



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00830

(22) Data de depozit: 16.10.2009

(41) Data publicării cererii:
29.04.2011 BOPI nr. 4/2011

(71) Solicitant:
• POPENECIU VERONICA, STR. GĂRII
NR.4, RĂȘNOV, BV, RO;
• MUNTEANU REMUS, STR.IZVOR NR.59,
RĂȘNOV, BV, RO

(72) Inventatori:
• POPENECIU VERONICA, STR.GĂRII
NR.4, RĂȘNOV, BV, RO;
• MUNTEANU REMUS, STR.IZVOR NR.59,
RĂȘNOV, BV, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI LIANT PENTRU FIBRE ȘI
LIANTUL ASTFEL OBTINUT

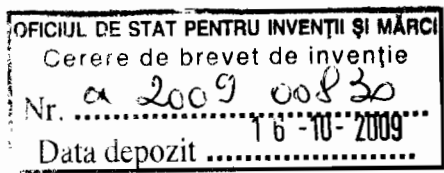
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui liant polimeric pentru impregnarea fibrelor minerale. Procedeu conform invenției constă din amestecarea, sub agitare, a 2...20 părți în greutate alcool polivinilic acetalizat, până la un grad de 18...22%, până la 80 părți în greutate terpolimer stiren-anhidridă maleică- acrilat de butil funcționalizat cu polioli sau hidroxilamine, până la 80 părți în greutate copolimer acid acrilic-acrilonitril,

apă până la un conținut de solide de 35...40% și raportat la conținutul de solide 1...3% agent de plastifiere, până la 1% stabilizator, rezultând un produs sub forma unei soluții apoase, de culoare gălbui-roșcată până la brun roșcată, cu pH în intervalul 5...7 și o viscozitate cu cupa Dyne cu ψ de 8 mm de 8...144 s.

Revendicări: 4





**PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI LIANT PENTRU FIBRE
ȘI LIANTUL ASTFEL OBȚINUT**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui liant utilizat pentru impregnarea fibrelor minerale, în special a fibrelor de sticlă și a celor din fibră bazaltică, utilizate ca materiale izolatoare, la liantul obținut prin acest procedeu și la utilizarea acestuia.

Este cunoscută preocuparea pe plan mondial de înlocuire a lianților pe bază de rășini fenol-formaldehidice și a celor fenol-formaldehidă-uree, utilizați la obținerea materialelor pentru izolații, cum ar fi cele pe bază de fibre de sticlă, datorită emisiilor de formaldehidă din timpul obținerii rășinii și din timpul utilizării acesteia sau a produselor care o conțin.

În acest sens există deja o literatură bogată referitoare la obținerea lianților care nu conțin formaldehidă.

Astfel, în US 6.849.683B2 se prezintă un procedeu de obținere a unui liant pentru produsele pe bază de vată minerală, care cuprinde etapele de: amestecarea, în condiții de reacție, a unui acid carboxilic cu o alcanolamină, în care acidul carboxilic este un acid di, tri sau tetracarboxilic cu obținerea unei rășini, care se amestecă ulterior cu un polimer care conține grupe de acid carboxilic, cum ar fi un polimer sau copolimer de acid poliacrilic, acid polimetacrilic, acid polimaleic sau copolimeri ai acestora.

În EP 1 047 645 B1 se prezintă un procedeu de preparare a unei rășini pentru un liant solubil în apă care cuprinde etapele de amestecare, în condiții de reacție, a unei anhidride ciclice cu o alcanolamină aleasă dintre di- și trialcanolamine sau amestecuri ale acestora, care rășină se aditivează cu aditivi uzuali.

În WO 94/22671 se descrie un liant sub formă de emulsie, utilizat pentru produse neșesute care conține 12-35% alcool polivinilic cu masă moleculară joasă și în care cel puțin 75% din alcoolul polivinilic este hidrolizat la cel puțin 98% mol și 65-88% monomer ales din grupul format din monomer vinil, monomer acrilic și amestecuri ale acestora grefat la alcoolul polivinilic prin polimerizare în emulsie. Monomerul vinil și/sau acrilic este ales dintre esteri acrilat și metacrilat, acetat de vinil, stiren, acrilamidă și amestecuri ale acestora.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea componentelor și a condițiilor de reacție pentru obținerea unui liant pentru fibre minerale astfel încât liantul obținut să asigure, la aplicarea pe suport, o bună aderență și să confere fibrelor minerale impregnate cu liant stabilitate atât dimensională cât și a rezistenței la tracțiune și să aibă un pH într-un domeniu care să nu ridice probleme de coroziune la utilizare.

Problema tehnică este rezolvată printr-un procedeu care cuprinde obținerea alcoolului polivinilic parțial acetalizat, cu un grad de acetalizare de 18-22%, prin reacția de acetalizare a alcoolului polivinilic cu aldehydă aleasă dintre acetaldehydă, propionaldehydă sau butiraldehidă, în prezență de catalizator de acetalizare, de preferință un acid anorganic ales dintre acid sulfuric, acid fosforic și acid clorhidric, timp de 4...5 ore, la temperatura de 40...70°C; obținerea copolimerului stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil, la un raport molar stiren:anhidridă maleică:acrilat de butil cuprins în intervalul 1:1.0,5 până la 1:3:1, funcționalizat prin reacție cu compuși cu grupări hidroxilice, cum ar fi polioli sau hidroxilamine, la temperatura ambiantă, până la atingerea unei vâscozități de maximum 50 sec, cu cupa Dyne cu ϕ de 8 mm; obținerea copolimerului acid acrilic-acrilonitril, prin polimerizare radicalică, la un raport molar acid acrilic:acrilonitril de 2:1, urmată de amestecarea, sub agitare, în cantități predeterminate, a polimerilor obținuți mai înainte, aditivarea amestecului astfel format și continuarea agitării timp de 30 minute rezultând liantul dorit sub formă de soluție apoasă de culoare gălbui-roșcat până la brun roșcat cu un pH cuprins în intervalul 5...7 și o vâscozitate cu cupa Dyne cu ϕ de 8 mm de 8...144 sec.

Liantul pentru impregnarea fibrelor minerale, obținut prin procedeul conform invenției este format din până la 20 părți în greutate alcool polivinilic parțial acetalizat cu acetaldehydă, propionaldehydă sau butiraldehidă, având un grad de acetalizare de 18-22%; până la 90 părți în greutate terpolimer stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil funcționalizat cu polioli sau hidroxilamine; până la 80 părți în greutate copolimer acid acrilic-acrilonitril; apă până la un conținut în solide de 35...40% și 1...3% în greutate, raportat la conținutul de solide, agent de plastifiere și până la max.1%, raportat la conținutul de solide, stabilizator și se prezintă sub formă de soluție apoasă de culoare gălbui roșcat până la brun roșcat, având un pH de 5...7 și o vâscozitate cu cupa Dyne cu ϕ de 8 mm de 8...144 sec.

Liantul conform invenției, mai poate să conțină, eventual, până la 1% compuși pe bază de stibiu, cum ar fi oxizi de stibiu și până la 1% nano bioxid de titan. Compușii de stibiu din liantul conform invenției au rolul de a crește rezistența la foc a liantului, iar nano bioxidul de titan îmbunătățește gradul de aderență la fibre.

Drept agenți de plastifiere și de creștere a aderenței la suport se folosesc derivați de silan, cum ar fi aminosilanul.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- procedeul conform invenției este ușor de realizat;
- liantul obținut are o bună aderență la fibre minerale, în special la fibrele din sticlă și fibrele bazaltice

- produsele obținute din fibre de sticlă cu liant conform invenției au o bună stabilitate dimensională și a rezistenței la tracțiune;
- liantul, datorită pH-ului slab bazic, nu are acțiune corozivă asupra instalațiilor în care se utilizează și se stochează.

Pentru obținerea alcoolului polivinilic parțial acetalizat se homopolimerizează acetatul de vinil, în prezență de inițiator radicalic, cum ar fi azoizobutironitrilul sau peroxidul de benzoil, la o temperatură de 58-80°C, timp de 12 ore, urmată de hidroliză în prezență de soluție metanolică de NaOH, la un raport, în greutate, între masa de reacție și soluția metanolică de NaOH de 3/1 până la 8/1, până la un indice de saponificare de 100...180 mg KOH/g. La atingerea indicelui de saponificare dorit se stopează hidroliza cu o soluție de acid acetic și în continuare suspensia metanolică rezultată se diluează cu apă până la un conținut în solide de 20-40% în greutate și după îndepărtarea metanolului prin distilare se supune reacției de acetalizare cu aldehydă aleasă dintre acetaldehydă, propionaldehydă sau butiraldehydă, în prezență de acid mineral cum ar fi acidul sulfuric, acidul fosforic sau acidul clorhidric, de preferință acid sulfuric de concentrație 15-20%, timp de 4-5 ore, la temperatura de 40...70°C, până la obținerea unui grad de acetalizare de 18-22%. Produsul parțial acetalizat se prezintă sub forma unei soluții ușor opalescente, de culoare galben-brun, cu un conținut în solide de max. 25% care se utilizează ca atare, în continuare, la obținerea liantului conform invenției.

Obținerea terpolimerului stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil se realizează prin copolimerizarea radicalică, în prezență de peroxid de benzoil, a unui amestec de stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil, la un raport molar stiren:anhidridă maleică:acrilat de butil de 1:1:0,5 până la 1:3:1, în solvent format dintr-un amestec acetona și metil etil cetona, raportul volumetric între cele două cetone fiind de 1:1, timp de 2...6 ore, la temperatura de reflux a solventului. În continuare, terpolimerul obținut se funcționează prin reacție cu compuși cu grupări hidroxilice, cum ar fi polioli sau hidroxilamine, la temperatura ambiantă, până la atingerea unei vâscozități de maximum 50 sec, determinată cu cupa Dyne cu ϕ de 8 mm. La amestecul de reacție astfel obținut se adaugă apă după care se îndepărtează solventul sub vid obținându-se o soluție apoasă de terpolimer stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil funcționalizat care se folosește ca atare la obținerea liantului conform invenției.

Obținerea copolimerului acrilonitril-acid acrilic se realizează prin copolimerizarea în emulsie a unui amestec de acid acrilic și acrilonitril, la un raport molar acid acrilic:acrilonitril de 2:1, în prezență de inițiator persulfat de potasiu, la temperatura de 80°C, timp de 2,5 ore, urmată de neutralizare cu soluție de NaOH până la pH de aproximativ 7.

În cele ce urmează se vor prezenta 3 exemple concrete de realizare a invenției care au rolul de a ilustra invenția fără a o limita la acestea.

Exemplul 1

Conform primului exemplu de realizare, într-un vas prevăzut cu agitator, manta de încălzire/răcire se introduc 50 părți în greutate acetat de vinil, 100 părți în greutate metanol și 10 părți în greutate peroxid de benzoil și amestecul obținut se agită la temperatura ambiantă. Apoi, se ridică temperatura și se menține, timp de 12 ore, în intervalul 58...80°C după care masa de reacție obținută se hidrolizează pe un malaxor cu dublu șneac, din oțel inoxidabil, cu o soluție metanolică cu un conținut de 10% NaOH, raportul dintre masa de reacție și soluția metanolică fiind de 5/1. Hidroliza se continuă până la obținerea unui indice de saponificare de 130 mg KOH/g când reacția de hidroliză se stopează cu o soluție de acid acetic de concentrație 30%. Se obține alcool polivinilic parțial hidrolizat sub formă de suspensie metanolică care se diluează cu apă până la un conținut de solide de 30% și aceasta se introduce, apoi, într-un reactor de acetalizare în care se îndepărtează metanolul prin distilare. În continuare, se introduce în vas o soluție apoasă de concentrație 20% de acid sulfuric, drept catalizator de acetalizare, până la atingerea unui pH 3-4, după care se începe dozarea de acetaldehidă în cantitate de 5,5% în greutate, raportată la alcoolul polivinilic și se menține amestecul la o temperatură de 60+/-5°C, timp de 4...5 ore. Se obține alcool polivinilic parțial acetalizat sub formă de soluție ușor opalescentă, de culoare galben-brun, cu un conținut în solide de aprox. 20% care se utilizează ca atare în continuare la obținerea liantului conform invenției.

Pentru obținerea terpolimerului stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil funcționalizat, se introduc într-un reactor de polimerizare, prevăzut cu agitare, refrigerent și manta de încălzire 50 părți în greutate amestec format din acetonă și metil etil cetonă, în raport volumetric 1:1 și 0,7 părți în greutate peroxid de benzoil (POB). Dintr-un vas de dozare se introduc 10 părți în greutate amestec stiren:anhidridă maleică:acrilat de butil, la un raport molar stiren:anhidridă maleică:acrilat de butil de 1:2:1, în solvent format din amestecul de cetone menționat mai sus, timp de 4 ore, la temperatura de reflux. După terminarea adăugării monomerilor se introduce, în vederea funcționalizării terpolimerului obținut, prin vasul de dozare, trietanolamină în cantitate de 30% față de greutatea soluției de terpolimer și se continuă agitarea până la atingerea unei vâscozități de max. 50 sec, determinată cu cupa Dyne cu ϕ de 8 mm, când se introduc 150 părți în greutate apă și în continuare se pornește vidul pentru îndepărtarea solventului. Soluția apoasă obținută se folosește ca atare la obținerea liantului conform invenției.

Pentru obținerea copolimerului acrilonitril-acid acrilic, se introduc într-un vas de polimerizare prevăzut cu agitator și manta de încălzire/răcire, 60 părți în greutate apă, 1 parte în greutate persulfat de potasiu și se agită la temperatura ambiantă. Într-un alt vas, denumit în continuare vas de emulsie, se introduc 60 părți în greutate acid acrilic, 30 părți în greutate apă,

30 părți în greutate acrilonitril, 1 parte în greutate alcool polivinilic cu un grad de hidroliză de 88-92%, ca agent tensioactiv și aproximativ 10% din emulsia astfel obținută se dozează în vasul de polimerizare și se menține la 80°C, timp de 30 min în vederea prepolimerizării. În continuare se dozează, concomitent, timp de aprox. 2 ore, emulsia de monomeri rămasă și o soluție apoasă de persulfat de potasiu obținută tot din 60 părți în greutate apă și 1 parte în greutate persulfat de potasiu. Apoi, masa de reacție se răcește la 40°C și se adaugă o soluție apoasă de NaOH până la atingerea unui pH de aproximativ 7. Soluția obținută are un conținut în solide de aprox. 30% și se folosește ca atare la obținerea liantului conform invenției.

Soluțiile copolimerilor obținuți mai sus se amestecă, sub agitare, în următoarele cantități, în greutate: 80 părți în greutate terpolimer stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil funcționalizat; 5 părți în greutate alcool polivinilic parțial acetalizat; 1 parte în greutate copolimer acrilonitril-acid acrilic și apă până la un conținut în solide de 36% după care amestecul astfel obținut se aditivează, sub agitare, cu 2%, raportat la conținutul de solide, aminosilan ca agent de plastifiere și de creștere a aderenței pe suport și 0,7%, raportat la conținutul de solide, stabilizator fenolic. Agitarea se continuă timp de 30 minute după care se obține produsul dorit sub formă de soluție apoasă de culoare care variază de la gălbui roșcat până la brun roșcat, un pH de 5...7 și o vâscozitate cu cupa ϕ de 8 mm de 8...144 sec.

Exemplul 2

S-a procedat ca în Exemplul 1 cu diferența că s-au amestecat 80 părți în greutate soluție de terpolimer stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil cu 2 părți în greutate alcool polivinilic parțial acetalizat și apă până la un conținut în solide de 35%, după care amestecul rezultat s-a aditivat cu 2%, raportat la conținutul de solide, aminosilan ca agent de plastifiere și 0,7%, raportat la conținutul de solide, stabilizator fenolic. Produsul obținut se prezintă sub formă de soluție apoasă de culoare brun-roșcat, cu un pH de aprox. 6,8 și o vâscozitate cu cupa Dyne cu $\phi=8$ mm de 13 sec.

Exemplul 3

S-a procedat ca în Exemplul 1 cu diferența că s-au amestecat 80 părți în greutate soluție de copolimer acrilonitril-acid acrilic, 15 părți în greutate alcool polivinilic parțial acetalizat și apă până la un conținut în solide de 36%, după care amestecul rezultat s-a aditivat cu 2%, raportat la conținutul de solide, aminosilan ca agent de plastifiere și 0,7%, raportat la conținutul de solide, stabilizator fenolic. Produsul obținut se prezintă sub formă de soluție apoasă de culoare gălbui-roșcat, cu un pH de aprox. 6,7 și o vâscozitate cu cupa Dyne cu $\phi=8$ mm de 144 sec.

1 6 -10- 2009

Aplicabilitatea invenției

Lianții sintetizați în Exemplele 1-3 s-au depus prin pulverizare pe fibre de sticlă, în cantitate de 3% în greutate raportată la produsul finit, după care materialul astfel rezultat s-a menținut la 200°C-220°C, timp de 1-5 minute, într-o etuvă, pentru reticularea liantului. Din materialul obținut s-au prelevat probe pentru testare care s-au evaluat din punct de vedere a stabilității dimensionale și a rezistenței la tracțiune, în direcția lungimii și în direcție perpendiculară, după îmbătrânire la $70 \pm 2^\circ\text{C}$ și umiditate relativă $95 \pm 5\%$, timp de 168 de ore. Pentru fiecare parametru determinat s-au folosit un număr de 3 probe, valorile din tabel reprezentând valoarea medie determinată.

Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 1

Tabelul 1. Modificările dimensionale și ale rezistenței la tracțiune

No.	Proba din Ex. Nr.	ADC, %	PDC, %	ATSC, %	PTSC, %
1.	1	3.15 ± 0.5	7.4 ± 0.8	8.13 ± 0.27	11.15 ± 2.12
2	2	5.02 ± 1.3	8.22 ± 1.1	7.22 ± 2.2	13.24 ± 3.2
3	3	4.44 ± 0.7	6.84 ± 2.2	5.55 ± 0.3	14.22 ± 0.5

Semnificația parametrilor din tabel este următoarea:

- ADC, %** reprezintă modificarea dimensională procentuală, pe lungime, ca urmare a îmbătrânirii
- PDC, %** reprezintă modificarea dimensională procentuală, în direcție perpendiculară, ca urmare a îmbătrânirii
- ATSC, %** reprezintă modificarea rezistenței la tracțiune, procentuală, în direcția lungimii ca urmare a îmbătrânirii
- PTSC, %** reprezintă modificarea rezistenței la tracțiune, procentuală, în direcția perpendiculară ca urmare a îmbătrânirii

Din datele prezentate în tabel reiese că articolele realizate din fibre de sticlă impregnate cu liantul conform invenției prezintă, în urma îmbătrânirii, o bună stabilitate dimensională, atât în direcție longitudinală cât și în direcție transversală, precum și o bună stabilitate a rezistenței la tracțiune.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unui liant polimeric pentru impregnarea fibrelor **caracterizat prin aceea că** cuprinde obținerea alcoolului polivinilic parțial acetalizat, cu un grad de acetalizare de 18-22%, prin reacția de acetalizare a alcoolului polivinilic cu aldehidă aleasă dintre acetaldehidă, propionaldehidă sau butiraldehidă, în prezență de catalizator de acetalizare, de preferință un acid anorganic ales dintre acid sulfuric, acid fosforic și acid clorhidric, timp de 4...5 ore, la temperatura de 40...70°C; obținerea copolimerului stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil, la un raport molar stiren:anhidridă maleică:acrilat de butil cuprins în intervalul 1:1.0,5 până la 1:3:1, funcționalizat prin reacție cu compuși cu grupări hidroxilice, cum ar fi polioli sau hidroxilamine, la temperatura ambiantă, până la atingerea unei vâscozități de maximum 50 sec, cu cupa Dyne cu ϕ de 8 mm; obținerea copolimerului acid acrilic-acrilonitril, prin polymerizare radicalică, la un raport molar acid acrilic:acrilonitril de 2:1, urmată de amestecarea, sub agitare, în cantități predeterminate, a polimerilor obținuți mai înainte, aditivarea amestecului astfel format și continuarea agitării timp de 30 minute rezultând liantul ca soluție apoasă de culoare gălbui-roșcat până la brun roșcat cu un pH cuprins în intervalul 5...7.

2. Liant pentru impregnarea fibrelor minerale, obținut prin procedeul definit în revendicarea 1 caracterizat prin aceea că este format din până la 20 părți în greutate alcool polivinilic parțial acetalizat cu acetaldehidă, propionaldehidă sau butiraldehidă, având un grad de acetalizare de 18-22%; până la 90 părți în greutate terpolimer stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil funcționalizat cu polioli sau hidroxilamine; până la 80 părți în greutate copolimer acid acrilic-acrilonitril; apă până la un conținut în solide de 35...40% și 1...3% în greutate, raportat la conținutul de solide, agent de plastifiere și până la max.1%, raportat la conținutul de solide, stabilizator și se prezintă sub formă de soluție apoasă de culoare gălbui roșcat până la brun roșcat, având un pH de 5...7 și o vâscozitate cu cupa Dyne cu ϕ de 8 mm de 8...144 sec.

3. Liant pentru impregnarea fibrelor minerale, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** mai conține, eventual, până la 1%, raportat la conținutul în solide, compuși pe bază de stibiu, cum ar fi oxizi de stibiu și până la 1% nano bioxid de titan.

4. Utilizarea liantului conform cu oricare dintre revendicările 2 și 3 și obținut prin procedeul definit în revendicarea 1 pentru impregnarea fibrelor minerale, în special a fibrelor de sticlă și a celor din fibră bazaltică.