



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 01313

(22) Data de depozit: 10.12.2010

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. 7/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI PIELĂRIE,
SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR. 93, SECTOR 3,
O.P. 4, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR.128, SC.1, AP.10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• LECA MINODORA, ALEEA HRISOVULUI
NR. 6, VILA NR. 2, SC.A, ET.1, AP. 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IOANID EMIL GHIOCCEL, STR. SĂRĂRIEI
NR. 43, IAȘI, IS, RO;
• GAJDOS EMERIC, STR. CLUJ NR.6, SC.B,
AP.34, MEDIAȘ, SB, RO

(54) PRODUS ȘI PROCEDU DE OBȚINERE PENTRU
NANODISPERSII ADEZIVE ECOLOGICE DESTINATE
PROCESĂRII ÎMBINĂRIILOR DIN PIELE, CAUCIUC ȘI MASE
PLASTICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanodispersii adezive. Procedeu conform invenției constă din grefare chimică sau mecano- chimică a elastomerului, în care grefarea chimică are loc prin polimerizarea în emulsie și grefarea unui amestec constând din elastomer policloroprenic și metacrilat de metil, în prezență de catalizator, sub agitare la 1700...1800 rpm, timp de 2...3 h, la 40...50°C și o

presiune de 5 mm Hg, iar procedeu de grefare mecano-chimică are loc prin grefarea elastomerului cloroprenic cu metacrilat de metil, în prezență de catalizator, pe valț, timp de 35...40 min, urmată de dizolvare în diclorometan și dispersare a elastomerului cloroprenic grefat în prezență de surfactanți.

Revendicări: 2



18

**PRODUSE SI PROCEDEE DE OBTINERE PENTRU NANODISPERSII
ADEZIVE ECOLOGICE DESTINATE PROCESARII IMBINARILOR DIN PIELE,
CAUCIUC SI MASE PLASTICE**

Descriere

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <i>a 2010 01313</i> Data depozit <i>10-12-2010</i>
--

Invenția se referă la **produse si procedee de obtinere pentru nanodispersii adezive ecologice destinate procesarii imbinarilor din piele, cauciuc si mase plastice.**

Dispersiile adezive ecologice sunt realizate prin grefarea elastomerului cloroprenic și sunt destinate procesării îmbinărilor din piele, cauciuc și mase plastice, îmbinări specifice sectorului încălțăminte.

Aceste tipuri de dispersii adezive ecologice sunt realizate prin două tehnologii, și anume: ***procedeu de polimerizare în emulsie și grefare chimică în prezență de catalizatori și procedeu de dispersare și grefare a polimerilor insolubili în apă în prezența surfactanților.***

În prezent, în categoria de adeziv se încadrează orice substanță capabilă să mențină imbinare componente materiale folosind legaturi de suprafață.

Având în vedere extinderea producției de adezivi, precum și lărgirea domeniilor de utilizare, s-a obținut adezivi cu proprietăți caracteristice optime atât în procesul de fabricație cât și la cel de utilizare.

Adezivii clasici pe baza de solvenți (**brevet/200201336-sistem adeziv pe baza de elastomer natural si butadienstirenice**, U.S Patent Documents 2004-189964; WO 03/089511 – adeziv pe baza de latex cloroprenic cu etilen vinil acetat) nu întrunesc în totalitate aceste caracteristici datorită conținutului ridicat de solvenți organici volatili (COV), în special aromatici cancerigeni. Adezivii pe baza de solvenți prezintă următoarele dezavantaje: toxicitate ridicată, sunt inflamabili și poluează mediul de lucru și cel înconjurător.

Din motive de poluare, pericol de incendiu și economice, adezivii cu mediu de dispersie apos au devenit din ce în ce mai utilizați, tinzând să înlocuiască practic complet adezivii pe bază de solvenți organici volatili.

Se cunosc procedee care folosesc apa ca solvent propriu-zis, pentru dizolvarea unor polimeri naturali, ca amidon. Dextrina, clei de oase etc. Sau sintetici, ca alcool polivinilic, acid metacrilic etc. În acest caz, adezivitatea soluției este asigurată de un conținut mare de substanță solidă, peste 50-60%, pentru că masa moleculară a polimerilor folosiți este de regulă mică.

Conform definiției sistemelor disperse, acestea sunt formate din două faze nemiscibile, una continuă și una discontinuă. Unitățile cinetice ale fazei discontinue, de dimensiuni mult mai mari decât moleculele mediului, se pot forma fie prin condensarea moleculelor, atomilor sau ionilor cu formarea unei noi faze în mediul de dispersie, fie pot lua naștere prin dispersarea sistemelor grosier disperse. În același timp, metodele de dispersare pot fi chimice, când noua fază ia naștere ca urmare a desfășurării unei reacții chimice cu formarea unui compus chimic nou, foarte puțin solubil în mediul de reacție, sau fizice, când noua fază se formează ca urmare a modificării solubilității unei substanțe prezente în mediul de dispersie.

Formarea noii faze disperse în cazul dispersării fizice are loc prin modificarea *puterii de solvent* a mediului de dispersie, ca urmare a modificării temperaturii sau adăugării unui nesolvent pentru moleculele care formează faza dispersă.

Indiferent de metoda de formare, apariția sistemului dispers este acompaniată de creșterea suprafeței de separație, care este sediul de acumulare a sarcinilor superficiale ce conferă stabilitatea necesară sistemelor disperse prin efectul de respingere electrostatică.

Dispersiile apoase de polimeri se pot obține prin trei metode: de polimerizare în emulsie, dispersarea soluțiilor polimerilor insolubili în apă în prezența unor cantități suficiente de surfactanți convenabili și dispersarea soluțiilor concentrate ale polimerilor hidrofilii (ionogeni). Pentru brevetul prezent s-au selecționat primele două procedee prezentate în exemplele 1 și 2 de mai jos:

Noile tehnologii eficiente propuse în cadrul prezentului brevet de realizare a unor dispersii adezive ecologice realizate prin grefarea elastomerului cloroprenic cu metacrilat de metil prin procedeul chimic în emulsie în prezență de catalizatori și fizico-chimic de dispersare în prezența surfactanților oferă posibilitatea dispersării elastomerului cloroprenic, insolubil de altfel, în apă, și obținerea unor dispersii adezive caracterizate de valori de rezistență comparabile cu adezivii clasici pe bază de solvenți. Aceste molecule grefate de metacrilat de metil formează ramificații pe lanțul elastomerului de bază, creând o performanță maximizată a materialului finit prin compatibilitatea și legătura interfacială optimizată a dispersiilor realizate cu acesta.

Scopul invenției este acela de a realiza diversificarea sortimentală a materialelor utilizate în domeniul încălzimintei și marochinării, de optimizare a caracteristicilor produsului și de eliminare a noxelor în spațiu le lucru atât la producere cât și la utilizare.

Produsele obținute sunt sub formă de dispersii apoase, cu timp deschis mare, ușor de prelucrat și cu grad scăzut de toxicitate.

În cele ce urmează se prezintă două exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1: Nanodispersii realizate prin procedeul de polimerizare în emulsie și grefare chimică în prezență de catalizatori, are la bază următoarea rețetă: *elastomer policloroprenic cu grad de cristalinitate ridicat grefat cu proporții diferite (0-15%) de agent de grefare, respectiv - metacrilat de metil, o altă serie cu elastomer cloroprenic și montmorilonit de amoniu 2%, grefat deasemenea cu proporții diferite (0-15%) de agent de grefare, inițiator de reacție (dodecilmercaptan), inhibitor de reacție (rezorcină), soluție coloidală apoasă de acid silicic (agent de dispersare), alcool polivinilic (sol. Apoasa 10%), antioxidant (derivat de difenilamina 50 % în emulsie apoasă) și trietanolamină cu rol de emulgator și stabilizator de pH.* Pentru experimentări s-a utilizat o instalație formată din următoarele:

a) **Vas de sticlă termorezistent**, de capacitate 1l, în care s-au introdus compomentele amestecului și un agitator cu tijă. Motorul este prevăzut cu protecție împotriva supraîncălzirii, ceea ce a condus la utilizarea temperaturilor ridicate timp prelungit. S-a utilizat o tijă de amestecare pentru dispersii cu vâscozitate medie, respectiv, tijă cu paletă cu elongație, cu două brațe și cu paletă fixă., înclinația paletelor și sensul de rotație determinând mișcarea lichidului din recipient. Viteza de amestecare până la 2000 rotații/min. și capacitate de amestecare de 10 litri. Forma recipientului și poziția agitatorului influențează mult eficacitatea agitatorului.

b). **Cuib de încălzire termoreglat**. Acest aparat este utilizat pentru încălzire indirectă, prin intermediul rezistențelor electrice, a reactanților din balonul de reacție. Capacitatea utilă este de aproximativ 4 l. Sistemul de încălzire al cuibului este bazat pe utilizarea unor rezistențe electrice.

Condițiile de polimerizare sunt:

- | | |
|-------------------------------|----------------------|
| - temperatura de polimerizare | 40-50 ⁰ C |
| - timpul de polimerizare | 2-3 ore |
| - presiune în vas | 5 mmHg |
| - viteza de agitare | 700-800 rotatii/min. |

Exemplul 2: Nanodispersii realizate prin procedeul de dispersare și grefare a polimerilor insolubili în apă în prezența surfactanților.

Această tehnologie implică două faze de lucru. Prima fază de grefare mecano-chimică a elastomerului cloroprenic cu metacrilat de metil (MMA), în prezență de catalizator-peroxid de benzoil - pe valț și cea de-a doua de dizolvare și dispersare a blendurilor.

Regimul de amestecare pe valț este următorul:

- plastifierea elastomerului cloroprenic prin trecerea acestuia printre cilindrii valțului strânși la distanța de 1,5-2 mm	5 min.
- introducerea peroxidului de benzoil și a agentului de grefare	20 min.
- introducerea oxidului de zinc, de magneziu, fenol- stirenat, anhidridă ftalică și montmorilonitului de Na	5-10 min.
- omogenizarea și scoaterea amestecului de pe valț în foaie subțire	5 min.
Total	35-40 min.

Aceste blenduri de elastomer cloroprenic grefat cu MMA (5+15%) au fost supuse operației de dizolvare și dispersare conform rețetei de bază, formată din elastomer dizolvat 1:1 în diclormetan, alcool polivinilic - stabilizator de dispersie, trietanolamină – emulgator, Rhenifit DDA50 (benzenamina care conține grupe stirenice, N-fenil- difenilamina) – antioxidant, dispersie de ZnO₂ stabilizator, dispersie nanometrică de SiO₂ – îngroșător și apă demineralizată.

Se observă că timpul de mixare pe valț a blendurilor este foarte mare, pentru mărirea efectului operației de grefare prin ruperea lanțurilor polimerice și grefarea metacrilatului de metil.

Procesul de masticare este dificil, deoarece rolele valțului se încălzesc în timp datorită forțelor de frecare, care împiedică prelucrarea și produce ciclizarea elastomerului.

Aceste dificultăți se pot evita printr-o răcire puternică a rolor, fricțiune și viteză de rotație redusă (1:1,5 și 25-30 rot. /min.) precum și distanță mică dintre role.

Aceste blenduri de elastomer cloroprenic grefat cu MMA (5+15%) au fost supuse operației de dizolvare și dispersare conform rețetei de bază, formată din elastomer dizolvat 1:1 în diclormetan, alcool polivinilic-stabilizator de dispersie, trietanolamină – emulgator, Rhenifit DDA50 (benzenamina care conține grupe stirenice, N-fenil- difenilamina) – antioxidant, dispersie de ZnO₂ stabilizator, dispersie nanometrică de SiO₂ – îngroșător și apă demineralizată. Aceste blenduri de elastomer cloroprenic grefat au fost supuse operației de dizolvare și dispersare după următoarea rețetă:

Modul de lucru s-a realizat într-un cuib de încălzire cu posibilitate de ridicare a temperaturii până la 250⁰C, prezentat anterior. S-a introdus în vasul de reacție elastomer cloroprenic grefat peste care s-a adăugat solvent netoxic – diclormetan și s-a adaptat vasul de reacție la agitator cu o viteză constantă de agitare de 700-800 rotații/min. S-a pornit încălzirea și agitare. Când temperatura a ajuns la 40-50⁰C, s-a menținut vasul astfel pregătit, sub agitare continuă, timp de 1,5h până la gonflare, dizolvare și omogenizare a elastomerului. Celelalte componente (alcool polivinilic, trietanolamină, benzenamina cu grupe stirenice, N-fenil- difenilamina, dispersie de ZnO₂ și apă demineralizată) descrise împreună cu rolul lor în dispersie mai sus, s-au omogenizat și introdus picătură cu picătură în soluția de elastomer.

În scopul asigurării unei comparații asupra proprietăților adezive și coezive ale adezivilor în dispersie aposă precum și cu adezivii luați ca mostre de referință, metodologia de efectuare a probelor de lipire a fost următoarea:

- probele de aderență s-au efectuat pe următoarele tipuri de suporturi:
 1. amestec de cauciuc standard, cu duritate de 85⁰ShA;
 2. amestec de cauciuc pentru galosare, BTA₅;

3. suport textil din fibre poliamidice rezistente la temperaturi înalte;
4. suport textil din fibre poliamidice rezistente la temperaturi înalte imersat în soluție de cauciuc rezistent la flacără deschisă;
5. suport textil din fibre poliamidice rezistente la temperaturi înalte pe care s-a depus un strat de cauciuc rezistent la flacără deschisă
6. tesatura bumbac;
7. panza de in;
8. piele;
9. șpalt

Caracteristici principale:

- Densitate, g/cm³: 1.00 – 1,19;
- pH: 10 – 14;
- Concentratie in substante solide, %: 49 – 50;
- Vascozitate, cP (Hoppler): 50-75;
- Rezistenta la desprindere in N/mm, dupa 24h: 3,00-7

Revendicări :

1. **Procedeu de grefare chimică cu metacrilat de metil a elastomerului cloroprenic în prezență de catalizatori și polimerizare în emulsie**, are la bază următoarea rețetă: elastomer policloroprenic cu grad de cristalinitate ridicat grefat cu proporții diferite (0-15%) de agent de grefare, respectiv - metacrilat de metil (MMA), o altă serie cu elastomer cloroprenic și montmorilonit de amoniu 2%, grefat deasemenea cu proporții diferite (0-15%) de agent de grefare(MMA), clorura de metilen 10-30% raportat la cantitatea de elastomer, inițiator de reacție (dodecilmercaptan - 1gr./100 parti elastomer), inhibitor de reacție (rezorcină-1gr./100 parti elastomer), soluție coloidală apoasă de acid silicic (agent de dispersare – 20gr./100 parti elastomer), alcool polivinilic (sol. apoasă 10% -5gr./100 parti elastomer), antioxidant (derivat de difenilamina 50 % în emulsie apoasă 1gr./100 parti elastomer 5gr./100 parti elastomer), trietanolamină (10gr./100 parti elastomer) cu rol de emulgator și stabilizator de pH și apă demineralizată.

Condițiile de lucru sunt:

- temperatura de polimerizare 40-50⁰C
- timpul de polimerizare 2-3 ore
- presiune în vas 5 mmHg
- viteza de agitare 1700-1800 rotații/min.

2. **Procedeu de grefare mecano – chimică cu metacrilat de metil în prezența montmorilonitului de amoniu, a elastomerului cloroprenic și de dispersare a polimerului insolubil în apă în prezența surfactanților.** Acest procedeu implică două faze de lucru. Prima fază de grefare mecano-chimică a elastomerului cloroprenic cu metacrilat de metil (MMA), în prezență de catalizator-peroxid de benzoil - pe valț și cea de-a doua de dizolvare și dispersare a blendurilor.

Regimul de amestecare pe valț este următorul:

- plastifierea elastomerului cloroprenic prin trecerea acestuia printre cilindrii valțului strânși la distanța de 1,5-2 mm 5 min.
 - introducerea peroxidului de benzoil și a agentului de grefare 20 min.
 - introducerea oxidului de zinc, de magneziu, fenol- stirenat, anhidridă ftalică și montmorilonitului de Na 5-10 min.
 - omogenizarea și scoaterea amestecului de pe valț în foaie subțire 5 min.
- Total 35-40 min.**

2. Aceste blenduri de elastomer cloroprenic grefat cu MMA (5+15%) au fost supuse operației de dizolvare și dispersare conform rețetei de bază, formată din elastomer dizolvat 1:1 în diclorometan, soluție coloidală apoasă de acid silicic (agent de dispersare – 20gr./100 parti elastomer), alcool polivinilic (sol. apoasă 10% -5gr./100 parti elastomer), antioxidant (derivat de difenilamina 50 % în emulsie apoasă 1gr./100 parti elastomer 5gr./100 parti elastomer), trietanolamină (10gr./100 parti elastomer) cu rol de emulgator și stabilizator de pH și apă demineralizată.

Condițiile de lucru sunt:

- temperatura de dizolvare 40-50⁰C
- timpul de dizolvare și dispersare 1-2 ore
- presiune în vas 5 mmHg
- viteza de agitare 1700-1800 rotații/min.