

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **110822 B1**
(51) Int.Cl.⁶ **C 08 F 220/18;**
C 09 D 125/08; C 09 D 133/08

(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: **144540**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **22.03.90**

(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:
30.04.96 BOPI nr. **4/96**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
GB 1407410; 1159930; RO 103063;
100446

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

(71) Solicitant: **Centrul de Cercetări pentru Protecții Anticorozive, Lacuri și Vopsele, București, RO**
(73) Titular: **Institutul de Cercetări pentru Protecții Anticorozive, Lacuri și Vopsele, ICEPALV S.A., București, RO**
(72) Inventatori: **Robu Constantin, Moga Niculae, Tudose Mignona, Șerban Radu, Velicu Antoaneta, RO**
(74) Mandatar:

(54) Copolimer acrilic și compoziție acrilică, peliculogenă pentru electrodepunere

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un copolimer-acrilic și la o compoziție acrilică peliculogenă, pentru electrodepunere, pe obiecte care constituie catodul băii de electrodepunere. Copolimerul conform invenției are în compoziție stiren, acrilat de butil, monomer hidroxialchil acrilic, monomer cu azot bazic, aleși dintre metacrilat de *di*-metil amino-etil, metacrilat de *terț*-butil amino etil sau dimetil-aminopropil - metacril-

amidă, regulator de catenă, inițiator de polimerizare și solvent. Compoziția acrilică peliculogenă, conform invenției, este constituită din 50 ... 80% greutate copolimer acrilic, menționat și 20 ... 50% în greutate aduct de tip izocianat, blocat total cu alcool C₁, soluție 70% în cetonă.

Revendicări: 2

RO 110822 B1



Prezenta invenție se referă la un copolimer acrilic și la o compoziție acrilică peliculogenă, pentru electrodepunere pe obiecte, ce constituie catodul băii de electrodepunere.

Se cunosc diverse compoziții care se depun cu ajutorul curentului electric, care pot avea în compoziție rășini de tip anionic sau cationic, care, la trecerea curentului electric, se depun la anod, respectiv la catod.

Se cunosc astfel compoziții constituite din rășini bazice cationice, alese dintre rășini aminoepoxidice, poliamidice, aminoacrilice, aminovinilice și rășini neionice, sub formă de pudră, de tip epoxi, poliesterice, acrilice, rășini poliuretane, rășini poliolefinice sau celulozice, pigmenti și solvenți organici **[GB 1407410]**.

Sunt cunoscute procedee de obținere unor polimeri pentru acoperire prin electrodepunere, care se obțin prin polimerizarea a 3 ... 30% dintr-un compus aminic pe bază de etilenă nesaturată, 3 ... 40% cel puțin un compus etilenic nesaturat având grupări hidroxic, 30 ... 94% cel puțin un alchil ester al acidului acrilic sau metacrilic, mai puțin de 3 % N-alchil amide sau N-hidroxi alchilamidă ale acidului acrilic sau metacrilic, mai puțin de 30% comonomer etilenic nesaturat **[GB 1159930]**.

Este cunoscut de asemenea un procedeu de obținere a unui copolimer acrilic hidroxic, destinat preparării emailurilor pentru finisarea suprafețelor metalice, obținut prin copolimerizarea unui amestec de monomeri constituit din 14 ... 24 părți stiren, 8 ... 9 părți metacrilat de hidroxipropil, 7 ... 18 părți acrilat de 2 - etil - hexil, 0 ... 20 părți acrilat de etil și 0,5 ... 1,5 părți acid acrilic, în prezența a 48 ... 49 părți solvent organic, 0,75 ... 1 părți *tert*-butil peroxid drept inițiator de polimerizare și 0,25 ... 0,5 părți *tert*-dodecil - mercaptan drept regulator de catenă **[RO 100446]**.

Se cunoaște de asemenea un copolimer destinat obținerii de vopsele care se pot aplica și prin electrodepunere, obținut prin copolimerizarea a

30 ... 40 părți stiren, 40 ... 50 părți esteri alchilici și hidroxic ai acidului acrilic, 5 ... 15 părți ester *di*-alchilic al acidului maleic, 8 ... 15 părți acid acrilic, 80 ... 120 părți solvenți de tip glicol, 1,5 ... 2,5 părți *tert*-dodecilmercaptan, 5 ... 15 părți amoniac, alchilamine **[RO 103063]**.

Copolimerul acrilic conform invenției este obținut prin copolimerizarea amestecului constituit din 20 ... 30 % stiren, 20 ... 30% acrilat de butil, 25 ... 35 % monomer hidroxic, ales dintre acrilat de 2 - hidroxietil, acrilat de hidroxipropil, 15 ... 25% monomer bazic cu azot, ales dintre metacrilat de *di*-metilaminoetil, metacrilat de *tert*-butilaminoetil sau *di*-metil - aminopropil - metacrilamidă, în prezență de 2 ... 4 % *tert*-dodecilmercaptan drept regulator de catenă și 1 ... 3 % inițiator de polimerizare ca azo-*bis*-izo-butiro-nitril, *di*-*tert*-butil-peroxid în 30% amestec de solvenți organici, aleși dintre metil-etil-cetonă, metil-izobutil-cetonă, acetat de etil-etilenglicol, acetat de butil - etilenglicol, după care se neutralizează cu acid organic, ales dintre acid formic, acid lactic, 0,5 ... 1 mol de acid organic/mol de monomer cu azot bazic.

Compoziția conform invenției largăște gama produselor de acest tip și este constituită din 50 ... 80% greutate de copolimer acrilic și 20 ... 50 % greutate aduct de tip izocianat total blocat, format din: toluen *di*-izocianat total blocat cu alcooli C₁₋₈, soluție 70% în cetonă de tip: metil-etil-cetonă, metil-izobutilcetonă, ciclohexanonă.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- se obțin acoperiri foarte uniforme, inclusiv pe muchii și colțuri;
- peliculele realizate sunt lucioase, cu foarte bune proprietăți mecanice, rezistență la agenții chimici și atmosferici;
- filmele sunt alcaline și astfel ușor de formulat pentru a fi lipsite de punct de saponificare.

Se dau în continuare 3 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un balon de 2 l,

cu 4 găuri, prevăzut cu un agitator, refrigerant, pâlnie de alimentare, se introduc: 180 g metil-etil-cetonă, 180 g acetat de butil-etilenglicol și 10% din următorul amestec de monomeri, 240 g stiren, 360 g acrilat debutil, 420 g metacrilat de 2-hidroxietil, 180 g *di*-metilaminopropil-metacrilamidă, 24 g *tert*-dodecilmercaptan, 24 g *di-tert*-butilperoxid. Se aduce la temperatura de reflux amestecul din balon și se alimentează cu restul de amestec de monomeri în 3 ore. Se ține la temperatura de reflux 4 ore. Se neutralizează cu 126 g soluție de 10% acid acetic. Se obține un copolimer acrilic cu un conținut în substanțe nevolatile de cca 69% și o viscozitate absolută Höppler la 20° C de 20 p. Separat se prepară aductul de toluen-*di*-izocianat total blocat cu alcool 2-etilhexilic. Într-un balon de 2 l, prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de alimentare, baie de răcire, se introduc: 300 g metil-izo-butilcetonă și 280 g toluen-*di*-izocianat. Temperatura se menține la 20°C cu ajutorul unei băi cu gheață. Se alimentează cu 419,4 g alcool 2-etilhexilic timp de 5 ore. Se îndepărtează apoi baia cu gheață și se lasă să urce temperatura la 30°C, având grijă să nu se depășească această temperatură. Se menține sub agitare la temperatura de 30°C până când valoarea indicelui NCO este 0. Se obține un aduct izo-cianic total blocat cu alcool 2-etil-hexilic de concentrație 70%, având un timp de scurgere cupa STAS φ 4 mm, la 20°C de 20 secunde, 257 g de aduct izo-cianic se amestecă cu 600 g copolimer acrilic. Se menține la agitare 2 ore.

Exemplul 2. Într-un balon de 2 l, ca în exemplul 1, se introduc inițial: 180 g metil-izobutil cetonă, 180 g acetat de etil-etilenglicol și 10% din următorul amestec de monomeri: 360 g stiren, 300 g acrilat de butil, 360 g acrilat de hidroxipropil, 180 g metacrilat de *di*-metilamino-etil, 36 g *tert*-dodecilmercaptan, 36 g azo-*bis*-izobutiro-nitril. Se aduce la temperatura de reflux și se alimentează cu restul de amestec de monomeri în 4 ore. Se

menține la temperatura de reflux 7 ore. Se obține un copolimer acrilic cu următoarele caracteristici: conținut în substanțe nevolatile 77, 77,5 %, viscozitate absolută Höppler, 20°C de 28 p. Se neutralizează cu 34 g acid acetic. Se menține la agitare timp de 2 ore. Se obține un copolimer cu următoarele caracteristici: conținut în substanțe nevolatile 76%, viscozitate absolută Höppler, la 20° C, de 20 p. 600 g de copolimer acrilic se amestecă cu 260 g aduct de toluen *di*-izo-cianat total blocat soluție 70% în metil-izo-butilcetonă. Se menține la agitare 2 ore la temperatura camerei.

Exemplul 3. Într-un balon de 2 l descris ca în exemplul 1 se introduc: 180 g metil-etil-cetonă, 180 g acetat de etil-etilen-glicol și 20 % din următorul amestec de monomeri: 300 g stiren, 240 g acrilat debutil, 300 g *di*-metil-amino-propil-metacrilamidă, 360 g metacrilat de 2 hidroxi-propil, 24 g *tert*-dodecilmercaptan, 30 g *di-tert*-butilperoxid. Se aduce la temperatura de reflux. Se alimentează cu restul de amestec de monomeri în 3 ore. Se menține sub agitare la temperatura de reflux, timp de 6 ore. Se neutralizează cu 84 g acid acetic. Se menține la agitare timp de 2 ore, la temperatura de 60°C. Copolimerul acrilic se amestecă cu 895 g aduct de toluen-*di*-izo-cianat total blocat, obținut ca în exemplul 1. Se obține un copolimer cu următoarele caracteristici: conținut în substanțe nevolatile de 72,5%, viscozitate absolută Höppler, la 20°C, de 35 p.

Revendicări

1. Copolimer acrilic pe bază de stiren, acrilat de butil, monomer hidroxic, monomer cu azot bazic, solvenți, **caracterizat prin aceea că** se obține prin copolimerizarea următorilor monomeri și are în compoziție 20 ... 30% stiren, 20 ... 30% acrilat de butil, 25 ... 35 % monomer hidroxic, ales dintre acrilat de 2 - hidroxietil, acrilat de hidroxipropil, metacrilat de 2-hidroxietil,

metacrilat de hidroxipropil, 15 ... 25% monomer cu azot bazic, ales dintre metacrilat de *di*-metilaminoetil, metacrilat de *tert*-butilaminoetil sau *di*-metilamino-propil-metacrilamidă, copolimerizarea decurgând în prezența 2 ... 4 % *tert*-dodacilmercaptan drept regulator de catenă și 1 ... 3 % inițiator de polimerizare, ales dintre azo-bis-izobutiro-nitril, di-*tert*-butil peroxid, în 30% amestec de 10 solvenți aleși dintre metil-etil-cetonă, metil-izobutil-cetonă, ciclohexanonă, cu acetat de butil etilen glicol, acetat de etil-etilenglicol, după care se neutralizează cu un acid organic ales dintre acid acetic, 15

acid formic, acid lactic, 0,5 ... 1 mol de acid organic/1 mol de monomer cu azot bazic.

2. Compoziție acrilică peliculogenă pentru electrodepunere, pe bază de copolimer acrilic, constituită din 50 ... 80% în greutate copolimer acrilic și 20 ... 50% în greutate aduct de tip izocianat blocat total, format din toluen-*di*-izocianat blocat total cu alcool C₁₋₈ soluție 70% în cetonă de tip metil-etil-cetonă, metil-izobutil-cetonă, ciclohexanonă.

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

chim. Novac Maria