



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00641

(22) Data de depozit: 23.07.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.08.2012 BOPI nr. 8/2012

(71) Solicitant:  
• ROM RE RO MUNTEANU S.R.L.,  
STR.GĂRII, NR.4, RĂȘNOV, BV, RO

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

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI LIANT PENTRU FIBRE ȘI  
LIANT RETICULABIL PENTRU FIBRE

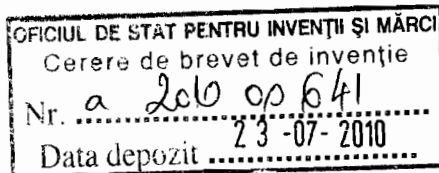
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui liant polimeric, utilizat pentru impregnarea unor fibre minerale, care intră în componența unor materiale izolatoare și la fibrele astfel obținute. Procedeu conform invenției constă din obținerea unui alcool polivinilic cu un grad de acetizare de 18...22%, obținerea unui ter-polimer stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil, obținerea unui copolimer acid acrilic-acrilonitril prin polimerizare radicalică, după care urmează ames-

tecarea, sub agitare, a componentelor și adăugarea unor aditivi specifici, din care rezultă un liant reticulabil sub formă de soluție apoasă cu  $pH = 5...7$  și o viscozitate de 8...144 sec. Fibrele conform invenției rezultă prin pulverizarea a 3% în greutate liant reticulabil pe fibre de sticlă, la temperatura de 200...220°C.

Revendicări: 5





## PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI LIANT PENTRU FIBRE ȘI LIANT RETICULABIL PENTRU FIBRE

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, utilizate 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 le conțin.

Fibrele pot fi fibre de sticlă, vată minerală, celuloză, iută, poliester, acrilice, nylon, poliamide și altele asemenea. În sensul utilizat în prezenta descriere, termenul „fibră de sticlă” se referă la fibrele termorezistente, adecvate pentru temperaturi ridicate, cum ar fi fibrele minerale, fibrele aramidice, fibrele ceramice, fibrele metalice, fibrele de carbon, fibrele poliimidice, fibrele de vâscoză și în special fibrele de sticlă și fibrele bazaltice.

Produsele din fibre de sticlă pentru izolații constau din fibre de sticlă legate cu rășini liante reticulate (întărite) covalent. Procedeele pentru obținerea izolațiilor din fibră de sticlă includ, în general, tragerea fluxurilor de topituri de sticlă pe roți de filare în care acestea sunt filate în fibre subțiri prin forțe centrifuge. Fibrele sunt apoi suflate într-o cameră de formare, pulverizate cu un liant apos și depuse ca suport pe o bandă transportoare. Apoi, suportul acoperit se trece într-o etuvă pentru întărire în care se suflă aer încălzit prin suport pentru a întări liantul și a lega rigid fibrele de sticlă între ele.

Lianții pentru fibrele de sticlă utilizați în acest sens nu trebuie confundați cu rășinile de matrice care reprezintă un domeniu complet diferit și neanalog. Deși uneori denumite „lianți”, rășinile de matrice acționează pentru a umple întregul spațiu interstițial dintre fibre sau alte umpluturi, rezultând o structură densă, de fibre sau umpluturi ranforsate, în timp ce „rășinile liant” în sensul utilizat în prezenta descriere nu umplu spațiile ci numai acoperă fibrele și/sau legăturile dintre fibre.

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: amestecare, în condiții de reacție, a unui acid carboxilic cu o alcanolamină, în care acidul carboxilic este un acid di-, tri-

sau tetra-carboxilic 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 poli-acrilic, 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 nețesute 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 vinilic și/sau acrilic este ales dintre esterii acrilat și metacrilat, acetat de vinil, stiren, acrilamidă și amestecuri ale acestora.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în aceea că liantul trebuie să asigure, prin aplicarea pe un suport și întărire, o aderență bună și să realizeze fibre minerale impregnate cu liant, respectiv rețele făcute cu liant întărit, cu stabilitate dimensională și rezistență la tracțiune și cu un pH într-un domeniu care să nu ridice probleme de coroziune la utilizare.

Într-un aspect, problema tehnică este rezolvată printr-un procedeu care cuprinde etapele:

(a) obținerea unui alcool polivinilic parțial acetalizat, de preferință cu un grad de acetalizare de 18-22%, cum ar fi prin reacția de acetalizare a alcoolului polivinilic (PVOH) cu o aldehydă aleasă, de preferință, din grupul format din acetaldehydă, propionaldehydă și butiraldehydă, opțional în prezența catalizatorului de acetalizare, de preferință un acid anorganic, chiar mai preferat ales din grupul format din acid sulfuric, acid fosforic și acid clorhidric. Reacția poate fi efectuată în 4...5 ore, de preferință la o temperatură între 40 și 70°C;

PVOH poate avea o vâscozitate până la 10 centipoise în soluție apoasă 4% în greutate, la 20°C. PVOH poate avea o masă moleculară medie numerică (determinată prin difuzia luminii) mai mare de 7000, cum ar fi în intervalul de la 12.000 la 85.000.

Chiar dacă alcoolul polivinilic reprezintă o realizare preferată, acesta poate fi parțial sau total înlocuit cu unul sau mai mulți polimeri care conțin grupe hidroxil, cum ar fi, fără a se limita la, amidonuri sau zaharuri și/sau variante modificate ale acestora.

(b) obținerea unui ter-copolimer stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil, de preferință având un raport molar stiren:anhidridă maleică:acrilat de butil în intervalul 1 până la 3 moli de anhidridă maleică și 0,5 până la 1 mol acrilat de butil, ambii raportați la un mol de stiren. Tercopolimerul poate fi în continuare funcționalizat prin reacție cu compuși care conțin grupări hidroxilice, cum ar fi polioli sau hidroxilamine, de preferință la temperatura ambiantă.



Tercopolimerul rezultat poate prezenta o vâscozitate de 50 sec, cu cupa cu diametru de 8 mm, conform ISO 2431/ASTM D5125.

Deși stirenul reprezintă o realizare preferată a prezentei invenții, acesta poate fi parțial sau complet înlocuit cu alți monomeri vinil aromatici, cum ar fi, fără a se limita la, metil stiren, etil stiren, butil stiren sau dimetil stiren.

Deși anhidrida maleică reprezintă o realizare preferată, aceasta poate fi înlocuită cu alți agenți care conțin carboxi, cum ar fi, dar fără a se limita la, acid maleic, acid succinic, acid citric, acid ftalic, acid glutaric, acid oxalic, acid adipic, acid tartric, acid aspartic, acid malic și alții asemenea, precum și respectivele anhidride.

Deși acrilatul de butil este un compus preferat, pot fi folosiți și alți compuși acrilici aleși din grupul format din acrilat de izobutil, acrilat de izopentil, acrilat de pentil și N-izopropil acrilamidă.

(c) obținerea unui copolimer de acid acrilic-acrilonitril, prin polimerizare radicalică, de preferință la un raport molar acid acrilic:acrilonitril de 2:1;

(d) urmată de amestecarea, sub agitare, a cantităților predeterminate a polimerilor obținuți mai înainte;

(e) adăugarea, în continuare, de aditivi, cum ar fi compuși care conțin stibiu, cum ar fi oxidul de stibiu și/sau dioxidul de titan, de preferință nano oxidul de titan. Acești aditivi se adaugă, de preferință, fiecare la nivele mai mici de 1%. Amestecul astfel format poate fi agitat în continuare, cum ar fi timp de 30 minute.

Liantul rezultat se prezintă ca o soluție apoasă de culoare gălbui-roșcat până la brun roșcat. De preferință aceasta are un pH care variază de la 5 la 7 și o vâscozitate de la 8 la 144 sec cu cupa cu diametru de 8 mm, conform ISO 2431/ASTM D5125.

Într-un al doilea spect, invenția se referă la un liant pentru impregnarea fibrelor minerale, care poate fi obținut prin procedeul descris și care cuprinde:

(a) până la 20 părți în greutate alcool polivinilic, de preferință parțial acetalizat cu o aldehydă, de preferință aleasă din grupul format din acetaldehydă, propionaldehydă și butiraldehydă, de preferință având un grad de acetalizare de la 18 la 22%, opțional în prezența unui catalizator de acetalizare, de preferință un acid anorganic, chiar mai preferat ales din grupul format din acid sulfuric, acid fosforic și acid clorhidric. Reacția poate avea loc timp de 4...5 ore, de preferință la o temperatură între 40°C și 70°C.

PVOH poate avea o vâscozitate de până la 10 centipoise într-o soluție apoasă 4% în greutate, la 20°C. PVOH poate avea o masă moleculară medie numerică (determinată prin difuzia luminii) mai mare de 7.000, cum ar fi în intervalul de la 12.000 până la 85.000.

Deși alcoolul polivinilic reprezintă o realizare preferată, acesta poate fi parțial sau total înlocuit cu unul sau mai mulți polimeri care conțin hidroxil, cum ar fi, fără a se limita la, amidonuri sau zaharuri și/sau variante modificate ale acestora.

(b) până la 100 părți în greutate terpolimer stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil, de preferință având un raport molar stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil în intervalul de la 1 până la 3 moli anhidridă maleică și 0,5 până la 1 mol acrilat de butil, ambii raportați la un mol de stiren. Terpolimerul poate fi funcționalizat prin reacție cu compuși cu grupe hidroxil, cum ar fi polioli sau hidroxilamine, de preferință la temperatura camerei. Terpolimerul rezultat poate avea o vâscozitate de până la 50 sec cu cupa cu diametrul  $\phi$  de 8 mm, conform ISO 2431/ASTM D 5125.

Deși stirenul reprezintă o realizare preferată a prezentei invenții, el poate fi înlocuit parțial sau total cu monomeri vinil aromatici, cum ar fi, fără a se limita la, metil stiren, etil stiren, butil stiren sau dimetil stiren.

Deși anhidrida maleică reprezintă o realizare preferată, ea poate fi înlocuită cu alți agenți care conțin carboxi, cum ar fi, fără a se limita la, acid maleic, acid succinic, acid citric, acid ftalic, acid glutaric, acid oxalic, acid adipic, acid tartric, acid aspartic, acid malic și alții asemenea, precum și anhidridele acestora.

(c) până la 80 părți în greutate copolimer acid acrilic-acrilonitril, care poate fi obținut prin polimerizare radicalică, cum ar fi la un raport molar acid acrilic:acrilonitril de 2:1.

(d) apă până la un conținut în solide între 35 și 40% al copolimerului.

În continuare, poate fi adăugat agent de plastifiere, cum ar fi un conținut de agent de plastifiere între 1 și 3% în greutate, raportat la conținutul de solide al liantului. Opțional poate fi adăugat stabilizator până la max.1%, raportat la conținutul de solide al liantului.

Liantul rezultat 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 de la 8 la 144 secunde cu cupa cu diametru  $\phi=8$  mm, conform ISO 2431/ASTM D 5125.

Conform invenției, liantul 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:

- produsele obținute din fibre de sticlă cu liantul revendicat de prezenta invenție 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;
- procedeul revendicat de prezenta invenție este ușor de realizat;
- liantul obținut are o aderență bună la fibre minerale, în special la fibrele de sticlă și la fibrele bazaltice.

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 între 58 și 80°C, timp de 12 ore. Aceasta este 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 și până la un indice de saponificare de la 100 la 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. Apoi, metanolul poate fi îndepărtat, cum ar fi prin distilare și ceea ce rămâne se supune reacției de acetalizare cu o aldehydă, aleasă de preferință din grupul format din acetaldehydă, propionaldehydă și butiraldehidă. Aceasta se poate realiza 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 o temperatură între 40 și 70°C. Produsul parțial acetalizat are un grad de acetalizare de 18-22% și se prezintă sub forma unei soluții ușor opalescente, de culoare galben-brun. Conținutul în solide este, de preferință, mai mic de aproximativ 25% și produsul poate fi utilizat ca atare la obținerea liantului conform invenției.

Obținerea terpolimerului stiren-anhidridă maleică-acrilat de butil se poate efectua prin copolimerizarea radicalică, cum ar fi 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 până la 3 moli de anhidridă maleică și 0,5 până la 1 mol acrilat de butil, ambii raportați la un mol de stiren. Reacția se poate efectua în solvent, de preferință un amestec de acetona și metil etil cetonă, mai preferat la un raport volumetric între cele două cetone de 1:1. Reacția poate decurge timp de 2 până la 6 ore, de preferință la temperatura de reflux a solventului, cum ar fi mai mică de 120°C. În continuare, terpolimerul obținut poate fi funcționalizat prin reacție cu compuși cu grupări hidroxilice, cum ar fi polioli sau hidroxilamine, de preferință la temperatura ambiantă, până la atingerea unei vâscozități de maximum 50 sec, determinată cu cupa cu diametrul  $\phi=8$  mm, conform ISO 2431/ASTM D 5125. La amestecul de reacție astfel obținut se poate adăuga apă. În continuare, solventul se îndepărtează sub vid. Se obține 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 efectuează prin copolimerizarea în emulsie a unui amestec de acid acrilic și acrilonitril, de preferință la un raport molar acid acrilic:acrilonitril de 2:1, de preferință în prezență de inițiator persulfat de potasiu, la o temperatura de aproximativ 80°C, timp de 2,5 ore, urmată de neutralizare, cum ar fi cu o soluție de NaOH, până la un pH de aproximativ 7.

Toate procentajele sau „părțile” la care se face referire în prezenta descriere sunt raportate la conținutul de solide al rășinii reticulabile.

Toate determinările de vâscozitate s-au efectuat conform ISO 2431/ASTM D 5125 cu o cupă cu diametrul  $\varphi$  de 8 mm.

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 aceste realizări.

### **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 de la 58 la 80°C, după care amestecul de reacție obținut se hidrolizează pe un malaxor cu dublu șneac, din oțel inoxidabil, cu o soluție metanolică cu un conținut de 10% NaOH, raportul dintre amestecul 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 între 3 și 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 până la 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, într-un 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 cu diametrul  $\varphi$  de 8 mm, conform ISO 2431/ASTM D 5125, 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 până la 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 la 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, având pH-ul între 5 și 7 și o vâscozitate între 8 și 144 sec cu cupa cu diametru  $\varphi$  de 8 mm, conform ISO 2431/ASTM D 5125.

### **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 de 13 sec cu cupa cu diametru  $\varphi=8$  mm, conform ISO 2431/ASTM D 5125.

### **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 de 144 sec cu cupa cu diametru  $\varphi=8$  mm, conform ISO 2431/ASTM D 5125.

### **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 între 200°C și 220°C, timp de 1 până la 5 minute, într-o etuvă de uscare, pentru reticularea liantului. Din materialul obținut s-au prelevat probe pentru testare care s-au evaluat din punct de vedere al 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	$3.15 \pm 0.5$	$7.4 \pm 0.8$	$8.13 \pm 0.27$	$11.15 \pm 2.12$
2	2	$5.02 \pm 1.3$	$8.22 \pm 1.1$	$7.22 \pm 2.2$	$13.24 \pm 3.2$
3	3	$4.44 \pm 0.7$	$6.84 \pm 2.2$	$5.55 \pm 0.3$	$14.22 \pm 0.5$

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 etapele de**

(a) obținere a unui polimer polihidroxic parțial acetalizat, de preferință alcool polivinilic, de preferință cu un grad de acetalizare de 18-22%, de preferință prin reacția de acetalizare a polimerului polihidroxic cum ar fi alcoolul polivinilic cu o aldehydă aleasă, de preferință, din grupul format din acetaldehydă, propionaldehydă și butiraldehydă, de preferință în prezența unui catalizator de acetalizare, de preferință un acid anorganic ales, de preferință, din grupul format din acid sulfuric, acid fosforic și acid clorhidric, la un timp de reacție, de preferință, de 4 până la 5 ore, de preferință la o temperatură între 40 și 70°C;

(b) obținerea unui ter-copolimer din

(b1) un monomer vinil aromatic, de preferință stiren,

(b2) un compus care conține carboxi, de preferință un acid dicarboxilic nesaturat sau anhidride ale acestuia, mai preferat anhidridă maleică;

(b3) un compus acrilic ales din grupul format din acrilat de izobutil, acrilat de izopentil, acrilat de pentil, N-izopropil acrilamidă și acrilat de butil, de preferință acrilat de butil;

de preferință la un raport molar (b1) : (b2) : (b3) de 1 până la 3 moli de (b2), compus conținând carboxi cum ar fi anhidrida maleică și 0,5 până la 1 mol de (b3), compus acrilic cum ar fi acrilatul de butil, ambii raportați la un mol de (b1), monomer vinil aromatic, cum ar fi stirenul, de preferință funcționalizat prin reacție cu compuși care conțin grupări hidroxicile, de preferință polioli sau hidroxilamine, de preferință la temperatura ambiantă, de preferință până la atingerea unei vâscozități de maximum 50 sec, determinată cu cupa cu diametru de 8 mm, conform ISO 2431/ASTM D5125.

(c) obținerea unui copolimer de acid acrilic-acrilonitril, de preferință prin polimerizare radicalică, de preferință la un raport molar acid acrilic:acrilonitril de 2:1

(d) urmată de amestecarea, sub agitare, a cantităților predeterminate a polimerilor obținuți mai înainte, opțional, dăugarea de aditivi la amestecul astfel format și continuarea agitării timp de 30 minute,

obținându-se, astfel, un liant reticulabil ca o soluție apoasă și de preferință de culoare gălbui-roșcat până la brun roșcat și de preferință cu un pH în intervalul de la 5 la 7.



2. Liant reticulabil pentru impregnarea fibrelor minerale **caracterizat prin aceea că** cuprinde

(a) până la 20 părți în greutate polimer polihidroxic parțial acetalizat, de preferință alcool polivinilic, de preferință parțial acetalizat cu o aldehydă, de preferință aleasă din grupul format din acetaldehydă, propionaldehydă și butiraldehydă, de preferință având un grad de acetalizare de 18 până la 22%;

(b) până la 100 părți în greutate ter-copolimer din

(b1) un monomer vinil aromatic, de preferință stiren,

(b2) un compus care conține carboxi, de preferință un acid dicarboxilic nesaturat sau anhidride ale acestuia, mai preferat anhidridă maleică;

(b3) un compus acrilic ales din grupul format din acrilat de izobutil, acrilat de izopentil, acrilat de pentil, N-izopropil acrilamidă și acrilat de butil, de preferință acrilat de butil;

de preferință funcționalizat prin reacție cu compuși care conțin grupări hidroxicice, cum ar fi polioli sau hidroxilamine,

(c) până la 80% în greutate copolimer de acid acrilic-acrilonitril;

(d) apă până la un conținut în solide între 35 și 40%;

(e) și de la 1 la 3% în greutate, raportat la conținutul de solide, agent de plastifiere și/sau până la maximum 1% stabilizator, raportat la conținutul de solide,

în care respectivul liant reticulabil este sub formă de soluție apoasă și de preferință are o culoare gălbui-roșcat până la brun roșcat și de preferință prezintă un pH între 5 și 7 și o vâscozitate între 8 și 144 sec determinată cu cupa cu diametru de 8 mm, conform ISO 2431/ASTM D5125.

3. Liant pentru impregnarea fibrelor minerale, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** mai conține 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 sau obținut prin procedeul definit în revendicarea 1 pentru impregnarea fibrelor minerale, de preferință fibre de sticlă sau fibre bazaltice.

5. Fibre minerale legate cu un liant reticulabil conform cu oricare dintre revendicările 2 la

4.

