



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00131**

(22) Data de depozit: **15/02/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2016** BOPI nr. **4/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/11/2010 BOPI nr. **11/2010**

(73) Titular:
• **BIDULESCU GEORGE DAN,**
ȘOS. ȘTEFAN CEL MARE NR.36, BL.30 B,
SC.1, ET.4, AP.15, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **BIDULESCU GEORGE DAN,**
ȘOS. ȘTEFAN CEL MARE NR.36, BL.30 B,
SC.1, ET.4, AP.15, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122149 B1; RO 114967 B;
KR 20040040070877 (A);
KR 20000002410 (A)

(54) **LAC PE BAZĂ DE RĂȘINI TERMOREZISTENTE CU
STRUCTURĂ AROMATICĂ**



RO 125851 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor lacuri și, implicit, pelicule pe bază
de rășini termorezistente, cu structură aromatică, utilizabile oriunde pelicula este expusă la
3 temperaturi ridicate, 180...220°C, sau la radiații. Invenția are aplicabilitate în electrotehnică, în
siderurgie, energie nucleară.

5 Se cunosc mai multe procedee de obținere a unor lacuri termorezistente. Unele dintre
acestea folosesc rășini siliconice. Procedeu prezintă dezavantajul unor costuri ridicate. De
7 asemenea, necesită temperaturi de întărire ridicate, 200...300°C. Alte procedee folosesc
poliesterimide THEIC, care se întăresc cu izocianați blocați. Acestea prezintă dezavantajul că
9 se degajă fenol în urma deblocării izocianatului. De asemenea, necesită o durată mare de
sinteză a rășinii poliesterimidice (circa 24 h), cu influență asupra costului. Reacția de întărire
11 are loc la temperatura de peste 180°C, ceea ce presupune dotarea cu niște cuptoare adecvate.

13 Printr-un alt procedeu, descris în brevetul **RO 122149 B1**, lacul se obține prin
amestecarea unei rășini epoxidice cu unul sau mai mulți polifenoli, de preferință Bisfenol A în
15 amestec cu rășini de tip novolac, și dizolvarea acestora într-un alcool cu punct de fierbere mai
mic de 120°C. Deși prezintă numeroase avantaje față de alte procedee, acesta prezintă și
17 dezavantajul că, până la reacția cu rășina epoxidică (120°C), bisfenolul A emite vapori care se
răspândesc în mediu.

19 Brevetul **RO 122149 B1** descrie un procedeu de obținere a unui lac pe bază de rășină
epoxidică termoreactivă, folosit pentru obținerea materialelor electroizolante termorezistente,
care constă în amestecarea unei rășini epoxidice cu unul sau mai mulți polifenoli, într-un raport
21 de 1±0,5, apoi amestecul poate fi diluat sau nu într-un alcool cu punct de fierbere de maximum
120°C, după care amestecul se aditivează cu o amină terțiară, cu punct de fierbere peste
23 170°C. De asemenea, în brevetul **RO 114967 B** este descris un procedeu de obținere a unui
lac pe bază de rășini poliesterimidice, obținute prin reacția dintre trishidroximetilizocianurat, un
25 acid aromatic *p*-dicarboxilic și neopentilglicol, la 150...200°C, urmată de adăugarea anhidridei
trimelitice, diaminodifenilmetanului și neopentilglicolului, continuând policondensarea la aceeași
27 temperatură. Cererea de brevet **KR 20040040070877 (A)** descrie o compoziție pe bază de
rășină epoxidică, ce este constituită din bisfenol A, o rășină epoxidică multifuncțională, un agent
29 de reticulare aminic, un accelerator de reticulare imidazolic și alți aditivi specifici; de preferat,
agentul de reticulare este 4,4'-diaminodifenil sulfonă. Similar, cererea de brevet
31 **KR 20000002410 (A)** descrie o rășină epoxidică macromoleculară bisfenol-sulfonică, obținută
prin reacția în topitură, într-un amestec de solvent organic, apă și alcool, a bisfenol-sulfonei cu
33 o rășină epoxidică, în prezența unui catalizator acid, pentru a se obține o rășină bisfenol-
sulfonică epoxidică, având rezistență termică ridicată.

35 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea proprietăților
mecanice și a rezistenței termice a lacului rezultat, simultan cu reducerea emisiilor de fenol pe
37 parcursul desfășurării procedurii.

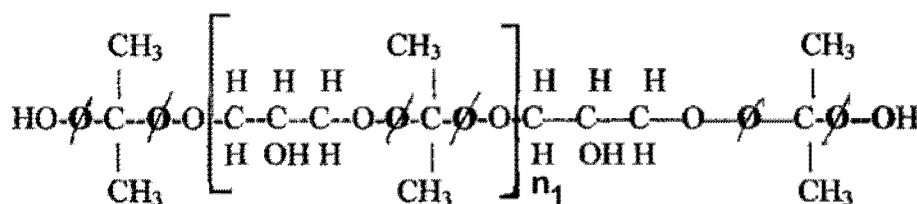
39 Procedeu de obținere a unui lac termorezistent pe bază de bisfenol A și rășini epoxidice,
conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, în prima etapă, are loc
41 reacția bisfenolului A fie cu o rășină epoxidică, având o greutate epoxi echivalentă de
180...200 g/echiv, într-un raport molar de 2:1...2:1,8, fie cu acid difenilsulfondiimid dicarboxilic,
43 în raport molar mai mare sau egal cu 2:1, rezultând un oligomer care, în etapa a doua,
reacționează cu o rășină epoxidică, având o greutate epoxi echivalentă de 180...200 g/echiv,
în prezența unui catalizator amină terțiară și, opțional, a unor aditivi specifici rășinilor epoxidice.

45 Într-o variantă preferată, procedeu de obținere a unui lac termorezistent conform
invenției, acidul difenilsulfondiimid dicarboxilic, este obținut prin reacția diaminodifenilsulfonei
47 cu anhidrida trimelitică, la un raport molar de 1:2, în mediu de solvent aprotic dipolar de
ciclohexanonă și bisfenol A.

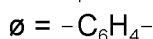
RO 125851 B1

Astfel, în prima etapă se sintetizează un oligomer terminat cu grupe hidroxi aromatice (fenolice), oligomer obținut fie prin reacția dintre Bisfenol A și rășina epoxidică, la un raport molar cuprins între 2:1 și 2:1,8, numit mai departe oligomer A, fie prin reacția dintre Bisfenol A și un acid dicarboxilic obținut prin reacția dintre 4,4 diaminodifenilsulfonă cu anhidridă trimelitică în raport molar 1:2 (acid difenilsulfondiimid dicarboxilic), în mediu de solvent aprotic dipolar (ciclohexanonă), raportul dintre Bisfenol A și acidul difenilsulfondiimid dicarboxilic fiind mai mare sau egal cu 2:1, numit mai departe oligomer B, iar în a doua etapă se obține lacul propriu-zis, prin amestecul sau reacția oligomerului (A sau B) cu rășini epoxidice, în prezența unor catalizatori mutuali, cum ar fi aminele terțiare, și, eventual, a unor reactanți multifuncționali specifici rășinilor epoxi.

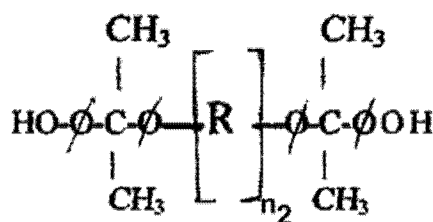
Structura oligomerului A este:



$$1 < n_1 < 8$$



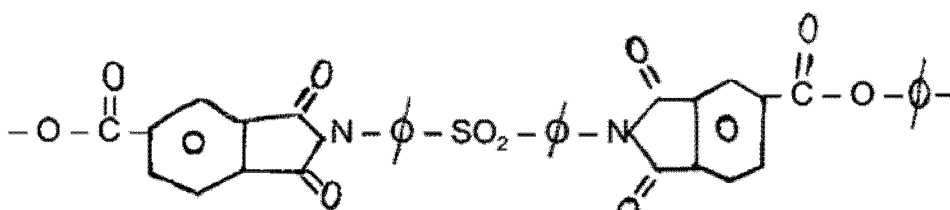
Structura oligomerului B este:



$$1 < n_2 < 3,$$

în care C_6H_4 este gruparea fenilen,

unde R este:



și C_6H_4 este gruparea fenilen.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- se reduc emisiile de substanțe potențial dăunătoare (fenoli), acestea fiind prinse în sistem înainte de uscare;
- sistemul de solvenți conține solvenți alifatici biodegradabili;
- rezistență termică, păstrarea proprietăților mecanice la temperaturi ridicate și, simultan, flexibilitatea sunt mult îmbunătățite față de procedeele precedente;
- reacția de întărire și reticulare are loc la temperatura de 120°C, deci este relativ redusă;
- pelicula obținută este aderentă la metale;
- lacul se pretează la obținerea de adezivi, vopsele termorezistente.

RO 125851 B1

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Etapa 1

Obținerea oligomerului A:

Rețeta:

Nr.	Denumire	Molar	Grame
1	Butanol	-	460
2	Bisfenol A	2	460
3	Rășină epoxidică cu greutate epoxi echivalentă 180...200 g/echiv.	1,3	440
4	Dimetilbenzilamină (BDMA)	-	6
5	Alcool izopropilic	-	400

Mod de lucru:

Într-un vas de reacție de 2 l, prevăzut cu agitare, încălzire, refrigerent ascendent și răcire, se introduce butanolul (1), apoi bisfenolul A; se ridică temperatura la 90°C, pentru dizolvarea bisfenolului A. Se adaugă rășină epoxidică (3), apoi dimetilbenzilamină (4). Reacția este exotermă; când temperatura a atins 110°C, se pornește răcirea. Se răcește la 100°C, se menține 2 h la temperatura 110...125°C. Se răcește la 60°C, se adaugă alcoolul izopropilic (5).

Etapa 2

Obținerea lacului:

Rețeta:

Nr.	Denumire	Molar	Grame
6	Rășină fenolică novolac concentrație 70%, conținut în fenol liber <1%	-	984
7	Rășină epoxidică având greutate epoxi echivalentă 180...200 g/echiv	-	1860
8	Oligomer A, etapa 1	-	1760
9	Alcool izopropilic	-	450
10	Agent etalare EFKA 3034	-	7
11	BDMA	-	3

Mod de lucru:

Într-un vas de amestec cu capacitate de 6 l se introduce (6), apoi (7), apoi (8), (9), (10), (11). Se omogenizează. Cu lacul obținut se obțin epruvete conform Sr EN 60464-2003.

Se obțin următoarele rezultate:

- lipiciozitate la 185°C: nelipicios;
- încercare la îndoire: corespunde pe dorn de 3 mm;
- rezistență la apă, imersie 7 zile: fără exfoliere, fără bășici.

Exemplul 2

Într-un vas de reacție similar exemplului 1 se introduce bisfenol A 460 g. Se ridică temperatura la 155°C, se adaugă 440 g rășină epoxidică, se omogenizează. Se răcește la 120°C, se adaugă BDMA, 6 g. Se menține temperatura la 120...130°C, cu ajutorul apei de răcire, timp de 2 h. Se răcește la 30...40°C, se adaugă 360 g rășină epoxidică. Se omogenizează. Se evacuează. Cu masa astfel obținută se impregnează un motor electric prin metoda picătură cu picătură.

RO 125851 B1

Exemplul 3 A

Etapa 1

Sinteza oligomerului B:

Rețeta:

Nr.	Denumire	Molar	Grame
1	Ciclohexanonă	-	300
2	Novolac 100%	-	300
3	Bisfenol A	4	920
4	Diaminodifenilsulfonă	1	248
5	Anhidridă trimelitică	2	384
6	Acetat de zinc	-	62
7	Butiltitanat monomer	-	62
8	Metilpropilenglicol	-	1000
9	Rășină epoxidică	45	1800
10	Trietilamină	-	300

Mod de lucru:

Într-un vas de reacție de 4 l, prevăzut cu agitare, încălzire, termometru, refrigerent descendent, se introduce (1), (2), se ridică temperatura la 100°C, se adaugă (3), se agită până la dizolvare, se adaugă (4), se dizolvă, se adaugă anhidrida trimelitică, se ridică temperatura la 140°C, când se formează un precipitat alb, masa având un aspect păstos. Se pregătește traseul de distilare azeotropă (Dean Stark). Se ridică temperatura la 220°C, când se distilează 70 g apă. Se răcește la 120°C, se adaugă (8), se răcește la 60°C, se adaugă 300 g trietilamină și 18 g BDMA (dimetilbenzilamină).

Etapa 2

Obținerea lacului:

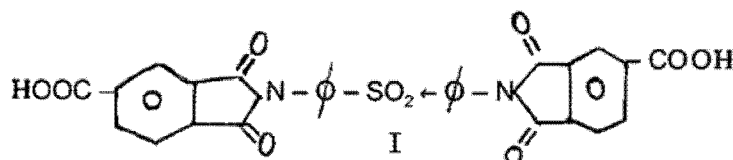
Se prepară un amestec din 250 g oligomer B și 200 g rășină epoxidică Ropoxid 500, se omogenizează, se testează conform SREN 60464-2:2003.

Se obțin următoarele caracteristici:

- flexibilitate pe dorn de 4 mm: fără fisuri;
- lipiciozitate la 250°C: corespunde, nelipicios.

Exemplul 3 B

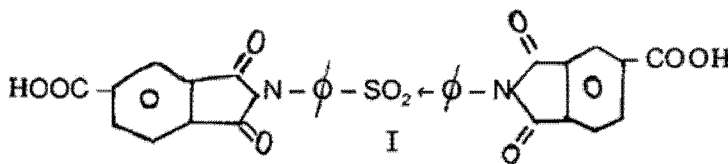
Se încearcă sinteza oligomerului B folosind 4,4-diaminodifenilmetan în loc de 4,4-diaminodifenilsulfonă. Se constată că nu se distilează decât 35 ml apă, ceea ce demonstrează că nu are loc reacția de esterificare. Reacția de esterificare are loc în cazul în care se folosește 4,4-diaminodifenilsulfona, prin efectul acidifiant al grupării sulfonă din acidul diimidifenil-sulfonic I asupra grupărilor carboxil.



în care ϕ este radicalul fenilen,

conform James B. HENDRICSON., **Chimie Organică, Editura științifică și enciclopedică, București, 1976**, și datorită caracterului parțial alcoolic al grupării fenolice provenind de la Bisfenol A, ca urmare a efectului electromer al grupării izopropiliden din dian (Bisfenol A).

RO 125851 B1



acid difenilmetanodiimid dicarboxilic, unde \emptyset este gruparea fenilen.

În cazul în care se folosește 4,4-diaminodifenilmetan, are loc fenomenul invers de scădere a acidității grupărilor carboxil, prin efectul electromer respingător de electroni al grupării metilen din diaminodifenilmetan.

Exemplul 4

Etapa 1

Obținerea oligomerului B:

Rețeta:

Nr.	Denumire	Molar	Grame
1	Ciclohexanonă	-	600
2	Bisfenol A	5	1150
3	Diaminodifenilsulfonă	1	248
4	Anhidridă trimelitică	2	384
5	Acetat de zinc	-	62
6	Butilitanat monomer	-	62
7	Metilpropilenglicol	-	500
8	Gama butirolactonă	-	500
9	Rășină epoxidică	-	3200
10	BDMA	-	8
11	Diciandiamidă	-	84

Mod de lucru:

Se procedează ca în exemplul 3 A, pe baza rețetei de mai sus, de la 1 la 6.

Etapa 2

Obținerea lacului:

Masa de reacție se răcește la 130°C, se adaugă (7) apoi (8) din rețetă, se omogenizează. Separat se introduce în alt vas rășină epoxidică (9) și BDMA (10) se omogenizează. Se toarnă masa de reacție (oligomerul B) peste rășina epoxidică, se menține 2 h la 120°C, se răcește la 30°C, se adaugă (11) eventual dizolvată în prealabil în gama butirolactonă.

Se utilizează la obținerea conductoarelor emailate rezistente la temperatură și ulei mineral, la obținerea conductoarelor înfășurate în fir de sticlă.

Caracterizate prin analiza termogravimetrică, peliculele obținute conform exemplului 2 A și 4 nu pierd în greutate până la 420°C; pierderea masivă în greutate are loc la 560...590°C.

RO 125851 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui lac termorezistent pe bază de bisfenol A și rășini epoxidice, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă, are loc reacția bisfenolului A fie cu o rășină epoxidică, având o greutate epoxi echivalentă de 180...200 g/echiv, într-un raport molar de 2:1...2:1,8, fie cu acid difenilsulfondiimid dicarboxilic, în raport molar mai mare sau egal cu 2:1, rezultând un oligomer care, în etapa a doua, reacționează cu o rășină epoxidică, având o greutate epoxi echivalentă de 180...200 g/echiv, în prezența unui catalizator amină terțiară și, opțional, a unor aditivi specifici rășinilor epoxidice. 3 5 7 9
2. Procedeu de obținere a unui lac termorezistent, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acidul difenilsulfondiimid dicarboxilic este obținut prin reacția diamino-difenilsulfonei cu anhidrida trimetilică, la un raport molar de 1:2, în mediu de solvent aprotic de ciclohexanonă, și în prezența reactantului bisfenol A. 11 13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 182/2016