



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2011 01138**

(22) Data de depozit: **11.11.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. **8/2013**

(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;**
• **BLAJAN OLIMPIU, ȘOS.SIBIULUI NR.46,
BL.8, ET.1, AP.2, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **STĂNULEȚ LUCICA, STR.CIBIN NR. 1,
BL. 34, SC. B, ET. 3, AP. 23, MEDIAȘ, SB,
RO**

(54) **COMPOZIȚIE POLIMERICĂ VINIL-ACRILICĂ ÎN DISPERSIE
CONCENTRATĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție cu rol de liant, pentru prepararea vopselelor pigmentate. Compoziția conform invenției se obține prin grefarea unui copolimer reticulat, acetat de vinil-acrilat de butil-acid metacrilic-N-metilolacrilamidă, pe un copolimer de înșămânțare, stiren-acrilat de butil, astfel că, într-o primă etapă, se prepară copolimerul de înșămânțare prin copolimerizarea în dispersie apoasă, la un conținut de 40% monomeri/șarjă, a stirenului și acrilatului de butil într-un raport de 75/25...45/60, în a doua etapă, se prepară

copolimerul grefat prin copolimerizarea în dispersie apoasă, la un conținut total de polimer de înșămânțare plus comonomeri de grefare de 44%, raportul acetat de vinil-acrilat de butil-acid metacrilic-N-metilolacrilamidă fiind de 60...75/22...37/0, 5...1/2...2, 5, astfel încât amestecul de comonomeri de grefare reprezintă 32...40%/total șarjă, iar raportul polimer de grefare/polimer de înșămânțare este 2,66/1...10/1.

Revendicări: 10



COMPOZITIE POLIMERA VINIL-ACRILICA IN DISPERSIE CONCENTRATA SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de inventie
Nr. a 2011-0438
Data depozit 11.11.2011

Domeniul de inovare

Inventia se refera la o compozitie polimera vinil-acrilica reticulata grefata in dispersie apoasa concentrata pe baza de acetat de vinil - acrilat de butil - stiren - acid metacrilic - N metilolacrilamida obtinuta prin procedeul polimerizarii cu insamantare; utilizata ca liant la fabricarea vopselelor pigmentate pentru constructii.

Descrierea situatiei actuale

Pentru obtinerea vopselelor pigmentate utilizate in constructii se folosesc in general dispersii apoase de copolimer ai acetatului de vinil cu esteri maleici sau dispersii apoase de copolimeri acrilici. Copolimerii acetatului de vinil cu esteri maleici sunt relativ ieftine dar au o rezistenta slaba la actiunea factorilor climatici (precipitatii, radiatii solare, temperaturi scazute), in timp ce copolimerii acrilici, mai scumpi, prezinta performante foarte bune din acest punct de vedere. Rezulta ca pentru anumite scopuri se pot utiliza copolimeri ai acetatului de vinil cu esteri acrilici care sa imbine eficient performantele de aplicare cerute cu costurile permise. Sinteza copolimerilor acetatului de vinil cu comonomerii rigidizanti stiren, α - metilstiren, acrilonitril, metacrilat de metil ridica probleme dificile din cauza incompatibilitatii lor la polimerizare cu acetatul de vinil. Conform USP 4975320 si USP 5399621 pentru aceste situatii se practica copolimerizarea cu insamantare cand pe un copolimer al acetatului de vinil cu diversi monomeri de inmuiere (etilena, esteri acrilici) se grefeaza un amestec de monomeri de rigidizare pe baza de stiren, acrilonitril, metacrilat de metil utilizand un sistem de initiere redox. Se obtin produse cu circa 45% substanta uscata. Conform USP 6818697, USP 6969734 si USP 7179531 tehnica copolimerizarii cu insamantare in vederea obtinerii dispersiilor acrilice bimodale se poate practica cu succes cand pe o emulsie acrilica cu circa 40% substanta uscata se polimerizeaza un amestec de comonomeri acrilici care cuprinde si un comonomer functional (de reticulare, de ingrosare, de stabilizare etc). Se obtin produse concentrate in dispersie apoasa cu circa 45...50% substanta uscata.

Inventia de fata se refera la o compozitie polimera vinil-acrilica in dispersie apoasa concentrata care realizeaza un produs corespunzator aplicarii prin procedeul copolimerizarii cu insamantare (grefare) a unui amestec de comonomeri pe baza de acetat de vinil si esteri acrilici pe un copolimer samanta care include comonomerul de rigidizare incompatibil cu acetatul de vinil (stiren). Copolimerul samanta pe care se face grefarea reprezinta 9...28% din compozitia polimera totala, lucru care permite sinteza separata a copolimerului samanta si utilizarea lui la realizarea mai multor sarje de produs final, asigurand astfel stabilitatea si reproductibilitatea procesului.

Descrierea detaliata a inventiei

Compozitia polimera vinil-acrilica, in conformitate cu inventia de fata, cuprinde un copolimer samanta (A) obtinut prin copolimerizarea in dispersie apoasa a unui comonomer de rigidizare vinilic (stiren - incompatibil la polimerizare cu acetatul de vinil) cu un comonomer acrilic (acrilat de butil); si un copolimer grefa reticulat (B) obtinut prin copolimerizare in dispersie apoasa peste copolimerul de insamantare a unui amestec de comonomer vinilic si comonomeri acrilici format dintr-un comonomer rigidizant (acetat de vinil), un comonomer acrilic de inmuiere (acrilat de butil), un comonomer acrilic carboxilic de stabilizare (acid metacrilic) si un comonomer acrilic polifunctional de reticulare cu grupare metilolica (N metilolacrilamida). Produsul astfel obtinut prezinta doua marimi de particule, respectiv particule mici de 80...200 nm si particule mari de 300...500 nm ; vascozitate relativ mica (cca 11 sec la cupa Ford ϕ 4 mm) la un continut de substanta uscata relativ mare de cca 45%. Peliculele formate din aceste dispersii sunt continui,



moi, nelipicioase, cu un T_g de 10...13 °C cu absorbții și solubilități în apă relativ mici și o stabilitate termică bună.

- a) Copolimerul de insamantare (A) în dispersie apoasă este format dintr-un amestec de comonomeri stiren – acrilat de butil în raport de 75/25...45/60 și reprezintă 9...28% din totalul monomerilor prezenți în produsul final. Acest copolimer are un T_g cuprins între 0...50°C. Obținerea copolimerului de samanta (A) se face prin procedeul polimerizării semicontinue în dispersie apoasă cu prepolimerizare la un conținut de 40% monomeri/sarjă. Polimerizarea se realizează cu ajutorul unui emulgator anionic din clasa sulfatilor de poliglicoleteri (sarea de amoniu a sulfatului de nonilfenolpoliglicoleteri cu grad de etoxilare $n = 5$) în cantitate de 2,5...3,5% / total monomeri repartizat între reactorul de polimerizare și vasul de emulsionare în raport de 1/3. Ca inițiator de polimerizare se folosește persulfatul de potasiu solubil în apă în cantitate de cca 0,5% / total monomeri. Concentrația în monomeri a emulsiei de polimerizare este de 66,6% iar cota de prepolimerizare reprezintă 10% din emulsia de monomeri. În reactor se încarcă cota parte de apă și emulgator (reprezintă 40% din total sarjă) și se ridică temperatura la 83...85°C când se introduce cota de 10% din emulsia de monomeri preparată din cota parte de apă și emulgator, inițiator și amestecul de monomeri. În decurs de 15...20 minute are loc inițierea reacției de polimerizare, după care se începe dozarea continuă cu debit constant a restului emulsiei de monomeri în decurs de 1,5...2 ore, menținând temperatura din reactor la 84...87°C. Urmează un tratament termic de definitivare a reacției la 90...92°C timp de 30 minute. Produsul de răcește sub 30°C și se filtrează.
- b) Copolimerul grefa reticulat (B) este format dintr-un amestec de comonomer acetat de vinil-acrilat de butil-acid metacrilic – N metilolacrilamida în raport de 63...75/22...37/0,5...1/2...2,5 și reprezintă 72...91 din totalul monomerilor prezenți în produsul final și are un T_g de 0...15°C. Obținerea produsului finit se face prin polimerizarea de grefare peste copolimerul samanta a emulsiei de monomer grefa cu 66,6% comonomeri, ceea ce reprezintă 32...40% comonomer grefa raportat la total sarjă; astfel ca în produsul finit totalul monomerilor (samanta plus grefa) să reprezinte 44%. Polimerizarea de grefare se realizează cu ajutorul unui emulgator anionic din clasa monoesterilor sulfosuccinici de poliglicoleteri (nonilfenolpoliglicoletersulfosuccinat disodic cu grad de etoxilare $n = 6$) în cantitate de 2,5...3,5% / total monomeri grefa introdus integral în emulsia de monomeri. Polimerizarea se realizează cu ajutorul unui sistem de inițiere redox constituit din persulfat de potasiu în cantitate de 1% / total monomeri grefa repartizat în raport de 1/1 între vasul de reacție și vasul de emulsionare și metabisulfid de sodiu în cantitate de 0,25% /total monomeri grefa introdus integral în emulsia de comonomeri. Cota de prepolimerizare reprezintă 10% din emulsia de monomeri. În reactor se încarcă cota parte de apă, emulsia de insamantare și cota parte de inițiator. La temperatura ambiantă se introduce cota parte din emulsia de comonomer de grefare cu un conținut de 66,6% monomeri. Se ridică temperatura la 71...73°C când începe refluxarea acetatului de vinil. Inițierea are loc în 30...45 minute și este însoțită de creșterea continuă a temperaturii la 80...83°C și diminuarea refluxului. După dispariția refluxului se începe dozarea continuă cu debit constant a emulsiei de comonomeri grefa. Alimentarea durează 2,5...3 ore, timp în care temperatura din reactor se menține la 83...86°C. Urmează un tratament termic de definitivare a reacției în două trepte, respectiv 30 de minute la 85...88°C și încă 30 minute la 90...92°C. Produsul de răcește sub 30°C și se filtrează.

Exemple

Compozițiile polimere obținute au fost caracterizate ca și lichide (aspect, substanța uscată, vascozitate cupa Ford, densitate, pH) și ca și pelicule (aspect, absorbția în apă, solubilitatea în apă, temperatura de tranziție sticloasă, temperatura de descompunere accelerată).

Exemplul 1

Obținerea emulsiei de insamantare

Conform invenției s-a preparat un copolimer samanta din următorul amestec (cantitățile se exprimă în grame) :

Reactor de polimerizare :

11-11-2011

- apa demineralizata	390,00
- emulgator anionic (ABEX LIV 30)	10,00
Vas de emulsionare:	
- apa demineralizata	168,00
- emulgator anionic (ABEX LIV 30)	30,00
- persulfat de potasiu	2,00
- stiren	220,00
- acrilat de butil	180,00

In reactor se introduc apa si emulgatorul, se porneste agitarea si incalzirea. In vasul de emulsionare se introduc apa, emulgatorul, initiatorul si sub agitare amestecul de monomeri. Cand temperatura din reactor ajunge la 83...85°C, se introduce cota de prepolimerizare de cca 63 ml din emulsia de monomeri. Temperatura scade rapid la 77...78°C, dupa care incepe sa creasca datorita efectului exoterm al reactiei de initiere a polimerizarii si ajunge la 83...85°C. In acest moment se incepe alimentarea continua in decurs de 1,5...2 ore a restului emulsiei de monomeri, mentinand temperatura in reactor la 84...87°C cu ajutorul sistemului de incalzire – racire. Dupa terminarea dozarii se ridica temperatura masei de reactie la 90...92°C la care se mentine timp de 30 minute. Dupa terminarea tratamentului termic se raceste masa de reactie sub 30°C si se descarca prin filtrare. Produsul obtinut are urmatoarele caracteristici :

- aspect : lichid alb-albastrui, translucid, omogen
- substanta uscata 40,02%
- densitate 1,025 g/cm³
- cupa Ford ϕ 4 mm 13,36 sec
- pH 3
- prin uscare la temperatura ambianta formeaza un film continuu, usor opac, moale, nelipicios.

Exemplul 2

Obtinerea produsului grefat

Se realizeaza polimerizarea de grefare a urmatorului amestec (cantitatile sunt exprimate in grame) :

Reactor de polimerizare :

- apa demineralizata	298,00
- persulfat de potasiu	2,00
- emulsie de insamantare de la Exemplul 1	100,00

Vas de emulsionare:

- apa demineralizata	156,60
- emulgator anionic(EMO SN 6)	34,20
- persulfat de potasiu	2,00
- metabisulfit de sodiu	1,00
- acetat de vinil	268,00
- acrilat de butil	120,00
- acid metacrilic	4,00
- N-metilolacilamida sol.aq. 56%	14,20

In reactor se introduc sub agitare apa, initiatorul si emulsia de insamantare de la Exemplul 1. In vasul de emulsionare se introduc sub agitare apa, emulgatorul, initiatorul, reducătorul si amestecul de monomeri de grefare. Dupa 5...10 minute de emulsionare se introduce in reactorul de polimerizare la temperatura ambianta cota de prepolimerizare din emulsia de monomer de cca 63 ml. Temperatura din reactor se ridica la 71...73°C cand incepe refluxarea acetatului de vinil. Dupa 20...30 minute, temperatura incepe sa creasca usor, ajungand dupa 10...15 minute la 80...83°C si dispare refluxul, ceea ce indica terminarea reactiei de inițiere. Se incepe alimentarea continua cu debit constant in decurs de 2,5...3 ore a restului emulsiei de monomeri, mentinand temperatura din reactor la 83...86°C prin intermediul sistemului de incalzire-racire. Dupa terminarea dozarii temperatura se mentine timp de 30 de minute la 85...88°C, dupa care se ridica la 90...92°C, la care se mentine inca 30 de minute

pentru definitivarea reactiei de polimerizare. Urmeaza racirea masei de reactie sub 30°C si descarcarea prin filtrare.

Produsul obtinut are urmatoarele caracteristici :

- aspect : lichid alb cu reflexe albastrii in strat subtire, omogen
- substanta uscata 44,84%
- densitate 1,064 g/cm³
- cupa Ford ϕ 4 mm 10,91 sec
- pH 3
- prin uscare la temperatura ambianta formeaza un film usor opac, moale, nelipicios, transparent
 - absorbtia de apa la 24 ore 46,40%
 - solubilitatea in apa la 72 ore 1,48%
 - T_g 12,78°C
 - temperatura de descompunere accelerata 412°C

Exemplul 3

Obtinerea produsului grefat

In mod asemenator exemplului 2 se supune polimerizarii de grefare urmatorul amestec :

Reactor de polimerizare :

- apa demineralizata 258,20
- persulfat de potasiu 1,80
- emulsie de insamantare 200,00

de la Exemplul 1

Vas de emulsionare:

- apa demineralizata 140,90
- emulgator anionic(EMO SN 6) 30,80
- persulfat de potasiu 1,80
- metabisulfit de sodiu 0,90
- acetat de vinil 241,20
- acrilat de butil 108,00
- acid metacrilic 3,60
- N-metilolacilamida sol.aq. 56% 12,80

Produsul obtinut are urmatoarele caracteristici :

- aspect : lichid alb cu reflexe albastrii in strat subtire, omogen
- substanta uscata 44,81%
- densitate 1,060 g/cm³
- cupa Ford ϕ 4 mm 10,91 sec
- pH 3
- prin uscare la temperatura ambianta formeaza un film usor opac, moale, nelipicios, transparent
 - absorbtia de apa la 24 ore 39,43%
 - solubilitatea in apa la 72 ore 1,39%
 - T_g 11,50°C
 - temperatura de descompunere accelerata 413°C

Exemplul 4

Obtinerea produsului grefat

In mod asemenator exemplului 2 se supune polimerizarii de grefare urmatorul amestec :

Reactor de polimerizare :

- apa demineralizata 218,40
- persulfat de potasiu 1,60
- emulsie de insamantare 300,00

de la Exemplul 1

Vas de emulsionare:

- apa demineralizata	125,20
- emulgator anionic(EMO SN 6)	27,40
- persulfat de potasiu	1,60
- metabisulfit de sodiu	0,80
- acetat de vinil	214,40
- acrilat de butil	96,00
- acid metacrilic	3,20
- N-metilolacilamida sol.aq. 56%	11,40

Produsul obtinut are urmatoarele caracteristici :

- aspect : lichid alb cu reflexe albastrii in strat subtire, omogen
- substanta uscata 44,71%
- densitate 1,055 g/cm³
- cupa Ford ϕ 4 mm 11,10 sec
- pH 3
- prin uscare la temperatura ambianta formeaza un film usor opac, moale, nelipicios, transparent
 - absorbtia de apa la 24 ore 37,16%
 - solubilitatea in apa la 72 ore 1,34%
 - T_g 11,78°C
 - temperatura de descompunere accelerata 418°C



COMPOZITIE POLIMERA VINIL-ACRILICA IN DISPERSIE CONCENTRATA SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA

REVENDICARI

Se revendica :

1. O compozitie polimera vinil-acrilica in dispersie concentrata folosita ca liant pentru prepararea vopselelor pigmentate utilizate in constructii; compozitie polimera formata dintr-un copolimer samanta a stirenului (incompatibil la polimerizare cu acetatul de vinil) si un copolimer reticulat pe baza de acetat de vinil grefat pe copolimerul samanta.
2. Compozitie polimera vinil-acrilica in dispersie concentrata conform revendicarii 1 in care copolimerul de insamantare reprezinta 9...28% masa din totalul compozitiei polimere si este obtinut prin copolimerizarea in emulsie apoasa a comonomerilor stiren si acrilat de butil in raportul 75/25...45/60.
3. Compozitie polimera vinil-acrilica in dispersie concentrata conform revendicarii 1 in care copolimerul reticulat grefa reprezinta 72...91% masa din totalul compozitiei polimere si este obtinut prin copolimerizarea de grefare a comonomerilor acetat de vinil-acrilat de butil – acid metacrilic-N-metilolacrilamida in raport de 60...75/22...37/0,5...1/2...2,5.
4. Un procedeu de obtinere a unei compozitii vinilacrilice in dispersie concentrata care cuprinde etapele :
 - a) obtinerea prin polimerizare in dispersie apoasa a copolimerului de insamantare stiren – acrilat de butil
 - b) obtinerea prin polimerizare cu insamantare in dispersie apoasa a copolimerului vinil acrilic grefat pe baza de acetat de vinil – acrilat de butil - acid metacrilic – N metilolacrilamida
5. Procedeu de obtinere a copolimerului de insamantare conform revendicarii 4 caracterizat prin aceea ca raportul intre comonomerii stiren – acrilat de butil este de 75/25...45/60.
6. Procedeu conform revendicarii 4 caracterizat prin aceea ca polimerizarea emulsiei de insamantare se face la un continut de monomer total / dispersie de 40%.
7. Procedeu conform revendicarii 4 caracterizat prin aceea ca raportul dintre comonomerii de grefare acetat de vinil-acrilat de butil – acid metacrilic – N metilolacrilamida este de 60...75/22...37/0,5...1/2...2,5.
8. Procedeu conform revendicarii 4 caracterizat prin aceea ca polimerizarea comonomerilor de grefare se face la un continut total de comonomeri de grefare /dispersie de 32...40% masa.
9. Procedeu conform revendicarii 4 caracterizat prin aceea ca raportul dintre copolimerul reticulat grefa si copolimerul de insamantare este de 10/1...2,66/1.
10. Procedeu conform revendicarii 7 caracterizat prin aceea ca polimerizarea comonomerilor de grefare se face la un continut total de polimer de insamantare plus comonomer grefa de 44%/ dispersie finita.

