



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00970

(22) Data de depozit: 06.12.2013

(41) Data publicării cererii:
30.10.2015 BOPI nr. 10/2015

(71) Solicitant:
• MEDACRIL SRL, STR. CARPAȚI NR. 8,
MEDIAȘ, SB, RO

(72) Inventatori:
• GAJDOS EMERIC, STR. CLUJULUI NR. 6,
AP. 34, MEDIAȘ, SB, RO;

• CSOG ARPAD CSABA, STR. CARPAȚI
NR. 8, AP. 8, ET. II, MEDIAȘ, SB, RO;
• CRUCEAN AUGUSTIN CONSTANTIN,
STR. CUZA VODĂ NR. 4, MEDIAȘ, SB, RO;
• BLAJAN OLIMPIU, ȘOS.SIBIULUI NR.46,
BL.8, ET.1, AP.2, MEDIAȘ, SB, RO

(54) RECICLAREA APELOR DE SPĂLARE DE LA
COPOLIMERIZAREA MONOMERILOR ACRILICI ȘI VINIL
ACRILICI ÎN EMULSIE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de recirculare a apelor de spălare de la copolimerizarea monomerilor acrilici și vinil acrilici în emulsie. Metoda conform invenției constă în reutilizarea apelor reziduale de la spălarea instalației de sinteză a copolimerilor acrilici și vinil acrilici care conțin până la 3% copolimeri în emulsie, și până la 1% monomeri nereacționați emulsionați în apă, după

îndepărtarea prin filtrare a aglomerărilor, la faza de pregătire a reactorului de polimerizare pentru o nouă sarcină de copolimerizare, înlocuind astfel parțial sau total apa deionizată proaspătă, utilizată în mod curent.

Revendicări: 1



a 2013 00970
06.12.2013

DESCRIEREA INVENTIEI

Domeniul de inovare

La sinteza copolimerilor acrilici si vinil acrilici in disperie apoasa dupa fiecare sarja de copolimerizare se procedeaza la spalarea vasului de emulsionare, a reactorului de polimerizare si a filtrului pentru indepartarea emulsiei de monomeri si a emulsiei de copolimer de pe peretii vaselor. Astfel rezulta cca 200L apa de spalare la fiecare tona de produs finit apa ce contine pana la 3% copolimeri in emulsie si pana la 1% monomeri nereactionati emulsiomati in apa. Aceste ape sunt tratate prin metode fizico-chimice (coagulare polimer, decantare-filtrare polimer coagulat, corectare pH) si biologice (biodegradarea substantelor organice) in instalatii de epurare a apelor uzate.

Brevetul U.S.P. 5.800.1714 descrie o metoda de reutilizare a apelor rezultate la faza de filtrare a polimerului in suspensie sau a polimerului coagulat din emulsie de la polimerizarea in suspensie sau emulsie a clorurii de vinil. Aceste ape se supun unor tratamente cu schimbatori de ioni pentru indepartarea acentilor de transfer de catena utilizati in procesul de sinteza.

Invetia de fata se refera la reutilizarea apelor de spalare a instalatiei de la copolimerizarea in emulsie a copolimerilor acrilici si vinil-acrilici la realizarea unor noi sarje prin inlocuirea apei deionizate proaspete cu aceste ape filtrate in prealabil.

Descrierea detaliata a inventiei

Instalatiile de sinteza a copolimerilor acrilici si vinil acrilici, dupa descarcarea sarjelor, se spala cu apa deionizata pentru indepartarea emulsiei de monomeri si respectiv emulsiei de copolimer ramase pe pereti vaselor, pe conducte si pe filtru. Cantitatea de apa deionizata ce se utilizeaza la spalarea instalatiei reprezinta 60-100% din apa necesara incarcarii initiale a reactorului de polimerizare. Aceste ape de spalare se filtreaza de eventuale aglomerari si impuritati si se reintroduc la urmatoarea sarja in reactorul de polimerizare inlocuind astfel partial sau total apa deionizata proaspata utilizat in mod curent. Aceasta recirculare a apei de spalare in procesul tehnologic de copolimerizare nu influenteaza parametri tehnologici optimi (compozitia monomera, cantitatile de emulgator, initiator si reducător, temperaturile si duratele fazelor procesului de copolimerizare). Este de asteptat ca inlocuirea apei proaspete cu apa de spalare continand copolimer in emulsie sa duca la o marire usoara a marimi particulelor de copolimeri in produsul finit cea ce aduce efecte pozitive caracteristicilor produsului finit, respectiv cresterea usoara a continutului de substanta uscata, scaderea usoara a viscozitati si imbunatatirea comportarii peliculelor de polimeri la tratamente fizico-chimice.

Exemple

Au fost realizate sarje de copolimer vinil-acrilici autoreticulabil in dispersie apoasa, prin metoda copolimerizari cu grefare a unui amestec de comonomeri acetat de vinil- metacrilat de metil-N – metilolacrilamida pe un copolimer samanta pe baza de stiren-acrilonitril conform

brevetului ROP 123520. Produsele obtinute au fost analizate sub forma de dispersie si pelicula.

Exemplul 1

Obtinerea copolimerului de comparatie utilizand numai apa deionizata proaspata.

Se supune copolimerizarii urmatorul amestec (cantitatile sunt exprimate in grame)

Reactor de polimerizare :

- apa demineralizata	307,3
- emulgator anionic (EMO SN 6)	15,2
- persulfat de potasiu	2,0
- metabisulfit de potasiu	0,5
- emulsie insamantare	75,0

Vas de emulsionare :

- apa demineralizata	168,28
- emulgator anionic (EMO SN 6)	19,08
- persulfat de potasiu	2,0
- metabisulfit de potasiu	0,5
- acetat de vinil	365,6
- metacrilat de metil	21,5
- N – metilolacrilamida sol. 56%	23,04

In reactor se introduce apa demineralizata proaspata, cota parte de emulgator, initiator, reducator si emulsia de insamantare iar in vasul de emulsionare apa, emulgatorul, initiatorul, reducatorul si sub agitare amestecul de monomeri de grefare. Dupa 10 – 15 minute de agitare pentru o buna emulsionare se introduce in reactorul de polimerizare la temperatura ambianta cota de 65 ml emulsie de monomeri. Temperatura in vasul de reactie se ridica la 68-70° C cu ajutorul baii de apa, cand incepe refluxarea acetatului de vinil. Dupa 20-30 minute temperatura va incepe sa creasca usor ajungand dupa 40-60 minute la 80-82° si dispare refluxul, ceea ce indica terminarea initierii reactiei. Restul emulsiei de monomer se adauga continuu in decurs de 2,5 -3 ore mentinand temperatura de polimerizare la 80 -84° C.

Temperatura se ridica la 85 – 86 °C timp de 30 minute, pentru prima etapa de definitivare a reactiei. Dupa disparitia refluxului se ridica temperatura la 90-92° C la care se mentine 30 minute pentru terminarea perfectarii reactiei. Urmeaza racirea produsului obtinut la temperaturi sub 30° C cand se adauga 3 ml solutiei amoniacala 25% pentru corectarea pH – ului la 4,5-5,5 si apoi se filtreaza.

In vasul de emulsionare se introduc 200 ml apa deionizata pentru spalarea instalatiei. Dupa agitare de cca 5 minute apa de spalare se trece in reactorul de polimerizare unde se agita cca 10 minute dupa care se trece prin filtru obtinand cca 200-205 ml apa de spalare care se reutilizeaza in sarja urmatoare la faza de pregatire a reactorului de polimerizare inlocuind astfel cca 66% din apa deionizata proaspata.

Produsul obtinut are urmatoarele caracteristici:

Dispersia	Pellicula
Aspect – Lichid alb – albastrui, omogen	Aspect – Continua, casanta, alb-galbuie, usor opaca
Substanta uscata – 43.87%	Tg - 43.36 °C
Densitatea – 1.080 g/ml	Duritatea Shore - 93
pH – 5	T descompunere maxima - 340°C
Viscozitate cupa Ford – 12.54 sec	Interval T descompunere maxima - 220-390°C
Diametrul mediu al particulelor – 154.8 nm	Descomopunerea maxima - 63,7%

Exemplul 2

Obtinerea copolimerului utilizand apa de spalare de la exemplul 1.

Se supune copolimerizarii asemanator exemplului 1 urmatorul amestec:

Reactor de polimerizare :

- apa demineralizata + apa de spalare	307.3
- emulgator anionic (EMO SN 6)	15,2
- persulfat de potasiu	2,0
- metabisulfit de potasiu	0,5
- emulsie insamantare	75,0

Vas de emulsionare :

- apa demineralizata	168.28
- emulgator anionic (EMO SN 6)	19,08

- persulfat de potasiu	2,0
- metabisulfit de potasiu	0,5
- acetat de vinil	365,6
- metacrilat de metil	21,5
- N – metilolacrilamida sol. 56%	23,04

Produsul obtinut are urmatoarele caracteristici:

Dispersia	Pellicula
Aspect – Lichid alb-cu reflex albastru	Aspect – Continua, casanta, alb-galbuie, usor opaca
Substanta uscata – 44.42%	Tg – 50.04 °C
Densitatea – 1.082g/ml	Duritatea Shore – 92
pH – 5	T descompunere maxima - 340°C
Viscozitate cupa Ford – 11.98 sec	Interval T descompunere maxima - 220-380°C
Diametrul mediu al particulelor – 176,4 nm	Descompunerea maxima - 61.4%

Exemplu 3

Obtinerea copolimerului utilizand apa de spalare de la exemplul 2.

Se supune copolimerizarii asemanator exemplului 1 urmatorul amestec:

Reactor de polimerizare :

- apa demineralizata + apa de spalare	307.3
- emulgator anionic (EMO SN 6)	15,2
- persulfat de potasiu	2,0
- metabisulfit de potasiu	0,5
- emulsie insamantare	75,0

Vas de emulsionare :

- apa demineralizata	168.28
- emulgator anionic (EMO SN 6)	19,08
- persulfat de potasiu	2,0

- metabisulfit de potasiu	0,5
- acetat de vinil	365,6
- metacrilat de metil	21,5
- N – metilolacrilamida sol. 56%	23,04

Produsul obtinut are urmatoarele caracteristici:

Dispersia

Aspect – Lichid alb-cu reflex albastru

Substanta uscata – 44.53%

Densitatea – 1.082g/ml

pH – 5

Viscozitate cupa Ford – 11.95 sec

Diametrul mediu al particulelor – 181.7 nm

Película

Aspect – Continua, casanta, alb-galbuie, usor opaca

Tg - 47.86 °C

Duritatea Shore - 90.2

T descompunere maxima - 340°C

Interval T descompunere maxima - 190-400°C

Descomopunerea maxima - 64%

REVENDICARE

Metoda de solutionare a problemei apelor reziduale de la spalarea instalatiei de copolimerizare in emulsie a monomerilor acrilici si vinil-acrilici caracterizata prin aceea ca dupa realizarea unei sarje de polimerizare se spala instalatia cu cantitati de apa deionizata reprezentand 60-100% din apa necesara la faza de pregatire a reactorului de polimerizare, apa de spalare care dupa filtrare contine pana la 3% polimer in emulsie si pana la 1% monomeri nereactionati emulsionati, apa care se recircula la faza de pregatire a reactorului de polimerizare pentru urmatoarea sarja de polimerizare inlocuind astfel apa deionizata proaspata in proportie de 60-100%; metoda care nu schimba parametri tehnologici optimi si influenteaza in mod pozitiv caracteristicile fizico-chimice si termice ale copolimerului realizat; eliminand astfel necesitatea epurarii acestor ape prin metode fizico-chimice si biologice costisitoare.