



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01105**

(22) Data de depozit: **12.11.2010**

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

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE
AUXILIARE ORGANICE SA, STR. CARPAȚI
NR. 8, MEDIAȘ, SB, RO**

(72) Inventatori:
• **GAJDOS EMERIC, STR. CLUJ NR.6, SC.B,
AP.34, MEDIAȘ, SB, RO;**

• **MARCU CARMENICA, STR. SINAIA NR. 1,
AP. 6, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **BLAJAN OLIMPIU, STR. SIBIULUI NR.46,
BL.8, ET.1, AP.2, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **COARA GHEORGHE,
STR. CAPORAL MIȘCA PETRE NR.4,
BL.M 16, SC.A, AP.35, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ALBU FLORICA LUMINIȚA,
CALEA FERENTARI NR.23, BL.129B, SC.3,
ET.4, AP.82, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **COMPOZIȚIE POLIMERICĂ ACRILICĂ RETICULABILĂ ÎN
DISPERSIE APOASĂ ȘI PROCEDU DE OBTINERE ȘI DE
APLICARE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție polimerică utilizată la prepararea nanocompozitelor pigmentate, pentru finisarea pieilor naturale, și la un procedeu pentru obținerea acesteia. Compoziția conform invenției cuprinde 90...95% un copolimer acrilic cu grupe funcționale metilolice pe bază de acrilat de butil-acrilonitril-N-metilolacrilamidă, și 5...10% un agent de reticulare epoxidic, încapsulat în polimer, în procesul de copolimerizare în emulsie. Procedeu conform invenției constă din aceea că, într-o primă etapă, se dizolvă în

amestecul de monomeri, la un raport 5...10% agent de reticulare/95...90% amestec de comonomeri acrilici, apoi soluția de monomeri și agent de reticulare se emulsionează în faza apoasă, care conține emulgatori și inițiatori, la un raport fază organică/fază apoasă de 2/1, și în final are loc polimerizarea semicontinuă în emulsie cu prepolimerizare.

Revendicări: 8



74

| |
|--|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI |
| Cerere de brevet de invenție |
| Nr. a 2010 01105 |
| Data depozit ... 12-11-2010 ... |

Compozitie polimera acrilica reticulabila in dispersie apoasa si procedeu de obtinere si de aplicare a acesteia.

Descriere

Domeniul de inovare

Inventia se refera la o compozitie polimera acrilica reticulabila in dispersie apoasa cu grupe functionale metilolice si agent de reticulare epoxidic microencapsulat in particulele polimere obtinuta prin procedeul polimerizarii in emulsie. Compozitia polimerica acrilica se utilizeaza la finisarea pieilor naturale in stratul de fixare a vopselurilor de acoperire, inlocuind emulsiile nitrocelulozice pe baza de apa si solventi organici.

Descrierea situatiei actuale

Pentru obtinerea compozitelor pigmentate utilizate la finisarea pieilor naturale se folosesc in general ca lianti copolimeri acrilici in dispersie apoasa care se evidentiaza printr-o serie de caracteristici foarte bune (aderenta pe suport, rezistenta finisajului la actiunea apei si solventilor, rezistenta la temperaturi scazute, rezistenta la flexiuni repetate). Pentru perfectionarea continua a liantilor acrilici utilizati la finisarea pieilor naturale s-au elaborat o serie de produse noi prin utilizarea unor compozitii variate si procedee de polimerizare noi.

In vederea maririi aderenței peliculei de polimer pe suportul de piele se recomanda utilizarea unor comonomeri functionali performanti. Astfel, USP 6818697, USP 6710161, USP 7009006, USP 7179531 si USP 7265166 recomanda utilizarea ca si comonomer functional puternic acid a fosfoetilmacrilatului, eventual impreuna cu comonomer reticulant multifunctional (macrilat de alil). Alti autori, conform USP 6969734 si USP 7101921 recomanda utilizarea sistemului de reticulare pe baza de acetoacetoxietilmacrilat, eventual impreuna cu macrilatul de alil. Alti comonomeri de reticulare recomandati de USP 6930141 si USP 7235603 sunt ureidomacrilatul, respectiv macrilatul de glicidil in combinatie tot cu macrilatul de alil. Tot pentru cresterea efectelor de reticulare se recomanda si utilizarea unor agenti de reticulare externi pe baza de policarbodiimide (USP 7009006) sau acizi grasi nesaturati din uleiurile de castor sau tung (USP 7235603).

In vederea cresterii compatibilitatii liantului acrilic cu pigmentii utilizati la prepararea compozitelor de finisare se recomanda fie utilizarea unor compozitii polimere acrilice bimodale (cu doua marimi medii de particule), fie amestecul de copolimeri moi si duri in diverse proportii.

Conform USP 6818697 si USP 6969734 se obtin copolimeri bimodali cu particule mici de 60–100 nm si particule mari de 200–300 nm, utilizand tehnica de copolimerizare cu insamantare (grefare).

Conform USP 6930141, USP 7101921 si USP 7265166 se obtin amestecuri de copolimeri moi si duri prin varianta tehnologica de polimerizare in doua trepte (polimerizare miez-invelis), unde, de regula, copolimerul dur este in cantitate relativ mica si constituie miezul particulei de polimer.

Conform OSIM 110066, o compozitie polimerica obtinuta in principal din 10...75 parti dispersia apoasa de copolimer acrilat de etil-acetat de vinil, cu un continut de substanta uscata 40...50%, 3...35 parti dispersie apoasa de copolimer acrilat de etil-acid metacrilic, metilolacrilamida sau copolimer acrilat de butil, acid metacrilic-metilolacrilamida cu un raport 3:2:1, se utilizeaza pentru innobilarea pieilor de ovine, bovine si caprine, cu si fara blana, prin aplicarea pe suprafata pieilor intr-un singur strat de grosime 0,1-0,2 mm, se usuca la 20-25⁰C timp de 2...4 min, urmata de maturare pana la 8 ore.

Inventia de fata se refera la o compozitie polimera acrilica reticulabila in dispersie apoasa care prezinta un sistem de reticulare eficient pe baza de comonomer functional cu grupa metilolica si o rasina epoxidica microencapsulata in particulele de copolimer in timpul procesului de polimerizare, obtinand astfel un produs stabil care produce o reticulare buna la temperaturi de 80–100°C si presiunea de 150 at.

Descrierea detaliata a inventiei

Compozitia polimera acrilica reticulabila in dispersie apoasa, in conformitate cu inventia de fata, cuprinde un copolimer acrilic in emulsie cu grupe functionale metilolice si un agent de reticulare epoxidic microencapsulat in particulele polimere in procesul de polimerizare.

- a) Copolimerul acrilic cu grupe functionale metilolice se obtine dintr-un amestec de comonomeri acrilat de butil-acrilonitril-N-metilolacrilamida in raport de 65/32/3...75/22/5 si reprezinta 5-10% din totalul compozitiei polimere. Acest copolimer are un T_g cuprins in limitele -25...-15°C. Amestecul de comonomeri reprezinta 90-95% masa din faza organica constituita din solutia de rasina de reticulare in amestecul de monomeri.
- b) Agentul de reticulare este o rasina epoxidica pe baza de bisfenol A cu un echivalent epoxidic de 0,55 – 0,59 echivalent epoxidic/100 g rasina. Este un produs comercial al firmei SC POLICOLOR SA cu denumirea de DINOX 010 S. Agentul de reticulare epoxidic reprezinta

5-10% masa din totalul fazei organice si se dizolva usor in amestecul de comonomeri. Agentul de reticulare nu deranjeaza procesul de polimerizare.

- c) Emulsionarea fazei organice in apa se realizeaza cu ajutorul unui emulgator anionic de tip alchilfenolpoliglicoletersulfat de amoniu cu grad de etoxilare 5, utilizat in proportie 2,5 – 3% masa fata de totalul fazei organice. Este un produs comercial cu denumirea ABEX LIV 30.
- d) Initiatorul de polimerizare este un peroxid anorganic solubil in apa (persulfat de potasiu) si se utilizeaza in cantitate de 0,5 – 1% masa raportata la totalul fazei organice.

Polimerizarea are loc prin tehnologia de copolimerizare semicontinua in emulsie apoasa cu prepolimerizarea unei cote parti urmata de alimentarea continua a restului emulsiei de monomeri. Concentratia fazei organice in emulsia de comonomeri este de 50 – 66,66% masa.

- a) In reactorul de polimerizare se introduce numai apa, reprezentand 20 – 40% masa din totalul sarjei.
- b) In vasul de emulsionare se prepara emulsia de monomeri in apa la concentratia de 55 – 66,66% masa cu ajutorul emulgatorului anionic. Continutul total de faza organica pe sarja este de 40%.
- c) In reactorul incalzit la 82-85°C se introduce cota de prepolimerizare reprezentand 10% din emulsia de monomeri.
- d) Dupa initierea reactiei (10-15 minute) urmeaza alimentarea cu debit constant a restului de 90% din emulsia de monomeri in decurs de 1,5 - 2 ore la temperatura de 84-86°C.
- e) Dupa terminarea alimentarii se face un tratament termic pentru definitivarea reactiei de polimerizare timp de 45 de minute si temperatura de 90-92°C.
- f) Continutul reactorului se raceste la 25-35°C si dispersia de polimer se descarca prin filtrare in vederea eliminarii eventualelor aglomerari.
- g) Dispersia se dilueaza cu apa in raport 1/1...1/2 si se pulverizeaza la 2-3 at, pe suprafata pieilor naturale vopsite, in 2-3 treceri, pentru fixarea finala.

Exemple

Compozitiile polimere au fost caracterizate ca si lichide (aspect, substanta uscata, densitate, pH, vascozitate), cat si ca pelicule nereticulate si reticulate (aspect, absorbtia de apa, solubilitatea in apa).

Pielele finisate au fost caracterizate fizico-mecanic din punct de vedere al rezistentei la frecare umeda si uscata.

Exemplul nr. 1

Conform inventiei, s-a preparat un copolimer acrilic din urmatorul amestec (cantitatile sunt exprimate in grame) :

Reactor de polimerizare

- apa demineralizata 400,00

Faza organica

- acrilat de butil 245,50

- acrilonitril 111,60

- N metilolacrilamida 14,90

- rasina epoxidica 28,00

Faza apoasa

- apa demineralizata 158,00

- emulgator anionic 40,00

- persulfat de potasiu 2,00

Produsul obtinut are urmatoarele caracteristici :

- aspect dispersie : lichid alb, cu reflexe albastrui in strat subtire, omogen si fluid

- continutul in substanta uscata la 105 – 110°C 39,62%

- densitatea la 20°C 1,034 g/ml

- valoarea pH 3,5 – 4

- viscozitatea cupa Ford Φ 4 mm 10,45 sec

- aspect pelicula : continua, foarte slab tulbure si foarte slab galbuie, moale, nelipicioasa

- absorbtia de apa la 2 ore a peliculei nereticulate 8,11%

- absorbtia de apa la 2 ore a peliculei reticulate 1,80%

- absorbtia de apa la 24 ore a peliculei nereticulate 39,29%

- absorbtia de apa la 24 ore a peliculei reticulate 8,63%

- solubilitatea in apa la 24 de ore a peliculei nereticulate 2,37%

- solubilitatea in apa la 24 de ore a peliculei reticulate 0

- finisajele realizate pe piei prezinta urmatoarele caracteristici :

- rezistenta la frecare uscata 5/4 – 5

- rezistenta la frecare umeda 5/3 - 4

Exemplul nr. 2

In mod asemanator se obtine un copolimer din urmatorul amestec :

Reactor de polimerizare

- apa demineralizata 400,00

Faza organica

- acrilat de butil 263,20

- acrilonitril 99,64

- N metilolacrilamida 13,16

- rasina epoxidica 24,00

Faza apoasa

- apa demineralizata 158,00

- emulgator anionic 40,00

- persulfat de potasiu 2,00

Produsul obtinut are urmatoarele caracteristici :

- aspect dispersie : lichid alb, cu reflexe albastrui in strat subtire, omogen si fluid

- continutul in substanta uscata la 105 – 110°C 39,86%

- densitatea la 20°C 1,033 g/ml

- valoarea pH 3,5 – 4

- vascozitatea cupa Ford Φ 4 mm 10,37 sec

- aspect pelicula : continua, foarte slab turbure si foarte slab galbuie, moale, nelipicioasa

- absorbtia de apa la 2 ore a peliculei nereticulate 7,35%

- absorbtia de apa la 2 ore a peliculei reticulate 1,72%

- absorbtia de apa la 24 ore a peliculei nereticulate 34,72%

- absorbtia de apa la 24 ore a peliculei reticulate 8,64%

- solubilitatea in apa la 24 de ore a peliculei nereticulate 2,32%

- solubilitatea in apa la 24 de ore a peliculei reticulate 0

- finisajele realizate pe piei prezinta urmatoarele caracteristici :

- rezistenta la frecare uscata 5/4 – 5

- rezistenta la frecare umeda 5/3 - 4

Compozitie polimera acrilica reticulabila in dispersie apoasa si procedeu de obtinere si de aplicare a acesteia.

Revendicari

Se revendica :

1. O compozitie polimera acrilica reticulabila in dispersie apoasa utilizata ca agent de fixare a vopselurilor de la finisarea pieilor naturale, compozitie formata dintr-un copolimer acrilic cu grupe functionale metilolice si un agent de reticulare epoxidic microencapsulat in particulele polimere in procesul de polimerizare.
2. Compozitie polimera acrilica reticulabila in dispersie apoasa conform revendicarii 1, in care copolimerul acrilic cu grupe functionale metilolice reprezinta 90-95% masa din totalul compozitiei si este obtinut prin copolimerizarea in emulsie a comonomerilor acrilat de butil-acrilonitril-N-metilolacrilamida in raportul 65 / 32 / 5...75 / 22 / 3.
3. Compozitie polimera acrilica in dispersie apoasa conform revendicarii 1, in care agentul de reticulare epoxidic incapsulat in polimer reprezinta 5-10% masa din totalul compozitiei polimere si este un precondensat cu echivalentul epoxidic 0,55-0,59 (respectiv greutatea echivalenta 182-196 grame / echivalent epoxidic).
4. Un procedeu de obtinere a unei compozitii acrilice reticulabile in dispersie apoasa care cuprinde etapele :
 - a) obtinerea solutiei de monomeri prin dizolvarea agentului de reticulare in amestecul de monomeri
 - b) obtinerea prin polimerizare semicontinua in emulsie cu insamantarea compozitiei polimere reticulabile pe baza de acrilat de butil-acrilonitril-N metilolacrilamida-rasina epoxidica
5. Procedeu de obtinere a solutiei agentului de reticulare in monomeri conform revendicarii 4, caracterizat prin aceea ca raportul intre monomerii acrilici si agentul de reticulare epoxidic este de 90 / 10...95 / 5.
6. Procedeu de obtinere a emulsiei de monomeri conform revendicarii 4, caracterizat prin aceea ca raportul intre faza organica (solutia de monomeri) si faza apoasa (solutia apoasa de emulgator si initiator) este de 2 / 1.

7. Procedeu de obtinere a compozitiei polimere reticulabile in dispersie apoasa conform revendicarii 4, caracterizat prin aceea ca polimerizarea se face la un continut de solutie de monomeri / total dispersie de 40% masa.
8. Procedeu de finisare a pieilor naturale, cu compozitia polimera conform revendicarii 4, caracterizat prin aceea ca, compozitia se aplica pe suprafata pieilor vopsite, prin pulverizare la 2-3 at in 2-3 straturi, si reticulare la temperatura de 80⁰C si presiune de 150 at, conferand finisajelor rezistenta la frecare umeda si uscata.