



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00830**

(22) Data de depozit: **16/10/2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2016** BOPI nr. **8/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2011 BOPI nr. **4/2011**

(73) Titular:
• **ROM RE RO MUNTEANU S.R.L.,**
STR.GĂRII, NR.4, RĂȘNOV, BV, RO

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0990729 (A1); US 6706853 B1

(54) **LIANT POLIMERIC PENTRU IMPREGNAREA FIBRELOR
MINERALE, PROCEDU DE OBȚINERE ȘI UTILIZAREA
ACESTUIA**



RO 126206 B1

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

5 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
7 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.

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

11 Astfel, în **US 6849683 B2** se prezintă un procedeu de obținere a unui liant pentru
produsele pe bază de vată minerală, care cuprinde etapele de: amestecarea, în condiții de
13 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
15 grupe de acid carboxilic, cum ar fi un polimer sau copolimer de acid poliactic, acid
polimetacrilic, acid polimaleic sau copolimeri ai acestora.

17 În **EP 1047645 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
19 ciclice cu o alcanolamină aleasă dintre di- și trialcanolamine sau amestecuri ale acestora, rășină
care se aditivează cu aditivi uzuali.

21 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
23 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
25 polivinilic prin polimerizare în emulsie. Monomerul vinil și/sau acrilic este ales dintre esterii acrilat
și metacrilat, acetat de vinil, stiren, acrilamidă și amestecuri ale acestora.

27 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 atât
29 stabilitate dimensională, cât și rezistență la tracțiune, și să aibă un pH într-un domeniu care să
nu ridice probleme de coroziune la utilizare.

31 Problema tehnică este rezolvată prin realizarea unui liant pentru impregnarea fibrelor
minerale, obținut prin procedeul din invenție, care este format din: până la 20 părți în greutate
33 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-
35 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%, cu 1...3% în greutate,
37 raportat la conținutul de solide, agent de plastifiere, și până la maximum 1%, raportat la
conținutul de solide, stabilizator, și se prezintă sub formă de soluție apoasă, de culoare gălbui
39 roșcat până la brun roșcat, având un pH de 5...7 și o viscozitate cu cupa Dyne cu φ de 8 mm
de 8...144 sec.

41 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% nanoparticule de bioxid de titan. Compușii de
43 stibiu din liantul conform invenției au rolul de a crește rezistența la foc a liantului, iar nano-
particulele de bioxid de titan îmbunătățesc gradul de aderență la fibre.

45 Procedeul conform invenției cuprinde obținerea alcoolului polivinilic parțial acetalizat, cu
un grad de acetalizare de 18...22%, prin reacția de acetalizare a alcoolului polivinilic cu aldehidă
47 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

RO 126206 B1

clorhidric, timp de 4...5 h, 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 1:10,5 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 viscozități 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 min, 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 viscozitate cu cupa Dyne cu φ de 8 mm de 8...144 sec.

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

Aplicarea invenției 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 rezistență 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 h, 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 h, 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-brună, cu un conținut în solide de maximum 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 h, la temperatura de reflux a solventului. În continuare, terpolimerul obținut se funcționalizează prin reacție cu compuși cu grupări hidroxilice, cum ar fi polioli sau hidroxilamine, la temperatura ambiantă, până la atingerea unei viscozități 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.

RO 126206 B1

1 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
3 2:1, în prezență de inițiator persulfat de potasiu, la temperatura de 80°C, timp de 2,5 h, urmată
de neutralizare cu soluție de NaOH până la pH de aproximativ 7.

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

7 Exemplul 1

9 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 10 părți în greutate peroxid de benzoil, și amestecul obținut se agită la temperatura ambiantă.
11 Apoi se ridică temperatura și se menține, timp de 12 h, 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
13 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
15 130 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, ce se
17 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
19 introduce în vas o soluție apoasă de concentrație 20% de acid sulfuric, drept catalizator de
acetalizare, până la atingerea unui pH de 3...4, după care se începe dozarea de acetaldehidă
21 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 h. Se obține alcool polivinilic parțial acetalizat sub formă
23 de soluție ușor opalescentă, de culoare galben-brun, cu un conținut în solide de aproximativ
20%, care se utilizează ca atare în continuare la obținerea liantului conform invenției.

25 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,
27 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
29 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,
31 timp de 4 h, la temperatura de reflux. După terminarea adăugării monomerilor se introduce, în
vederea funcționalizării terpolimerului obținut, prin vasul de dozare, trietanolamină în cantitate
33 de 30% față de greutatea soluției de terpolimer, și se continuă agitarea până la atingerea unei
viscozități de maximum 50 sec, determinată cu cupa Dyne cu ϕ de 8 mm, când se introduc
35 150 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.

37 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
39 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,
41 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
43 vasul de polimerizare și se menține la 80°C, timp de 30 min, în vederea prepolimerizării. În
continuare se dozează, concomitent, timp de aproximativ 2 h, emulsia de monomeri rămasă și
45 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
47 apoasă de NaOH până la atingerea unui pH de aproximativ 7. Soluția obținută are un conținut
în solide de aproximativ 30%, și se folosește ca atare la obținerea liantului conform invenției.

RO 126206 B1

Soluțiile copolimerilor obținuți mai sus se amestecă, sub agitare, în următoarele cantități: 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 min, 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 viscozitate 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-roșcată, cu un pH de aproximativ 6,8 și o viscozitate 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-roșcată, cu un pH de aproximativ 6,7 și o viscozitate cu cupa Dyne cu $\phi = 8$ mm de 144 sec.

Teste de rezistență, stabilitate și 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...220°C, timp de 1...5 min, într-o etuvă, pentru reticularea liantului. Din materialul obținut s-au prelevat probe pentru testare, care s-au evaluat din punct de vedere al stabilității dimensionale și al rezistenței la tracțiune, în direcția lungimii și în direcție perpendiculară, după îmbătrânire la 70±2°C și umiditate relativă 95±5%, timp de 168 h. Pentru fiecare parametru determinat s-au folosit un număr de 3 probe, valorile din tabel reprezentând valoarea medie determinată.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul următor.

Tabel

Modificările dimensionale și ale rezistenței la tracțiune

Nr.	Proba din exemplul 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

RO 126206 B1

- 1 Semnificația parametrilor din tabel este următoarea:
- 3 ADC, % - reprezintă modificarea dimensională procentuală, pe lungime, ca urmare a
îmbătrânirii;
- 5 PDC, % - reprezintă modificarea dimensională procentuală, în direcție perpendiculară,
ca urmare a îmbătrânirii;
- 7 ATSC, % - reprezintă modificarea rezistenței la tracțiune, procentuală, în direcția lungimii
ca urmare a îmbătrânirii;
- 9 PTSC, % - reprezintă modificarea rezistenței la tracțiune, procentuală, în direcția
perpendiculară, ca urmare a îmbătrânirii.
- 11 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
13 în direcție longitudinală, cât și în direcție transversală, precum și o bună stabilitate a rezistenței
la tracțiune.

1. Liant polimeric pentru impregnarea fibrelor minerale, **caracterizat prin aceea că** este constituit din până la 20 părți în greutate alcool polivinilic cu până la 18...22% grad de acetalizare, cu 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%, 1...3% în greutate, raportat la conținutul de solide, agent de plastifiere uzual, până la maximum 1%, raportat la conținutul de solide, stabilizator cunoscut în domeniu, până la 1%, raportat la conținutul în solide, compuși pe bază de stibiu, aleși dintre oxizii de stibiu, și până la 1% nanoparticule de bioxid de titan. 3 5 7 9
2. Procedeu de obținere a unui liant polimeric pentru impregnarea fibrelor minerale, **caracterizat prin aceea că** se amestecă sub agitare până la 20 părți în greutate alcool polivinilic cu până la 18...22% grad de acetalizare, obținut prin reacția alcoolului polivinilic cu o 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, un timp de 4...5 h, la o temperatură de 40...70°C, cu până la 90 părți în greutate terpolimer stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil funcționalizat cu polioli sau hidroxilamine, obținut din 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, funcționalizat cu compuși cu grupări hidroxilice alese dintre polioli sau hidroxilamine, la temperatura ambiantă, până la atingerea unei viscozități de maximum 50 sec, și cu până la 80 părți în greutate copolimer acid acrilic-acrilonitril, obținut prin polimerizare radicalică la un raport molar acid acrilic:acrilonitril de 2:1, apă până la un conținut în solide de 35...40%, 1...3% în greutate, raportat la conținutul de solide, agent de plastifiere, până la maximum 1%, raportat la conținutul de solide, stabilizator, și continuarea agitării timp de 30 min, rezultând un liant sub formă de soluție apoasă de culoare gălbui-roșcată până la brun-roșcată, cu un pH de 5...7 și o viscozitate de 8...144 sec. 11 13 15 17 19 21 23 25
3. Utilizarea liantului definit în revendicările 1 și 2, pentru impregnarea fibrelor minerale, în special a fibrelor de sticlă și a fibrelor bazaltice. 27

