Mannich fenol/formaldehidă. Aductul poliaminic este reticulat cu polieoxid, care, de asemenea, poate avea conținut aromatic, cu excluderea rășinilor epoxi cu bisfenol A.

Revendicări: 17

RO 117797 B1



# RO 117797 B1

Prezenta invenție se referă la o rășină poliamino-poliepoxidică reticulată pentru acoperire de tip barieră care se aplică pe materiale de ambalare sau pe containere folosite în industria alimentară, petrolieră sau în medicină.

5           Materialele plastice și-au aflat utilizare crescândă ca înlocuitori pentru containerele din sticlă și metal, folosite, în special, la ambalarea alimentelor și băuturilor. Printre avantajele unor asemenea ambalaje din materiale plastice se pot enumera: greutate mai mică, risc redus la spargere în opoziție cu sticla, și costuri potențiale mai mici. Totuși, lipsa proprietăților de barieră pentru gaze, cum sunt dioxidul de carbon și/sau oxigenul, ale materialelor plastice pentru ambalare, cum sunt poliolefinele, de exemplu, polietilena și polipropilena, 10           polietilentereftalatul și policarbonații, reprezintă dezavantaje majore la ambalarea multor alimente și băuturi. Întrucât, multe alimente și băuturi sunt sensibile la oxidare și trebuie să fie protejate față de acțiunea oxigenului pentru a preveni decolorarea sau alte efecte negative. În plus, containerele din plastic pentru băuturi au probleme de stabilitate la depozitare comparativ cu sticla și metalul, datorită pierderii de dioxid de carbon sau datorită 15           penetrării oxigenului prin containerul din plastic.

În plus, față de utilizarea în domeniul alimentar, acoperirile de tip barieră sunt utilizate pentru flacoane medicale din plastic și alte asemenea și pentru containere din plastic pentru combustibili.

20           Sunt cunoscute diferite tipuri de rășini destinate acoperirilor de tip barieră. Astfel, în scopul obținerii acoperirilor de tip barieră se utilizează rășini cristaline termoplastice, cum sunt clorura de viniliden sau alcoolul etilen vinilic.

25           Fiecare din aceste materiale s-au retras din competiție. Polimerii pe bază de etilenă-alcool vinilic își pierd proprietățile de barieră prin expunere la apă și ambalajele din aceste materiale, în general, nu pot să suporte încălzirea sub abur presurizat în procesul de 30           pasteurizare, fără pierderea performanțelor de barieră de protecție. Polimerii pe bază de clorură de viniliden au fost recunoscuți ca având excelente proprietăți de barieră pentru gaz, dar prepararea unor astfel de polimeri pe bază de clorură de viniliden, în general, poate fi făcută în condiții de presiune înaltă. În plus, dacă materialele de barieră pe bază de clorură de viniliden includ atomi de halogen, la incinerare ele vor ridica probleme legate de protecția mediului. În mod suplimentar, atât polimerii pe bază de clorură de viniliden, cât și polimerii pe bază de etilenă-alcool vinilic își pierd proprietatea de adeziune după ce suferă procesul de tratare cu abur.

35           Se cunoaște un agent de reticulare pentru rășini epoxi cuprinzând aductul liber de grupări epoxi obținut prin reacția unei a) amine, b) a unei rășini poliepoxidice cu funcționalitate mai mare de 2 și opțional un accelerador pentru reacția de recuperare și un solvent pentru agentul de reticulare (EP 0044816).

40           Se cunoaște o compoziție termoreactivă cuprinzând drept componente de reticulare un material selectat din grupa constând din: un polieoxid, un plioxalat sau amestecuri ale acestora și o rășină polimerică amino-funcțională negelifiată reprezentând un produs de reacție a unei poliamine și a unui polieoxid aflați în raport molar de 2,0:1 la 0,83:1,5, utilizată în compoziții de acoperire de tip barieră (EP 0327039).

45           De asemenea, se cunosc acoperiri de tip barieră pe bază de rășini poliamino-poliepoxidice pentru containere din plastic [US 2830721 (Pinsky și colaboratorii)]. Scopul acestei acoperiri de tip barieră este de a reduce penetrarea solvenților organici prin containerele de polietilenă. Pentru containerele polimerice pentru alimente și băuturi, va fi de dorit să se furnizeze acoperiri de tip barieră care au permeabilități mai reduse pentru oxigen și/sau dioxid de carbon și sensibilitate minoră la umiditate, comparativ cu cea descrisă în brevetul menționat.

# RO 117797 B1

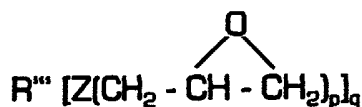
În scopul realizării acoperirilor de tip barieră cu permeabilitate foarte redusă se cunosc rășini poliamino-poliepoxidice cu conținut înalt de azot aminic [Cerere de brevet US 07/767458 și brevetele US 5006381; 5008137 (toate aparținând lui Nugent și colaboratorii)]. Poliaminele preferate descrise în aceste brevete sunt polietilen poliamine, ca tetraetilen-pentamina. 50

Deși, aceste acoperiri și-au găsit o acceptare comercială ca acoperiri de tip barieră pentru containere polimerice, totuși, sunt de dorit îmbunătățiri suplimentare. În particular, ar fi de dorit să se îmbunătățească performanța acestui tip de acoperiri în condiții de umiditate înaltă. 55

Metaxililendiamina este cunoscută ca fiind un agent de reticulare pentru rășinile poliepoxidice. Astfel, în brevetul US 4605765 (Miyamoto și colaboratorii) este descrisă utilizarea produsului de reacție funcțional aminic al metaxililendiaminei cu epiclohidrina, ca agent de reticulare pentru rășinile poliepoxidice. Se prezintă un raport de reticulare convențional de aproximativ 1 echivalent de hidrogen aminic în produsul de reacție per grupare epoxi. 60

Se cunosc amide obținute prin reacția dintre *meta* sau *para*-xililendiamina cu acizi organici care servesc drept straturi de tip barieră pentru gaz (US 4908272; 4983719; 5028462), dar aceste amide nu reprezintă lichide care pot fi folosite ca acoperiri. 65

Prezenta invenție se referă la o rășină poliamino-poliepoxidică reticulată pentru acoperire de tip barieră care conține produsul de reacție dintre o poliamină (A) și un polieoxid (B) cu structura:

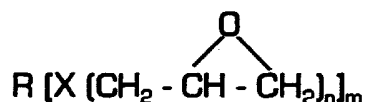


în care: R''' este fenilen sau naftilen; 70  
 Z este N, NR', CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>NR', O, C(O)-O, sau combinații ale acestora;  
 R' este o grupă alchil, conținând 1...3 atomi de carbon sau o grupă cianetil sau cianpropil;  
 p este 1 sau 2; și  
 q este 2...4;

la un raport dintre hidrogenul aminic activ din (A) și grupa epoxi din (B) de cel puțin 1,5:1, caracterizat prin aceea că, poliamina (A) este un produs de reacție negelifiat dintre: 80

(I) o poliamină inițială în care cel puțin 50% dintre atomii de carbon sunt aromatici; și

(II) cel puțin una dintre următoarele:  
 (a) epiclohidrină; 85  
 (b) un polieoxid cu structura



în care: R este fenilen sau naftilen; 90  
 X este N, NR', CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>NR', O, C(O)-O, sau combinații ale acestora;  
 R' este o grupă alchil, conținând 1...3 atomi de carbon sau o grupă cianetil sau cianpropil;  
 n este 1 sau 2; și  
 m este 2...4; 95

# RO 117797 B1

(c) o rășină epoxi novolac sau o rășină epoxi bis-fenol F; sau

(d) formaldehidă și un fenol cu structura:

100



în care: R'' este o grupare aromatică sau o grupare aromatică condensată, care poate conține substituenți alchil cu 1...4 atomi de carbon.

105

Prin aplicarea invenției se obțin avantaje care decurg din faptul că rășinile poliamino-poliepoxidice reticulate respective conferă acoperirilor de tip barieră în care sunt utilizate, nu numai permeabilitate redusă pentru oxigen și/sau dioxid de carbon, dar și capacitatea de a menține excelente proprietăți de barieră în condiții de înaltă umiditate.

S-a descoperit că peliculele reticulate de rășini poliepoxid-poliamidice care au o rețea moleculară care constă predominant din două grupări moleculare:

110

1) grupări poliaminice care conțin grupări aromatice de tipul  $>NR\phi RN<$ , (unde: R este alchil care conține 1 sau 2 atomi de carbon și  $\phi$  reprezintă un nucleu benzenic);

2) grupări  $-CH_2-CH(OH)CH_2-$  (grupări 2-hidroxiopropilenice)

115

au o capacitate surprinzătoare de a menține permeabilitatea redusă în condiții de înaltă umiditate. Excelente proprietăți de barieră pot fi atinse când rețeaua peliculei conține numai aceste două grupări moleculare sau în mod substanțial numai aceste două grupări moleculare (cel puțin 85% în greutate, preferabil, cel puțin 90% în greutate, cel mai preferat, cel puțin 95% în greutate).

120

O caracteristică a componentei poliaminice, a prezentei invenției, este că ea conține cel puțin 50% din atomii săi de carbon în nucleul aromatic. Într-o realizare particulară, R din gruparea  $>NR\phi RN<$  conține un singur atom de carbon, prin aceasta cel puțin 70% din atomii de carbon sunt în nucleele aromatice. Într-un exemplu specific, gruparea poliaminică din rețea poate fi un fragment al unei poliamine inițiale care este o grupare benzenică sau naftalenică polisubstituită cu aminometil, de exemplu, xililendiamină.

125

Este de înțeles că perfecționări semnificative, în concordanță cu prezenta invenție, pot fi atinse în sfera performanțelor optime ale grupărilor preferate descrise mai sus. În plus, față de grupările preferate, rețeaua moleculară poate conține grupări moleculare suplimentare, astfel ca grupări  $-O-\phi-O-$ , grupări  $-O-\phi-N<$  sau combinații ale acestora, până în momentul în care se realizează excelente proprietăți de barieră în condiții de umiditate. În timp ce, este, în general, de dorit, maximalizarea conținutului de grupări moleculare preferate, s-a găsit a fi avantajos în mod suplimentar, ca, conținutul anumitor grupări moleculare să fie minimalizat în rețeaua polimerului reticulat, sau absent din rețeaua polimerului reticulat. Grupările care sunt, de preferință, evitate includ catene alchil, în general, nesubstituite (incluzând grupări etilenice) în particular, grupări alchilpoliaminice și în aceeași măsură grupări izopropiliden (ca, în bis-fenol A).

130

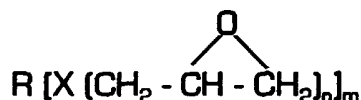
135

Rășinile prezentei invenții se bazează pe o poliamină inițială care poate fi în mod avantajos reacționată, preliminar, cu unul sau mai mulți din următorii compuși, pentru a forma un aduct poliaminic funcțional:

a) epiclorhidrină;

b) un poliepoxid având structura:

140



în care: R este fenilen sau naftilen;

145

X este N, NR', CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>NR', O, C(O)-O, sau combinații ale acestora;

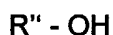
R' este o grupare alchil, conținând 1...3 atomi de carbon sau o grupă cianetil sau cianpropil;

# RO 117797 B1

*n* este 1 sau 2; *m* este 2...4;

(c) o rășină epoxi novolac sau o rășină epoxi bis-fenol F; sau

(d) formaldehidă și un fenol cu structura:



150

în care: R'' este o grupare aromatică sau o grupare aromatică condensată care poate conține substituenți alchil cu 1...4 atomi de carbon substituiți.

Aducții poliaminici definiți mai sus sunt reticulați cu un compus poliepoxic pentru a forma acoperiri reticulate, conform invenției.

155

Realizările preferate ale invenției, care prezintă excelentă rezistență la pierderea proprietăților de barieră în condiții de umiditate înaltă, folosește componente de reticulare a poliepoxicului, având aceleași caracteristici cu cele utilizate pentru fabricarea aductului. Cu alte cuvinte, poliepoxicii preferați utilizați pentru reticulare contribuie, de asemenea, la rețeaua reticulată, grupările moleculare preferate, caracterizate prin grupări poliaminice care conțin aromatice, având cel puțin 50% conținut de carbon aromatic, grupări 2-hidroxi-propilenă și în mod opțional, una sau ambele grupări -O-φ-O-, grupări -O-φ-N<.

160

S-a găsit, de asemenea, avantajos pentru obținerea unor bune proprietăți de barieră în condiții de umiditate înaltă ca poliepoxicul utilizat, fie pentru formarea aductului poliaminic, fie pentru reticularea aductului poliaminic să nu conțină o cantitate semnificativă de glicidil eter de bis-fenol A. Totuși, glicidil eterul bis-fenolului F poate fi însă preferat. Preferați sunt poliepoxicii care conțin grupări aminoalchil și grupări aromatice, poliepoxicizi de novolac și poliepoxicizi de rezocinol.

165

Pentru reticularea aductului poliaminic funcțional și a agentului de reticulare poliepoxic, se furnizează un exces substanțial de componentă poliaminică, cu scopul de a atinge proprietățile de barieră. Aceasta contrastează cu reticularea convențională a rășinilor epoxiaminice la raport de aproximativ 1:1 echivalent de hidrogen aminic la echivalent de grupări epoxi. În prezenta invenție, raportul de reticulare este cel puțin 1,5:1, de preferință, cel puțin 2:1 echivalenți de hidrogen aminic în componenta poliaminică la echivalent de grupări epoxi în componenta poliepoxică.

170

175

În plus, în concordanță cu prezenta invenție, este furnizat un material, pentru ambalare care include cel puțin un strat dintr-un material polimeric relativ permeabil pentru gaz și cel puțin un strat dintr-o acoperire de tip barieră poliamină-poliepoxic, așa cum s-a definit mai sus.

Materialele compozite pentru ambalare prezintă permeabilitate pentru gaz, așa cum s-a arătat mai sus, în legătură cu descrierea acoperirii de tip barieră. Acoperirea de tip barieră inclusă în materialul pentru ambalare poate fi aplicată la una sau mai multe suprafețe de material polimeric sau poate fi laminată între două straturi de material polimeric. Plăcile, ca materii prime, pot fi utilizate ca învelișuri sau pot fi prelucrate sub formă de containere sau alte articole. În mod alternativ, un container sau un articol poate fi format din material polimeric, iar acoperirea de tip barieră, conform invenției, poate fi aplicată pe suprafața articolului format, prin pulverizare, întindere, cu rolă sau utilizând alte metode convenționale de acoperire. Pentru aceste scopuri, compozițiile de acoperire de tip barieră, conform invenției, au caracteristicile reologice ale compozițiilor de acoperire lichidă.

180

185

Prin termenul "material de tip barieră" așa cum s-a utilizat în această descriere, se înțelege acel material care are o permeabilitate redusă la gaze cum sunt oxigen/dioxid de carbon, de exemplu, materialul prezintă o rezistență mare la trecerea oxigenului sau dioxidului de carbon prin material. Penetrarea printr-un material este o funcție a grosimii materialului. Materialele de tip barieră, conform prezentei invenții, prezintă o combinație a rezistenței relativ mari, atât față de dioxid de carbon, cât și față de oxigen, dar multe dintre aplicații nu necesită o rezistență la ambele gaze. De aceea, permeabilitatea redusă, fie la dioxid de carbon, fie la oxigen, așa cum s-a definit mai sus este suficientă pentru a califica materialul ca un "material de tip barieră".

190

195

200 Performanța acoperirilor de tip barieră, conform prezentei invenții, poate fi caracterizată prin proporția mică prin care diferă permeabilitatea la umiditate mare, comparativ cu permeabilitatea la umiditate redusă sau moderată, indiferent de mărimea permeabilității.

205 O valoare mai mică față de optimul de permeabilitate poate fi compensată prin aplicarea unei acoperiri de îngroșare, dar poate fi nepractic să se utilizeze o acoperire destul de groasă pentru a asigura proprietăți bune de barieră, chiar la umidități ridicate. Anumite acoperiri de barieră epoxi-aminice au permeabilități la umiditate relativă (RH) de 75%, de câteva ori mai mare decât cele la umiditate relativă (RH) de 50%. Variantele de acoperiri de tip barieră, conform prezentei invenții, sunt caracterizate prin permeabilități la RH de 75%, care nu sunt mai mari de 5 ori decât cele de la RH de 50% și mai mici de trei ori în realizările preferate.

210 Pentru a fi folositoare din punct de vedere comercial, permeabilitatea unei acoperiri de tip barieră trebuie să conducă la o suficientă creștere a stabilității la stocare a produsului pentru a justifica costul suplimentar al acoperirii.

215 De asemenea, trebuie avut în vedere faptul că, deși acoperirile de tip barieră mai groase pot produce îmbunătățiri adecvate în stabilitatea la stocare, costul suplimentar al acestora nu este justificat din punct de vedere economic. În general, este de dorit ca proprietățile de barieră dorite să fie atinse cu o acoperire uscată, cu o grosime care să nu fie mai mare de 1 mm, preferabil, de ordinul a 0,5 mm sau mai mic, cu scopul de a păstra costul redus, în cazul adăugării unei acoperiri de tip barieră la un container. La această grosime caracteristică, îmbunătățiri utile în stabilitatea la stocare, decurg în general, când acoperirea de tip barieră posedă o constantă de permeabilitate la oxigen, mai mică, de  $0,60 \text{ cm}^3\text{-mil}/645,1 \text{ cm}^2/\text{at}/\text{zi}$  (o unitate standard a penetrării, măsurată în centimetri cubi de gaz penetrat printr-o mostră de 1 mm grosime, pe o suprafață, de  $645,1 \text{ cm}^2$ , pe o perioadă, de 24 h, sub o diferență de presiune parțială, de o atmosferă, mai exact la o constantă a permeabilității oxigenului mai mică, de  $0,50 \text{ cm}^3\text{-mil}/645,1 \text{ cm}^2/\text{at}/\text{zi}$  și chiar mai avantajos la o constantă a permeabilității oxigenului mai mică de  $0,30 \text{ cm}^3\text{-mil}/645,1 \text{ cm}^2/\text{at}/\text{zi}$ .

225 Acoperirile de tip barieră poliepoxid-poliaminice cunoscute, capabile să atingă cele mai mici nivele ale permeabilității s-au găsit a fi, în mod particular, sensibile la umiditate, permeabilitatea crescând substanțial la umidități relative (RH), de 75%.

230 Realizări preferate ale acoperirilor de tip barieră, conform invenției, au nu numai permeabilități reduse ce permit utilizarea acoperirilor subțiri, dar, de asemenea, sunt capabile să mențină aceste nivele de permeabilitate la imidități mari, de exemplu, la umiditate relativă (RH), de 75%.

235 Compozițiile, conform invenției, cu cele mai bune rezultate prezintă, atât o permeabilitate inițială scăzută, cât și o creștere minimă a permeabilității în condiții de umiditate mare, dar trebuie să fie evident că acele variante care au permeabilități reduse la extrem, au cele mai mari tendințe ca permeabilitatea să crească în condiții de umiditate mare.

Permeabilitatea dioxidului de carbon prin acoperirile de tip barieră, conform prezentei invenții, este, în general, comparabilă cu permeabilitatea oxigenului.

240 În mod obișnuit, constantele de permeabilitate, atât pentru oxigen, cât și pentru dioxid de carbon și în aceeași măsură și pentru alte gaze, tind să crească sau să descrească, împreună.

În general, o permeabilitate pentru dioxid de carbon de, mai puțin de  $3 \text{ cm}^3\text{-mil}/645,1 \text{ cm}^2/\text{at}/\text{zi}$  (măsurată, la  $30^\circ\text{C}$  și zero procente de umiditate relativă) caracterizează acoperirile de tip barieră, conform invenției.

245 Variantele preferate prezintă permeabilități pentru dioxid de carbon mai mari, de aproximativ 1 și cele mai preferate, mai mici de aproximativ  $0,5 \text{ cm}^3\text{-mil}/645,1 \text{ cm}^2/\text{at}/\text{zi}$ .

## RO 117797 B1

Totuși, trebuie înțeles, că nu este necesar pentru o acoperire de tip barieră, conform invenției, să îndeplinească, atât proprietăți excelente de barieră pentru oxigen, cât și proprietăți excelente pentru dioxid de carbon, pentru a fi folositoare.

În general, s-a găsit că, dacă cantitatea de azot aminic din materialul de tip barieră crește, permeabilitatea gazului descrește. În cererea de brevet US 07767458 acoperirile de tip barieră prezentând nivelele de permeabilitate dorite, sunt caracterizate ca având, cel puțin 7% în greutate azot aminic și variantele preferate ale prezentei invenții pot fi caracterizate în mod similar. Totuși, caracteristica de bază a prezentei invenții este structura moleculară a rețelei polimerice a acoperirilor reticulate. Cu această structură moleculară, este îndeplinită în cel mai înalt grad cerința privind conținutul de azot aminic, astfel, încât să se obțină proprietățile de barieră, în special, pentru oxigen. De aceea, nu există o limitare critică, pentru ca un conținut minim de azot aminic să existe în acoperirile prezentei invenții, dar variantele sunt, în general, caracterizate ca având cel puțin 5% în greutate conținut de azot aminic în pelicula reticulată.

În scopul minimalizării permeabilității, nu există teoretic vorbind, o limită superioară pentru conținutul de azot aminic, dar pentru scopuri practice, este de preferat să se evite un conținut de azot aminic peste 11% în greutate, întrucât un conținut de azot aminic mai mare, în general, scade rezistența la umiditate a acoperirilor.

Polimerii poliamino-poliepoxidici care cuprind rășina principală care formează pelicula din acoperirile de tip barieră a prezentei invenții sunt reticulați *in situ*, din două componente care sunt amestecate imediat înainte de aplicarea pe un substrat plastic. O componentă este un aduct poliaminic funcțional și cealaltă componentă este un epoxid și cele două componente sunt reacționate într-un raport de cel puțin 1,5:1 echivalenți de hidrogeni aminici activi în componenta poliaminică, la echivalent de grupare epoxi în componenta poliepoxidică. Componenta poliaminică poate cuprinde o poliamină monomerică sau un aduct poliaminic funcțional obținut prin reacția unei poliamine monomere inițiale cu unul sau mai mulți dintre următorii componenți: a) epiclорhidrină; b) anumiți poliepoxizi în care o multitudine de grupări gliceril sunt legate la un nucleu aromatic; c) o rășină epoxi de tip novolac sau o rășină epoxi bis-fenolică F; sau d) formaldehidă și un fenol pentru a forma o bază Mannich.

Formarea aductului printr-o reacție preliminară are avantajul creșterii greutatei moleculare, în timp ce se menține linearitatea rășinii, prin aceasta evitându-se gelifierea. Utilizând o poliamină care nu are mai mult de două grupări aminice primare, pentru prepararea aductului se evită gelifierea. În mod suplimentar, perioada de timp obișnuită necesară pentru consumarea reactanților epoxi și amină înainte de aplicarea pe un substrat este redusă sau eliminată prin pre-reacția care are ca rezultat formarea unui aduct. Când o poliamină inițială este pre-reacționată pentru a forma un aduct, aproximativ 10 la 80%, de preferință, 20 la 50% din atomii de hidrogen aminici activi ai poliaminei pot reacționa cu grupările epoxi în timpul formării aductului. Pre-reacționând mai puțin din atomii de hidrogen aminici activi se reduce eficiența etapei de pre-reacție și se obține o linearitate scăzută în produsul polimeric, ceea ce reprezintă unul dintre avantajele formării aductului. Pre-reacționarea unor porțiuni mai largi din atomii de hidrogen aminici activi nu este preferată deoarece suficiente grupări hidrogen aminice active trebuie lăsate nereacționate în așa fel, încât să furnizeze situsuri de reacție pentru reacționarea care are loc în timpul etapei finale de reticulare.

Totuși, acoperirile de tip barieră pot fi produse fără etapa formării unui aduct, dacă cerința pentru o perioadă de consum poate fi tolerată. În schimb, toată cantitatea de poliepid necesară pentru reticulare poate fi amestecată cu poliamina monomerică inițială și după ce este lăsat la ședere pe perioada de consumare, amestecul poate fi aplicat pe substrat și reticulat pe loc. Acoperirile produse printr-o astfel de cale fără aduct pot fi considerate teoretic echivalente cu cele produse utilizând aduct.

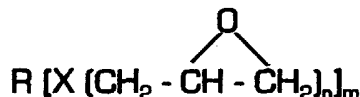
# RO 117797 B1

Monomerii poliaminici inițiali utilizați ca reactanți pentru a produce aduct poliaminic funcțional sunt caracterizați prin conținut substanțial aromatic. Mai specific, cel puțin 50%, preferabil cel puțin, 70% de atomi de carbon sunt în nucleeele aromatice condensate (de exemplu, grupări fenilen și/sau grupări naftalen). Acestea pot include amine aromatice în care gruparea aminică este atașată direct la nucleul aromatic, sau preferabil compuși aminoalchil în care gruparea aminică este atașată la o grupare aromatică prin intermediul unei grupări alchil.

De preferință, gruparea alchil este o grupare alchil inferior, mai preferabil, o grupare metilen. În ultimul caz, când gruparea aromatică este fenilen, poliamina este xililendiamina.

- În concordanță cu varianta (a) de mai sus, una din substanțele cu care poliamina monomeră inițială poate fi reacționată pentru a forma aductul este epiclorhidrina. Conducând reacția la un raport molar poliamină:epiclorhidrină mai mare de 1:1 (de preferință 2:1) în prezența de alcalii, un produs de reacție primar cuprinde molecule de poliamină legate prin legături 2-hidroxipropilenice. Reacția metaxililendiaminei, o poliamină preferată, cu epiclorhidrina este descrisă în brevetul **US 4605765** și, astfel de produse sunt accesibile comercial sub denumirea de "GASKAMINE 328", de la Mitsubishi Gas Chemical Company.

- Varianta (b) pentru formarea aductului implică reacția unei poliamine cu o grupare selectată de poliepozizi având structura:



unde: R este fenilen sau naftilen;

X este N, NR', CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>NR', O, C(O)-O, sau combinații ale acestora;

R este o grupare alchil, având 1...3 atomi de carbon sau o grupare cianpropil;

n este 1 sau 2; și m este 2...4.

Aceștia includ N,N,N',N'-tetrakis(oxiranilmetil)-1,3-benzen dimetanamina (disponibil sub denumirea de "TETRAD X", de la Mitsubishi Gas Chemical Company), tetraglicidoxi bis(*para*-aminofenil)metan (disponibil sub denumirea de "MY-720", de la Ciba-Geigy Corporation), rezorcinol diglicidil eter (astfel ca "HELOXY 69" de la Shelle Chemical Co.), diglicidil esteri ai acidului ftalic (precum "EPIREZ A-100" de la Shelle Chemical Co.) și triglicidil *para*-aminofenol (precum "EPOXI RESIN 0500", de la Ciba-Geigy Corporation).

- Varianta (c) pentru formarea aductului determină reacția dintre poliamina inițială cu o rășină epoxi novolac sau o rășină epoxi bis-fenol F. În principal, excluse sunt rășinile epoxi de tip bis-fenol A. Preferate în această grupă sunt diglicidil novolacurile cum sunt "DEN-431", de la Dow Chemical Co. Alternativele includ novolacuri cu funcționalitate glicidil mai mare, precum sunt "DEN-438" și "DEN-439", de asemenea, de la Dow Chemical Co.

- Varianta (d) pentru formarea aductului implică formarea de baze Mannich din reacția dintre poliamina inițială, cu formaldehida și fenolul. Un exemplu disponibil comercial în care poliamina este metaxililendiamina este "ANCA MINE 1856", de la Pacific Anchor Chemical Corporation division of Air Products and Chemicals, Inc.

Reacția poliepozidului și poliaminei pentru a da aduct negelifiat este condusă la temperaturi și la concentrații de reactanți suficiente pentru a obține produs negelifiat și poate varia în funcție de selectarea materialelor de pomire. În general, temperatura de reacție poate varia, de la aproximativ 40 la 140°C, cu temperaturi mai mici (40 la 110°C), fiind preferate sistemele susceptibile la gelifiere. În mod similar, concentrațiile de reactanți pot varia de la pur până la valori scăzute ca, 5 procente în greutate de reactanți într-un solvent adecvat în funcție de raportul molar particular și de tipul reactanților. Concentrațiile mai mici vor fi în general, cerute de sistemele susceptibile la gelifiere. Condițiile specifice de reacție

## RO 117797 B1

pot fi alese ușor de specialiști în domeniu orientați de exemplele incluse în descriere. 345  
Prepararea unui aduct polimeric amino-funcțional negelifiat este descrisă în brevetul US 5006381 (Nugent și colaboratorii) și descrierea preparării unor astfel de rășini negelifiate sunt încorporate aici printre referințe.

Prin termenii "negelifiat" așa cum s-a utilizat în descriere se înțelege că o rășină poli- 350  
merică amino-funcțională este un produs de reacție solubil sau dispersabil, rășina fiind fluidă în condițiile de reacție, conform invenției.

La formarea unei acoperiri reticulate de tip barieră prin reacția unui aduct cu un poli-  
epoxid, cele două componente sunt reacționate împreună, de preferință, la un raport de  
atomi de hidrogen aminici la grupări epoxi, de la 10:1 la 1:1, mai preferabil, de la 5:1 la 2:1. 355  
Fiecare hidrogen aminic al aductului amino-funcțional este teoretic capabil să reacționeze cu o grupare epoxi și este considerat ca un echivalent aminic. Astfel, un azot aparținând unei grupări amină primară este considerat ca difuncțional în reacția cu poliepozizi, pentru a forma materialul de tip barieră. De preferință, produsul reacției de reticulare, conține un număr substanțial de atomi de hidrogen aminici nereacționați. Mărirea la maximum a cantității de reactant poliaminic este, în general, de dorit pentru maximalizarea proprietăților 360  
de barieră, dar numărul insuficient de grupări epoxi nu pot furniza o reticulare suficientă pentru a obține o peliculă puternică, rezistentă la umiditate, rezistentă la solvent. De asemenea, utilizarea unor cantități de epoxi mai mari decât cantitățile preferate, pot produce o reticulare excesivă și o peliculă care este destul de friabilă.

Componeta poliepoxică utilizată pentru reticularea poliaminei poate fi orice poli- 365  
epoxid cunoscut specialiștilor în domeniu, adecvată pentru aplicații în acoperiri, dar, de preferință, cuprinde unul sau mai mulți poliepozizi din categoriile (b) și (c) descrise mai sus, pentru utilizare în etapa de formare a aductului. Când poliepozizii sunt utilizați, atât în etapa de formare a aductului, cât și în etapa de reticulare, ei pot fi aceiași poliepozizi sau pot fi poliepozizi diferiți. Amestecurile, fie de poliepozizi, fie de poliamine recomandate aici, pot fi 370  
utilizate în locul compușilor puri. De preferință, poliepozizii utilizați în formarea aductului poliaminic și în etapa de reticulare au funcționalitate epoxi de cel puțin 1,4, mai preferabil, de aproximativ 2 sau mai mare.

Prezența de mici cantități de monoepozizi nu poate fi inacceptabilă.

Într-un aspect mai larg al invenției, poliepozizii utilizați pentru întărire, includ poli- 375  
epozizi saturați sau nesaturați, alifatici, cicloalifatici, aromatici sau heterociclici și pot fi substituiți cu substituenți care nu interferează, precum sunt grupările hidroxil sau alte asemenea. Exemplele includ poliglicidil eteri ai polioliilor aromatici, care pot fi formați prin eterificarea polioliilor aromatici cu epiclorhidrină sau diclorhidrină în prezența unui alcal. Exemplele 380  
includ: bis(2-hidroxinaftil)metan, 4,4'-dihidroxibenzofenonă, 1,5-dihidroxi-naftalen și alte asemenea. În categoria lărgită de poliepozizi care pot fi utilizați pentru reticularea aductului pot fi, de asemenea, incluși poliglicidil eterii alcoolilor alifatici polihidrici care includ alcooli ciclici și policiclici.

Greutatea echivalentă a grupării epoxi a poliepoxidului este preferabil minimalizată, 385  
astfel, încât să se evite introducerea inutilă de grupări moleculare în rețeaua polimerică reticulată, grupări care nu sunt preferate de invenție. În general, poliepozizii au greutatea moleculară peste 86, de preferință, de la 200 la 1000, mai preferabil, de la 200 la 800 și au greutatea echivalente epoxi de peste 43, de preferință, de la 60 la 350, mai preferabil, de la 90 la 250.

Rețeaua polimerică reticulată a acoperii de tip barieră cuprinde resturi de poliamină 390  
și de componente poliepoxică.

395 Variantele preferate au fost găsite cele cu conținut mare de benzen sau naftalen substituit cu aminometil, de exemplu,  $>N-CH_2-\phi-CH_2-N<$ , restul de grupări xililendiamină) fiind legat de grupări 2-hidroxi-propilenă ( $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ ), restul de grupări glicidil. Aceste variante au rețele care cuprind, cel puțin 50%, mai preferabil, 55%, cel mai preferabil, 60% față de greutatea restului de benzen sau naftalen polisubstituit aminometil, preferabil, restul de xililendiamină. Grupările 2-hidroxi-propilenă ale variantelor preferate cuprind 20 la 40% din greutatea rețelei reticulate. Cele mai preferate realizări sunt caracterizate prin rețele reticulate în care combinația de grupări benzen sau naftalen substituit și grupări 2-hidroxi-propilenă cuprind 75 la 100% în greutate din rețeaua reticulată. Exemplele din aceste variante includ metoxilendiamina tratată, pentru a forma un aduct cu epilorhidrină sau cu N,N',N',N'-tetrakis(oxiranilmetil)-1,3-benzen dimetanamina (TETRAD X) și reticulată cu TETRAD X.

400 De asemenea, s-au găsit a fi eficiente rețelele reticulate în care niște substituenți aminometil s-au înlocuit cu substituenți oxii, de exemplu, grupări  $-O-\phi-O$ . Acestea, pot fi introduse în rețea prin transformarea în aduct a poliaminei inițiale cu poliglicidil eteri de polifenoli, de exemplu, diglicidil eter de rezorcinol sau prin reticularea unuia din aducții preferați cu un astfel de poliglicidil eter al unui polifenol. În mod suplimentar sunt eficiente substituțiile mixte astfel ca  $-O-\phi-N<$ , de exemplu, cum ar fi restul de aducțiune sau reticularea cu triglicidil *para*-aminofenol. Astfel, cele mai preferate realizări ale prezentei invenții, sunt acelea care cuprind o rețea de polimer reticulat de cel puțin 85%, de preferință, cel puțin 90%, cel mai preferabil de cel puțin, 95%, care include grupări benzenice polisubstituite cu aminometil sau grupări naftalenice polisubstituite cu aminometil în combinație cu grupări 2-hidroxi-propilenă, și în mod facultativ cu grupări  $-O-\phi-O-$ , și/sau  $-O-\phi-N<$ .

415 Deși, nu prezintă performanțe tot atât de remarcabile ca și variantele preferate, acoperirile de tip barieră poliepoxyd-poliamidă perfecționate față de cele din stadiul tehnicii, s-au obținut când rețeaua reticulată a inclus în locul grupărilor preferate de mai sus, cantități substanțiale de grupări  $-O-\phi-CH_2-\phi-O-$ , care reprezintă resturi de rășini epoxi novolac sau rășini epoxi bis-fenol F. Anumite îmbunătățiri s-au realizat utilizând grupări  $-O-C(O)-\phi-C(O)-O$ , în rețeaua derivată de la diglicidil esterii ai acizilor aromatici și cu resturi ale bazelor Manich de la diamine aromatice, care contribuie la rețea cu structuri  $>N-CH_2-\phi-CH_2-N-CH_2-\phi-OH$ .

420 Va fi evident faptul că grupările moleculare dorite pot fi introduse în rețeaua polimerică dorită prin poliamina inițială, aductul poliaminei sau componenta poliepoxydică de reticulare.

425 Va fi evident faptul că diferite substituții pe nucleeele aromatice descrise mai sus pot fi furnizate în reactanții respectivi, în combinație cu alți substituenți cu aceeași moleculă.

430 Diglicidil eterii unui polioli aromatic ca bis-fenol A sau ai unui alcool alifatic 1,4-butandiolul nu sunt preferați în prezenta invenției, dar pot fi tolerați când sunt utilizați la reticularea variantelor preferate de aducți poliaminici. Diglicidil eterii de bis-fenol F sunt preferați față de epoxizii pe bază de bis-fenol A pentru obținerea permeabilității scăzute la oxigen. S-a demonstrat teoretic că prezența grupărilor metil în bis-fenol A are un efect negativ asupra proprietăților de barieră de oxigen. Astfel, grupările izopropiliden sunt de preferință, evitate. Alte grupări alchil nesubstituite se crede că au un efect similar și constituenții care conțin astfel de grupe sunt, de preferință, evitați în prezenta invenției.

435 Solvenții pentru utilizare în compozițiile prezentei invenții trebuie să fie compatibili cu substraturile plastice care sunt acoperite și trebuie, astfel alese, încât să furnizeze proprietățile de curgere dorite pentru compoziția lichidă la aplicare.

440 Solvenții adecvați pentru utilizare în compozițiile prezentei invenții sunt, de preferință, solvenți oxigenați, astfel ca glicol eterii, de exemplu, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, 1-metoxi-2-propanol și alții sau alcoolii cum sunt metanol, propanol

## RO 117797 B1

și alții. Glicol eterii, cum sunt 2-butoxietanol și 1-metoxi-2-propanol sunt mai preferați, 1-metoxi-2-propanol fiind cel mai preferat. Utilizarea de 1-metoxi-2-propanol este preferată pentru viteza sa de evaporare, cu retenția minimă de solvent în pelicula reticulată. În scopul de a obține caracteristicile de curgere dorite în unele dintre variante utilizând un aduct pre-reacționat, folosirea 2-butoxietanolului poate fi preferată. Deoarece, în realizările invenției nu sunt necesari solvenții care se evaporă ușor, pentru obținerea proprietăților de curgere, solvenții listați aici pot fi diluați cu solvenți mai ieftini, cum sunt toluenul și xilenul. Solventul poate fi, de asemenea, o hidrocarbură halogenată, de exemplu, o hidrocarbură clorurată, precum este clorura de metilen, 1,1,1-triclorețanul și alții (în mod obișnuit considerați ca solvenți care se evaporă ușor), pot fi folositori în mod special, în obținerea peliculelor reticulate de tip barieră. Amestecuri ale unor astfel de solvenți pot fi, de asemenea, utilizate. Solvenții nehalogenați sunt preferați atunci când materialul de tip barieră rezultat este de dorit să nu conțină halogen. Rășina poate fi, de asemenea, într-un mediu apos, de exemplu, rășina polimerică amino-funcțională negelifiată poate fi într-o soluție sau o dispersie apoasă. De exemplu, când poliepoșidul utilizat la întărirea acoperirii este un poliepoșid solubil în apă, de exemplu, poliglicidil eter al unui diol alifatic astfel ca butandiolul, rășina polimerică amino-funcțională negelifiată poate fi utilizată sub forma unei soluții apoase. În mod diferit de poliepoșidii insolubili în apă, rășina polimerică amino-funcțională negelifiată poate avea suficiente grupări aminice neutralizate cu acid organic, ca acid formic, acid lactic sau acid acetic sau un acid anorganic astfel ca acid clorhidric sau acid fosforic, pentru a permite solubilizarea rășinii polimerice amino-funcționale negelifiate, într-un mediu apos. În aceste cazuri este preferabil să se utilizeze un acid organic.

Prezenta invenție este, în plus, legată în aplicații pentru materiale destinate ambalării și containere, formate dintr-un material de tip barieră sau materiale pentru ambalare și containere care includ un material de tip barieră. Astfel de materiale pentru ambalare și/sau containere va fi de dorit să aibe anumite, sau toate, din următoarele proprietăți: 1) permeabilitate redusă pentru oxigen, pentru protecția conținutului ambalajului, cum sunt alimentele, de oxigenul exterior, 2) permeabilitate redusă la dioxid de carbon, de exemplu, pentru retenția gazului dioxid de carbon într-un container, 3) adeziunea bună la materialele polimerice permeabile la gaz utilizate la formarea materialelor stratificate pentru ambalare sau a containerelor multistratificate, 4) rezistență la schimbările substanțiale în permeabilitate în condiții de umiditate înaltă, 5) flexibilitate bună, 6) rezistență înaltă la șocuri, 7) prelucrare ușoară și temperaturi de reticulare scăzute pentru utilizare cu substraturi sensibile la temperatură, de exemplu, anumite materiale polimerice permeabile la gaz, 8) luciu înalt și 9) claritate bună. În plus, materialele de tip barieră utilizate în materialele pentru ambalare și containere, conform prezentei invenții, pot fi, și sunt, de preferință, lipsite de halogen.

În materialele pentru ambalare și containere, conform prezentei invenții, materialele de barieră formate din compozițiile de acoperire, conform prezentei invenții, pot fi utilizate în combinații cu orice material polimeric utilizat în materialele de ambalare covenționale, de exemplu, poliolefine precum polietilena și polipropilena, poliesteri ca: poli(etilentereftalat), policarbonat și alte asemenea. Multe materiale polimerice, ca, de exemplu, poliolefinele și policarbonații sunt cunoscute a fi foarte permeabile pentru gaz. Termenul "permeabil pentru gaz" utilizat aici înseamnă că un astfel de material polimeric are o permeabilitate de gaz mai mare decât cea a materialelor de tip barieră, de obicei de două ori mai mare. Materialele polimerice permeabile pentru gaz sunt, în general, mai limitate pentru utilizare ca ambalaj pentru alimentele sau băuturile sensibile la oxigen sau pentru ambalarea băuturilor carbonatate.

Materialele de tip barieră sunt în special, adecvate pentru utilizare în combinație cu materialele polimerice, precum poliolefine sau policarbonați. Materialele polimerice și

# RO 117797 B1

490 policarbonați, au, atât permeabilități înalte pentru oxigen, cât și permeabilități pentru dioxid  
de carbon, de exemplu, valori, în general, mai mari decât  $100 \text{ cm}^3$  de oxigen și mai mari de  
250  $\text{cm}^3$  de dioxid de carbon care penetrează o mostră cu grosimea de 1 mm, suprafața, de  
645,1  $\text{cm}^2$ , timp, de 24 h sub o diferență de presiune parțială de oxigen sau dioxid de carbon,  
495 respectiv, de 1 at ( $100 \text{ cm}^3\text{-mil}/645,1 \text{ cm}^2/\text{zi/at}$ ), la  $23^\circ\text{C}$  și la o umiditate relativă zero. Con-  
tainerele sau materialele pentru ambalare, conform invenției, pot avea, de asemenea, încor-  
porate unul sau mai multe alte materiale polimerice precum sunt: policlorura de viniliden,  
poliacrilonitril, polistiren, copolimeri acrilonitril-stiren, poliamide, polifluorcarboni și amestecuri  
sau alte combinații ale unor astfel de materiale.

500 Materialele de tip barieră pot fi aplicate, fie sub formă de compoziții de acoperire  
termoreactive pe bază de solvenți, fie sub formă de compoziții de acoperire termoreactive  
apoase, pe alte materiale polimerice, de exemplu, pot fi aplicate materiale pentru ambalare  
sau containere, prin orice mijloace convenționale ca: pulverizare, aplicare cu rola, imersare,  
pensulare și alte asemenea. Aplicațiile prin pulverizare sau aplicații cu rola sunt preferate.  
De exemplu, pot fi utilizate tehnicile de pulverizare și echipamentul pentru aplicarea compo-  
505 nentelor de acoperire reticulabile.

În general, soluția de rășină polimerică amino-funcțională, gata pentru aplicare va  
avea un procent în greutate de rășini solide în domeniul, de la aproximativ 25 la aproximativ  
40 procente în greutate pentru variantele care utilizează calea cu aduct prereaționat.  
Procente în greutate superioare de solide pot prezenta dificultăți la aplicare, în particular la  
510 aplicare prin pulverizare, în timp ce procente în greutate inferioare vor necesita îndepărtarea  
de cantități mai mari de solvent în timpul unei etape de încălzire-reticulare. Pentru variantele  
care utilizează reacția directă dintre poliamină și poliepoxyd, conținuturile de solide mai mari  
de 50 procente pot fi aplicate cu succes.

515 Compozițiile de acoperire ale invenției pot conține în plus alți aditivi care includ pig-  
menți, catalizatori pentru compoziții de acoperire care implică o reacție epoxi-amină, siliconi  
sau agenți activi de suprafață. De exemplu, adăugarea de pigmenți poate reduce în mod  
suplimentar permeabilitatea pentru gaz a materialului de tip barieră rezultat. Printre pigmenții  
folositori în descreșterea permeabilității pentru gaz pot fi incluși dioxidul de titan, mica,  
520 pigmenți pe bază de silice, talc și aluminiu sau sticle speciale, de exemplu, solzi. Micele,  
solzi de aluminiu și solzi de sticlă pot fi preparați datorită structurii sub formă de plăcuțe a  
acestor pigmenți. În general, atunci când pigmenții sunt incluși în compozițiile de acoperire,  
raportul greutății pigmentului la liant este 1:1, de preferință, în jur, de 0,3:1 și, mai preferabil,  
aproximativ 0,05:1, greutatea liantului fiind greutatea totală a solidelor rășinii poliamină  
poliepoxyd, în compoziția de acoperire.

525 Siliconii pot fi incluși în compozițiile de acoperire ale acestei invenții, pentru a ajuta  
la umectarea suprafețelor polimerice permeabile pentru gaz. Siliconii adecvați includ diferiți  
organosiloxani astfel, ca, polidimetilsiloxan, polimetilfenilsiloxan și alții. Caracteristici sunt  
silicon SF-1023 (un polimetilfenilsiloxan disponibil de la General Electric Co.), silicon AF-70  
(un polidimetilsiloxan disponibil de la General Electric Co.) și silicon DF-100 S (un polidimetil-  
530 siloxan disponibil de la Mazer Chemical, a division of PPG Industries, Inc.). Astfel de siliconi,  
pot fi adăugați la compozițiile de acoperire în cantități, de la aproximativ, 0,01, la aproximativ,  
1,0 procente în greutate față de cantitatea totală de solide de rășină în compoziție.

535 Agenții activi de suprafață pot fi incluși în compozițiile de acoperire apoase, conform  
prezentei invenții, cum sunt cele în care rășinile polimerice amino-funcționale negelifiate sunt  
în soluție apoasă.

Asemenea agenți activi de suprafață pot fi, în general, orice agent activ de suprafață  
neionic sau anionic și pot fi folosiți la niveluri, de aproximativ 0,01, la aproximativ, 1 procent  
în greutate bazat pe greutatea totală a soluției.

## RO 117797 B1

Printre catalizatorii care pot fi incluși în compozițiile de acoperire sunt, în general, folosite acelea pentru reacții epoxi-aminice astfel ca dihidroxi aromatice (de exemplu, rezorcinol), trifenilfosfit, azotat de calciu și alții asemenea. 540

În aplicarea unei compoziții de acoperire termoreactivă pe un substrat pentru a forma un strat de material de tip barieră, componentele unei compoziții de acoperire, de exemplu, un poliepoxyd și rășina polimerică amino-funcțională negelificată, sunt în primul rând amestecate intim și apoi aplicate prin mijloace adecvate, ca, de exemplu, pulverizarea. După amestecare, compoziția de acoperire poate fi păstrată o perioadă de timp (denumită mai sus ca timp de ingerare), de la aproximativ 5, la aproximativ 60 min înainte de aplicare, pentru a îmbunătăți tratamentul și claritatea. Acest timp de ingerare poate fi eliminat când poliamina este un aduct prereaționat sau când solventul este 2-butoxietanol. După aplicarea compoziției de acoperire, ea poate fi tratată la temperaturi la fel de joase ca temperatura ambiantă, de exemplu, în jur de 21,1°C (70°F) prin menținerea la un tratament gradat, de la câteva ore, la câteva zile și mai mult. Totuși, o astfel de temperatură joasă de tratament este prea lentă față de cerințele unei linii de producție comercială și nu este atât de eficientă în îndepărtarea solventului din acoperirea reticulată. De aceea, este de preferat ca acoperirea să fie tratată prin încălzire la temperaturi înalte, cât de înalte posibil, fără a distorsiona substraturile plastice și suficient de înalte pentru a îndepărta solventul particular din acoperire. Pentru un solvent relativ "ușor", care este, un solvent având o viteză de evaporare relativ scăzută, temperaturile de la aproximativ 53,90, la aproximativ 126,5°C, preferabil, de la aproximativ 88, la aproximativ 110°C, timp, de 1, la aproximativ 60 min, pot fi adecvate. Pentru solventul relativ "rapid", care este un solvent având o viteză de evaporare relativ mare, temperaturi în domeniul, de la 55 la 88°C, preferabil, de la aproximativ 55 la 82,5°C pot fi adecvate. Compoziția de acoperire termoreactivă poate fi aplicată și reticulată ca un singur strat sau poate fi aplicată ca straturi multiple cu etape multiple de încălzire pentru a îndepărta solventul din fiecare strat următor. 545 550 555 560

Materialele stratificate pentru ambalare, conform invenției, cuprind cel puțin un strat de material polimeric permeabil pentru gaz și cel puțin un strat dintr-un material de tip barieră, care este produsul reacției de reticulare așa cum s-a descris în prezenta invenție. Într-o variantă, un laminat incluzând un strat de tip barieră, poate fi format, de exemplu, prin pulverizarea compoziției de acoperire pe un strat de material polimeric permeabil pentru gaz. După aceea, poate fi aplicat un al doilea strat dintr-un material polimeric permeabil pentru gaz, similar sau diferit, peste stratul barieră pentru a forma un laminat și se încălzește, așa cum s-a descris mai sus, sau facultativ se încălzește sub presiune. 565 570

În variantele materialelor stratificate pentru ambalare, conform prezentei invenții, în care polipropilena (sau orice altă poliolefină) este materialul polimeric permeabil pentru gaz, suprafața de polipropilenă este, preferabil, tratată pentru a crește tensiune superficială, de exemplu, prin tratament în flacără, tratament corona și altele, toate fiind cunoscute specialiștilor în domeniu. Astfel de tratamente sunt descrise în *Plastics: Surface and Finish*, Butterworth & Co Ltd (1971), Cap. 3, pe tratamente de suprafață pentru pelicule de plastic și containere și această descriere a tratamentelor de suprafață este încorporată aici printre referințe. Astfel de tratament promovează o mai bună adeziune a stratului de tip barieră la materialul poliolefinic. 575 580

Materialele stratificate pentru ambalare descrise mai sus pot fi prelucrate sub formă de containere prin tehnici de prelucrare convenționale pentru plastic. De exemplu, plăcile, peliculele și alte structuri pot fi formate prin bine cunoscute tehnici de laminare sau extrudare. Filmele sau plăcile confecționate din material stratificat pentru ambalare pot fi prelucrate sub formă de articole ca: ambalaje, saci și altele. 585

În mod facultativ, containerele care includ cel puțin un strat dintr-un material polimeric permeabil pentru gaz pot fi preformate în orice formă dorită și apoi, cel puțin un strat de acoperire de tip barieră, conform prezentei invenții, poate fi aplicat pe containerul preformat

590 într-o manieră similară pentru materialele stratificate pentru ambalare. Materialele stratificate pentru containere și materiale stratificate pentru ambalare, conform prezentei invenții, sunt potrivite pentru ambalarea alimentelor, băuturilor, medicamentelor și altor asemenea substanțe. Principalul avantaj al materialelor pentru ambalare și al containerelor, conform invenției, este reducerea în întregime a circulației gazelor prin pereții containerului. Pentru a obține

595 această reducere nu este necesar decât ca, aria întregii suprafațe a containerului să fie acoperită cu material de tip barieră. Materialele de tip barieră a variantelor preferate ale prezentei invenții sunt capabile, de asemenea, de reduceri semnificative în permeabilitatea acestei acoperiri, de exemplu, numai aproximativ 50% sau mai puțin din aria suprafeței containerului poate da o creștere majoră în stabilitatea la stocare a produsului. Acoperirea

600 a numai o porțiune a ariei suprafeței este avantajoasă deoarece, procesul de acoperire poate fi simplificat prin aplicarea materialului de tip barieră numai pe zonele containerului care sunt relativ ușor de acoperit, cum sunt pereții laterali verticali. Materialul de tip barieră, poate fi limitat, de asemenea, la zonele pe container care vor fi acoperite cu o etichetă sau alte materiale opace, prin aceasta eliminând cerințele de prezentare exterioară pentru

605 materialele de tip barieră.

Cu cât este mai redusă permeabilitatea materialului neacoperit pentru ambalare, cu atât este mai mică zona care trebuie să fie acoperită materialul de tip barieră pentru ambalare.

De exemplu, containerele de polietilentereftalat au proprietăți de barieră suficient de

610 bune, ce sunt în particular adecvate pentru acoperiri parțiale de materiale de tip barieră.

Materialele stratificate pentru ambalare și containere, conform invenției, nu necesită utilizarea de adezivi, de straturi de legătură și alte asemenea între materialul polimeric permeabil pentru gaz și materiale de tip barieră.

În timp ce materiale de tip barieră ale acestei invenții au fost descrise ca folositoare drept acoperiri pe o varietate de materiale polimerice permeabile pentru gaz, va fi ușor de

615 constatat pentru cei care consultă această descriere că astfel de materiale de tip barieră pot fi utilizate și în alt mod, decât împreună cu materiale polimerice permeabile pentru gaz și pot fi folositoare, de exemplu, cu acoperiri de suprafețe metalice unde contactul cu oxigen, de exemplu, este necesar să fie minimizat. Astfel de materiale de tip barieră, pot să fie utilizate și fără alte materiale polimerice. De exemplu, asemenea materiale de tip barieră pot fi

620 formate sub formă de peliculă cum sunt acele pelicule vândute de obicei pentru utilizare la depozitare acasă, de exemplu, la articole alimentare pentru frigidere și/sau congelatoare.

Este un avantaj faptul că acoperirile de tip barieră reticulate, conform prezentei invenții, sunt polimeri termoreactivi. Aceasta este de preferat, pentru containere pentru alimente și băuturi, deoarece frecarea containerelor alimentare în timpul transportului nu provoacă

625 atenuarea acoperirii de tip barieră și posibila deteriorare a acesteia.

Se dau, în continuare, 16 exemple de realizare a aductelor și 56 de exemple de realizare de rășină poliamino-poliepoxidică reticulată pentru acoperiri de tip barieră, exemple care au intenția de a ilustra dacă numeroasele modificări și variații vor fi evidente specialiștilor în domeniu.

630

Următoarele descrieri de Aducti de la A la P sunt exemple de preparare ale aductilor polimerici amino-funcționali negelifiați, care, în continuare, sunt tratați termic pentru a forma materiale de tip barieră prin reacția cu poliepoxizi așa cum se descrie în continuare.

# RO 117797 B1

## Aductul A

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 136 g (1 mol) de MXDA și 835 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot, și se adaugă un amestec, de 322 g (0,857 mol) de EPON 828 și 1980 g de 1-metoxi-2-propanol, după 1 h. Amestecul rezultat se răcește, la 70°C și se stripează sub vid. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 3100, un procent de solide de 29,0 determinat, la 110°C, timp, de 1 h și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic de aproximativ 200. 635 640

## Aductul B

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 68 g (0,5 mol) de MXDA și 418 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot, și după 1 h se adaugă un amestec de 112 g (0,429 mol) de Heloxy 69 (rezorcinol diglicidil eter) și 685 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp, de 2 h. Amestecul rezultat se răcește apoi, la 70°C și se stripează sub vid. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 2510, un procent de solide de 52,1 determinat, la 110°C, timp, de 1 h și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic, de aproximativ 157. 645 650

## Aductul C

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 136 g (1 mol) de MXDA și 408 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot, și după 1 h se adaugă un amestec, de 100 g (0,25 mol) de epoxid TETRAD X și 300 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp, de 2 h. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 900, un procent teoretic de solide, de 25,0 și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic de aproximativ 78. 655

## Aductul D

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 119 g (0,875 mol) de MXDA și 674 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot, și după 2 h se adaugă un amestec, de 100 g (0,25 mol) de epoxid TETRAD X și 576 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp de 2 h. Amestecul rezultat se răcește apoi, la 70°C și se stripează sub vid. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 1670, un procent de solide de 29,8 determinat, la 110°C, timp, de 1 h și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic de aproximativ 87. 660 665

## Aductul E

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 68 g (0,5 mol) de MXDA și 418 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot, și după 2 h se adaugă un amestec de 88 g (0,227 mol) de epoxid DEN-431 și 538 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp, de 2 h. Amestecul rezultat se răcește apoi, la 70°C și se stripează sub vid. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 700, un procent de solide de 26,9 determinat, la 110°C, timp, de 1 h și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic de aproximativ 104. 670 675

## Aductul F

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 189 g (1 mol) de tetraetilenpentamină 1161 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot, și după 1 h se adaugă un amestec de 322 g (0,857 mol) de epoxid EPON-828 și 1979 g de 1-metoxi-2-propanol. 680

# RO 117797 B1

Amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp, de 2 h. Amestecul rezultat se răcește apoi, la 70°C și se stripează sub vid. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 3600, un procent de solide de 30,1, determinată, la 110°C, timp, de 1 h și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic de aproximativ 98.

685

## Aductul G

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 189 g (1 mol) de tetraetilenpentamină și 1161 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot, și după 1 h se adaugă un amestec de 100 g (0,25 mol) de epoxid TETRAD X și 614 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp, de 2 h. Amestecul rezultat se răcește apoi, la 70°C și se stripează sub vid. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 1160, un procent de solide de 32,7, determinat, la 110°C, timp, de 1 h și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic de aproximativ 48.

690

## Aductul H

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 103 g (1 mol) de dietilentriamină și 240 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot, și după 2 h se adaugă un amestec de 100 g (0,25 mol) de epoxid TETRAD X și 233 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp, de 2 h. Amestecul rezultat se răcește apoi, la 70°C și se stripează sub vid. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 800, un procent de solide de 30,0 și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic de aproximativ 51.

695

700

## Aductul I

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 60 g (1 mol) de etilendiamină și 140 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot, și după 2 h se adaugă un amestec de TETRAD X și 233 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp, de 2 h. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 650, un procent de solide de 30,0 și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic de aproximativ 53.

705

710

## Aductul J

Acest aduct este disponibil comercial drept "GASKAMINE 328" de la Mitsubishi Gas Chemical Co" și un aduct de metaxililendiamină cu epiclorhidrină la un raport molar de aproximativ 2:1 metaxililendiamina la epiclorhidrina.

715

## Aductul K

O cantitate de 240 g (4 mol) etilediamină, 80 g (2 mol) hidroxid de sodiu și 80 g apă se încarcă într-un balon de 2 l echipat cu un agitator mecanic, un termocuplu, o cale de admisie pentru azot și o pâlnie de alimentare. O cantitate de 185 g (2 mol) epiclorhidrină se adaugă în picături în balon, la temperatura camerei, timp, de 1 h. Temperatura de reacție se menține sub control, sub valoarea 60°C pe baie de apă rece. După adiție completă, amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp de 3 h. Balonul se răcește, la 30°C și apa se îndepărtează din balon sub vid. Amestecul de reacție se lasă peste noapte, după care, prin centrifugare se izolează sarea.

720

## Aductul L

O cantitate de 421 g (4 mol) dietiletriamină, 80 g (2 mol) NaOH și 80 g apă se încarcă într-un balon de 2 l echipat cu un agitator mecanic, un termocuplu, o cale de admisie pentru azot și o pâlnie de alimentare. O cantitate de 185 g (2 mol) epiclorhidrină se adaugă prin picurare în balon, la temperatura camerei, timp, de 3 h. Temperatura de reacție se

725

## RO 117797 B1

menține sub control, sub valoarea 60°C pe baie de apă rece. După adiție completă, amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp, de 3 h. Amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei și se adaugă în balon 500 ml de amestec 1:1 de *n*-butanol și apă și se agită, la temperatura camerei. Stratul organic se separă cu pâlnia separatoare și se usucă pe sulfat de magneziu anhidru. *n*-Butanolul din stratul organic se stripează prin distilare în vid și produsul se colectează în balon.

### Aductul M

Acest aduct este o bază Mannich obținută prin reacția metaxililendiaminei cu fenol și formaldehidă. Aductul M este disponibil comercial "ANCAMINE 1856" de la Pacific Anchor Chemical Corporation division of Air Products and Chemicals, Inc.

### Aductul N

Acest aduct este o bază Mannich obținută prin reacția dietilentriaminei cu fenol și formaldehidă. Aductul N este disponibil comercial "ANCAMINE 1637" de la Pacific Anchor Chemical Corporation division of Air Products and Chemicals, Inc.

### Aductul O

Acest aduct este o bază Mannich obținută prin reacția unei amine cicloalifatică cu fenol și formaldehidă. Aductul O este disponibil comercial "ANCAMINE MCA" de la Pacific Anchor Chemical Corporation division of Air Products and Chemicals, Inc.

### Aductul P

Un aduct epoxi-aminic negelifiat se prepară după cum urmează. Într-un balon de reacție se încarcă 94,5 g (0,5 mol) de tetracetilenpentamină și 221 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul se încălzește, la 100°C sub atmosferă de azot și, după 2 h se adaugă un amestec de 88 g (0,227 mol) de epoxid DEN-431 și 204 g de 1-metoxi-2-propanol. Amestecul de reacție se menține, la 100°C, timp, de 2 h. Materialul rezultat are o greutate moleculară teoretică de aproximativ 800, un procent de solide de 28,9, determinate, la 110°C, timp, de 1 h și o greutate echivalentă de hidrogen aminic teoretic de aproximativ 61.

Aducții preparați anterior sunt tratați cu diferiți poliepoizi și materialele obținute au fost testate din punct de vedere al permeabilității oxigenului. Rezultatele sunt expuse în tabelul 1. În cele mai multe exemple aductul este tratat termic, fie cu "DEN-431" de la Dow Chemical Company, o rășină epoxi novolac, fie cu "TETRAD X" de la Mitsubishi Gas Chemical Company, un produs de reacție al tetraglicidieterului cu metaxililendiamină. În fiecare exemplu în care poliepoizul pentru reticulare este "DEN-431", se utilizează într-o astfel de cantitate în care raportul echivalenților de hidrogen aminici în aduct la echivalenți de grupări epoxi în poliepoizul de reticulare este de 2,8:1. În acele cazuri în care "TETRAD X" este utilizat ca poliepoiz de reticulare, raportul este de 2,3:1. În exemplul 19 poliepoizul de reticulare este "EPON 828" sau diglicidil eter de bis-fenol A de la Shell Chemical Company, caz în care raportul de reticulare este 3:1. În exemplul 28 poliepoizul de reticulare utilizat este "EPON 862", un diglicidil eter de bis-fenol F de la Shell Chemical Company, caz în care raportul de reticulare este "HELOXY<sup>®</sup>69", un diglicidil eter de rezorcinol de la Shell Chemical Company, caz în care raportul de reticulare este 2,3:1. În exemplul 21 poliepoizul de reticulare este "EPIREZ<sup>®</sup> A-100", un diglicidil eter de acid ftalic de la Shell Chemical Company, caz în care raportul de reticulare este 2,1:1. În exemplul 27 poliepoizul de reticulare este "Epoxy Ressin 0500", un triglicidil *para*-aminofenolic de la Ciba-Geigy Corporation, caz în care raportul de reticulare este 2,3:1.

Fiecare exemplu de preparare de acoperire implică adăugarea, la un container considerat ca mostră, unul dintre aducții de poliamină numerotați, de la A la P descriși mai sus, în 1-metoxi-2-propanol ("DOWANOL<sup>®</sup> PM" de la Dow Chemical Company), o mică cantitate de apă (de la 3...5 procente față de rășină solidă) și o cantitate mică de agenți tensioactivi

# RO 117797 B1

780 siliconici "SF-1023" de la General Electric (aproximativ 0,2% față de rășină solidă). Mostra se agită manual până la omogenizare și o cantitate suficientă de poliepoxyd se adaugă pentru a da rapoartele stabilite mai sus de NH/epoxi. Mostra se agită din nou până la omogenizare și apoi, se lasă să stea pentru o perioadă de timp adecvat pentru a permite ca, consumarea să decurgă, astfel, încât să se obțină pelicule clare (aproximativ 1 h). Se introduce o cantitate suficientă de 1-metoxi-2-propanol pentru a da o compoziție de acoperire cu conținut de 35...40% solide. O bară de 0,071 cm, se utilizează pentru a trage mostra sub formă de peliculă, cu grosimea, de 2 mm de polietilentereftalat (PET).

785 Mostra de peliculă acoperită se încălzește, timp, de 30 min, la 79,75°C într-o etuvă de laborator pentru a produce o acoperire reticulată, cu grosimea, de aproximativ 0,5...0,6 mil. Mostra de acoperire se lasă să stea la îmbătrânire, la temperatura ambiantă, timp, de 4 zile înaintea testării. Viteza de transmisie a oxigenului se determină, la 30°C utilizând un OXTRAN 1000 pentru rezultate, la umiditate relativă 0% și, la umiditate relativă, de 20...25% și un OXTRAN 2/20 pentru rezultate, la umiditate relativă, de 50...55% și, la umiditate relativă, de 70...75%. Rezultate, de 20...25% ale umidității relative obținute cu OXTRAN 1000 se obțin utilizând apă în tuburile de barbotare a gazului aflate în instrumentul de testat. Umiditățile relative sunt raportate în tabele, ca 0%, 25%, 50% și 75%.

795 Constantele de permeabilitate a oxigenului pentru mostrele de acoperire se calculează din rezultatele obținute pentru mostrele de PET acoperite, folosind următoarea ecuație:

$$800 \quad \frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_2} + \frac{DFT}{PO_2}$$

unde:  $R_1$  = viteza de transmisie prin PET acoperit ( $\text{cm}^3/645,1 \text{ cm}^2/\text{at}/\text{zi}$ )

$R_2$  = viteza de transmisie prin pelicula de PET

DFT = grosimea peliculei de acoperire uscată

805  $PO_2$  = constanta permeabilității oxigenului prin acoperire ( $\text{cm}^3/645,1 \text{ cm}^2/\text{at}/\text{zi}$ ).

Tabelul 1

Ex. nr.	Aduct de poliamină	Poliepoxyd	Constante de permeabilitate				
			®0%	®25%	®50%	®75%	
810	1	A(MXDA + EPON 828)	DEN-431	2,62	1,60	1,18	2,19
	2	A(MXDA + EPON 828)	TETRAD X	1,57	1,11	0,68	0,72
	3	P(TEPA + DEN-431)	DEN-431	1,34	0,88	0,66	1,67
	4	P(TEPA + DEN-431)	TETRAD X	0,22	0,09	0,16	0,65
	5	F(TEPA + EPSON 828)	DEN-431	1,96	1,03	0,90	1,12
815	6	F(TEPA + EPSON 828)	TETRAD X	0,65	0,34	0,34	0,38
	7	G(TEPA + TETRAD X)	DEN-431	0,69	0,18	0,53	1,14
	8	G(TEPA + TETRAD X)	TETRAD X	0,05	0,04	0,15	1,51
	9	H(DETA + TETRAD X)	DEN-431	0,69	0,35	0,51	1,17
	10	H(DETA + TETRAD X)	TETRAD X	0,06	0,04	0,08	0,65
820	11	I(EDA + TETRAD X)	DEN-431	0,73	0,46	0,52	1,14

# RO 117797 B1

Tabelul 1 (continuare)

Ex. nr.	Aduct de poliamină	Poliepoxid	Constante de permeabilitate				
			®0%	®25%	®50%	®75%	
12	I(EDA + TETRAD X)	TETRAD X	0,35	0,16	0,24	0,89	825
13	K(EDA + epiclорhidrină)	DEN-431	11,4	5,80	3,78	-	
14	K(EDA + epiclорhidrină)	TETRAD X	1,55	0,91	1,21	0,25	
15	L(DETA + epiclорhidrină)	DEN-431	1,09	1,44	0,99	0,95	
16	L(DETA + epiclорhidrină)	TETRAD X	1,09	0,65	0,51	0,41	
17	J(MXDA + epoclорhidrină)	DEN-431	0,29	0,15	0,19	0,55	830
18	J(MXDA + epoclорhidrină)	TETRAD X	0,14	0,06	0,06	0,19	
19	J(MXDA + epoclорhidrină)	EPON 828	0,72	0,30	0,49	1,25	
20	J(MXDA + epoclорhidrină)	RDGE	0,15	0,09	0,06	0,18	
21	J(MXDA + epoclорhidrină)	pHDGE	0,43	0,13	0,14	0,79	
22	B(MXDA + RDGE)	DEN-431	0,51	0,24	0,46	0,91	835
23	B(MXDA + RDGE)	TETRAD X	0,28	0,09	0,09	0,11	
24	C(MXDA + TETRAD X)	DEN-431	0,57	0,20	0,31	0,82	
25	C(MXDA + TETRAD X)	TETRAD X	0,16	0,07	0,08	0,16	
26	D(MXDA + TETRAD X)	TETRAD X	0,21	0,05	0,07	0,20	
27	J(MXDA + epoclорhidrină)	C-G 0500	0,11	0,05	0,06	0,13	840
28	J(MXDA + epoclорhidrină)	EPON 862	0,50	0,33	0,25	0,75	
29	E(MXDA + DEN-431)	DEN-431	0,70	0,52	0,41	1,59	
30	E(MXDA + DEN-431)	TETRAD X	0,54	0,19	0,21	0,29	
31	M(MXDA Bază Mannich)	DEN-431	0,65	1,05	1,27	2,59	
32	M(MXDA Bază Mannich)	TETRAD X	0,14	0,19	0,18	0,63	845
33	N(DETA Bază Mannich)	DEN-431	0,70	0,27	0,56	1,54	
34	N(DETA Bază Mannich)	TETRAD X	0,16	0,09	0,21	1,18	
35	O(cicloalifatică Bază Mannich)	DEN-431	4,97	1,91	2,05	2,18	
36	O(cicloalifatică Bază Mannich)	TETRAD X	5,94	1,93	1,65	1,48	

Exemplele 1 la 16 sunt exemple comparative, în afara întinderii prezentei invenții, conținând cantități substanțiale de grupări polietilen poliaminice sau grupări de bis-fenol A. Exemplele 17 la 21, 27 și 28 sunt variante demonstrative ale prezentei invenții utilizând aducți obținuți prin varianta (a) derivați de tip aduct de la poliamine cu conținut înalt aromatic și epiclорhidrină. Exemplele 22 la 26 reprezintă variante ale prezentei invenții utilizând aducți derivați de la poliepozizii selectați așa cum s-a definit mai sus în opțiunea (b). Exemplele 29

850

855

# RO 117797 B1

la 30 reprezintă realizări ale prezentei invenții care utilizează aduct derivat de la poliepozizii novolac sau de la poliepozizii bis-fenol F în concordanță cu opțiunea (c). Exemplele 31 la 36 implică aducți de tip bază Mannich, conform opțiunii (d), din care exemplul 32 demonstrează rezultatele dorite.

Combinatii excelente ale peliculei în ceea ce privește permeabilitatea redusă la oxigen și a rezistenței la umiditate pot fi notate în exemplele 18, 20, 23, 25, 26 și 27.

*Constanta de permeabilitate față de raportul NH/epoxi la umiditate relativă mare*

O altă serie de acoperiri poliepoxid-poliaminice se prepară variind raportul poliamină la poliepoxid și se testează pentru determinarea permeabilității oxigenului la nivele înalte ale umidității relative. Rezultatele sunt expuse în tabelul 2. Ca aduct poliaminic, fiecare compoziție din serie a utilizat poliamină "GASKAMINE 328" de la Mitsubishi Gas Chemical Company, care este un produs de reacție al metaxililendiaminei și epiclorohidrinei. În jumătate din compoziții poliepoxidul a fost "DEN-431" de la Dow Chemical Company, o rășină epoxi novolac. În cealaltă jumătate a compozițiilor, poliepoxidul a fost "TETRAD X" de la Mitsubishi Gas Chemical Company, un produs de reacție tetraglicidil al metaxililendiaminei. Următorul exemplu este un exemplu caracteristic de preparare a mostrei din această serie de exemple.

O mostră care se testează pentru determinarea permeabilității oxigenului se prepară prin adăugarea la un container considerat ca mostră, a 8,0 g (0,145 echivalenți) de GASKAMINE 328, 18,0 g de 1-metoxi-2-propanol, 0,2 g apă și 0,04 g de SF-1023 agent activ de suprafață silionic de la General Electric.

Mostra se agită manual până la omogenizare și se adaugă 9,5 g (0,052 echivalenți) de DEN-431 rășină epoxi pentru a da o mostră cu raport NH/epoxi de 2,8. Mostra este din nou agitată până la omogenizare și apoi este lăsată să stea o perioadă suficient de lungă de timp, pentru a permite ingestia suficientă pentru a conduce la obținerea unei pelicule clare (aproximativ 1 h). O bară cu diametrul, de 0,071 cm se utilizează pentru a trage o mostră de peliculă, de 2 mm, din polietilentereftalat (PET). Mostra de peliculă acoperită se încălzește, 30 min, la 79,75°C într-o etuvă de laborator pentru a produce o acoperire reticulată, de aproximativ 0,5...0,6 mm. Mostra de acoperire se lasă să îmbătrânească la temperatura ambiantă 4 zile înainte de testare, vitezele de transmitere a oxigenului se determină, la 30°C utilizând OXTRAN 2/20 pentru rezultate ale umidității relative, de 50...55% și rezultate de umiditate relativă 70...75%. Constantele de permeabilitate a oxigenului pentru mostrele de acoperire se calculează prin ecuația prezentată mai sus. Alte mostre de acoperire sunt preparate și testate în aceeași manieră utilizând greutatea apropiate ale componentelor poliaminice și a componentei poliepoxidice pentru a obține raportul NH/epoxi indicat și utilizând suficient 1-metoxi-2-propanol pentru a da o mostră cu conținut, de 35...40% solide.

Tabelul 2

Ex. nr.	Rășină epoxi	NH*/Epoxi	P(cm <sup>3</sup> -mil/100 <sup>2</sup> inch/at/zi)@30°C	
			50...55% RH	70...75% RH
37	DEN-431	1,0	0,77	0,75
38	DEN-431	1,5	0,56	0,53
39	DEN-431	2,0	0,25	0,29
40	DEN-431	2,5	0,25	0,44
41	DEN-431	2,8	0,25	0,55

# RO 117797 B1

Tabelul 2 (continuare)

Ex. nr.	Rășină epoxi	NH*/Epoxi	P(cm <sup>3</sup> -mil/100 <sup>2</sup> inch/at/zi)@30°C	
			50...55% RH	70...75% RH
42	DEN-431	3,0	0,30	1,20
43	DEN-431	3,5	0,29	1,35
44	TETRAD-X	1,0	0,25	0,40
45	TETRAD-X	1,5	0,11	0,13
46	TETRAD-X	2,0	0,10	0,15
47	TETRAD-X	2,3	0,06	0,19
48	TETRAD-X	2,6	0,09	0,26
49	TETRAD-X	3,0	0,10	0,68
50	TETRAD-X	3,5	0,21	2,54

905

910

915

Componenta aminică a fost în toate aceste exemple GASKAMINE 328.

Este de notat că datele din tabelul 2 arată permeabilități minime la rapoarte NH/epoxi 1,5. Este, de asemenea, de constatat că o cantitate excesivă de NH (de exemplu, raport peste 3,0) conduce la permeabilitate crescută, în special, la umiditate mai mare.

Permeabilitățile în exemplele de mai sus au fost date numai pentru oxigen datorită accesibilității echipamentelor pentru măsurarea permeabilității oxigenului la diferite niveluri ale umidității relative. Se observă că permeabilitățile dioxidului de carbon (și în aceeași măsură și a altor gaze) sunt paralele cu cele ale oxigenului. Faptul că acoperirile prezentei invenții prezintă permeabilități foarte scăzute ale dioxidului de carbon este demonstrat în exemplele 51...56, ale căror rezultate sunt redactate în tabelul 3. Procedura în exemplele 51...56 a fost aceeași ca în exemplele de mai sus și folosește anumiți aducți poliamino-funcționali descriși mai sus și se reticulează cu poliepoxizii stabiliți, la raport stabilit de hidrogen aminic și echivalentul grupării epoxi. Permeabilitățile de dioxid de carbon se determină cu un aparat Macon PERMATRAN C-IV, la umiditate relativă 0 la 30°C. Unitățile constantei de permeabilitate a dioxidului de carbon în tabelul 3 sunt cm<sup>3</sup>/mil/100<sup>2</sup>inch/at/zi.

920

925

930

Tabelul 3

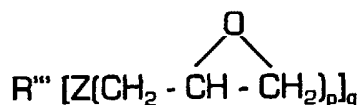
Ex. nr.	Aduct poliaminic	Poliepoxid	NH/CO <sub>2</sub> Constanta de permeabilitate a CO <sub>2</sub>	
			Epoxi	Constanta
51	J(MXDA+epiclorhidrină)	DEN-431	3,0	0,08
52	J(MXDA+epiclorhidrină)	EPON 862	3,0	0,17
53	J(MXDA+epiclorhidrină)	TETRAD X	2,3	0,06
54	B(MXDA+RDGE)	TETRAD X	2,3	0,35
55	M(Bază Mannich)	TETRAD X	2,5	0,49
56	J(MXDA+epiclorhidrină)	DEN-444	3,0	0,08

935

940

## Revendicări

945 1. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, pentru acoperire de tip barieră conținând produsul de reacție dintre o poliamină (A) și un poliepoxid (B) cu structura:



950

în care: R''' este fenilen sau naftilen;  
 Z este N, NR', CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>NR', O, C(O)-O, sau combinații ale acestora;  
 R' este o grupare alchil conținând 1...3 atomi de carbon sau o grupare  
 955 cianetil sau cianpropil;  
 p este 1 sau 2; și  
 q este 2...4;

la un raport dintre hidrogenul aminic activ din (A) și gruparea epoxi din (B) de cel puțin  
 1,5:1, caracterizată prin aceea că, poliamina (A) este un produs de reacție negelifiat dintre:

960

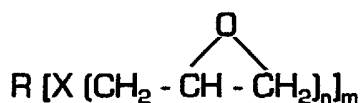
(I) o poliamină inițială în care cel puțin 50% dintre atomii de carbon sunt aromatici;  
 și

(II) cel puțin una dintre următoarele:

(a) epiclorhidrină;

(b) un poliepoxid cu structura:

965

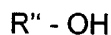


970

în care: R este fenilen sau naftilen;  
 X este N, NR', CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>NR', O, C(O)-O, sau combinații ale acestora;  
 R' este o grupare alchil, conținând 1...3 atomi de carbon sau o grupare  
 cianetil sau cianpropil;  
 n este 1 sau 2; și  
 975 m este 2...4;

(c) o rășină epoxi novolac sau o rășină epoxi bis-fenol F; sau

(d) formaldehidă și un fenol cu structura:



980

în care: R'' este o grupare aromatică sau o grupare aromatică condensată care poate  
 conține substituenți alchil cu 1...4 atomi de carbon.

2. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, caracterizată  
 prin aceea că, poliamina inițială este un compus în care cel puțin 60% dintre atomii de  
 carbon sunt aromatici.

985

3. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, caracterizată  
 prin aceea că, poliamina inițială este un compus benzenic sau naftalenic polisubstituit cu  
 aminometil.

4. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, caracterizată  
 prin aceea că, poliepoxidul (B) cuprinde N,N,N',N'-tetrakis(oxiranilmetil)-1,3-benzen  
 dimetanamină.

# RO 117797 B1

5. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, conține o rețea de polimer reticulat care are cel puțin 50 procente în greutate grupări benzenice sau grupări naftenice polisubstituite cu aminometil. 990
6. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, conține o rețea de polimer reticulat care are cel puțin 50 procente în greutate grupări xililendiaminice. 995
7. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 4, **caracterizată prin aceea că**, conține o rețea de polimer reticulat care are 20 până la 40 procente în greutate grupări 2-hidroxipropilenice.
8. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că**, conține o rețea de polimer reticulat care are cel puțin 75 procente în greutate o combinație de grupări benzenice sau grupări naftenice polisubstituite cu aminometil și grupări 2-hidroxipropilenice. 1000
9. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 8, **caracterizată prin aceea că**, poliamina (A) cuprinde produsul de reacție dintre metaxililendiamină și epiclohidrină. 1005
10. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 9, **caracterizată prin aceea că**, polieoxidul (B) este ales din grupul constând din N,N,N',N'-tetrakis(oxiranilmetil)-1,3-benzen dimetanamină, tetraglicidoxi bis(*para*-aminofenil)metan, resorcinol diglicidil eter, diglicidil ester ai acidului ftalic, triglicidil *para*-aminofenol, rășini epoxi novolac și rășini epoxi bis-fenol F. 1010
11. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, conține o rețea de polimer reticulat care are cel puțin 85 procente în greutate grupări benzenice sau grupări naftenice polisubstituite cu aminometil în combinație cu grupări 2-hidroxipropilenice și opțional grupări -O-φ-O-, și/sau -O-φ-N=. 1015
12. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, poliamina inițială cuprinde xililendiamina.
13. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, X este CH<sub>2</sub>N, n=2, și m=2.
14. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, Z este CH<sub>2</sub>N, p=2, și q=2. 1020
15. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, R este fenilen.
16. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, raportul dintre hidrogenul aminic activ din (A) și grupa epoxi din (B) este cel puțin 1,8:1. 1025
17. Rășină poliamino-poliepoxidică reticulată, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, poliamina inițială este reacționată cu epiclohidrina la un raport molar de poliamină la epiclohidrină de 2:1 la 1:1.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Hăulică Mariela**  
Examinator: **chim. Gruia Amelia**

