



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00179**

(22) Data de depozit: **22/03/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/09/2018 BOPI nr. **9/2018**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MARIN LAURENȚIU, ALEEA GIURGENI,
NR.4, BL.F13, SC.5, AP.39, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **POLIETERPOLIOL TIP PETOL 36 3 BR NANOMODIFICAT
CU ALUMINOSILICAT STRATIFICAT TIP BENTONITĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material de tip polieterpoliol nanomodificat, utilizat ca reactant în obținerea polimerilor de tip poliuretan. Materialul conform invenției este constituit, în procente gravimetrice, din 94...98% poliester poliol cu grupări OH secundare, cu masa moleculară 5000 UAM și o lungime a catenei hidrocarbonată de aproximativ 68...70 atomi, și 2...6%

aluminosilicat stratificat natural, de tip bentonită, polieterpoliolul nanomodificat având stabilitate în stocarea pe termen îndelungat, fără alterarea proprietăților sau reacții de degradare.

Revendicări: 1
Figuri: 5



POLIETERPOLIOL TIP PETOL 36 3 BR NANOMODIFICAT CU ALUMINOSILICAT STRATIFICAT TIP BENTONITA

Inventia se refera la un material de tipul polieterpoliol 3 BR cu grupari OH secundare, cu masa moleculara aproximativ 5000 UAM, (fig.1)obtinut prin reactia de esterificare glicerina – propilen oxid, care este modificat la nivel nanomolecular cu un aluminosilicat stratificat tip bentonita fig.2)si care se utilizeaza ca reactant intr-o reactie de poliadiție cu un diizocianat pentru a se obtine un poliuretan nanocompozit.

Bentonita are o structura moleculara stratificata , care permite intercalarea sau construirea intre doua straturi succesive de lanturi de atomi constituenti ai moleculei sale a catenelor hidrocarbonate ce alcatuiesc molecula de polieterpoliol sau a altor macromolecule organice cu obtinerea unui nanocompozit (fig.2)

Patentul **United States Patent 9,475,922, Benicewicz , et al. October 25, 2016** - Nanoparticles with multiple attached *polymer* assemblies and use thereof in *polymer* composites - Ansambluri de nanoparticule cu multiple macrocatene polimerice atasate si utilizarea acestora in recepturi de composite polimerice, In acest patent este prezentata o metoda de obtinere a unui polimer binar functionalizat cu nanoparticule. Astfel intr-un prim mod, polimerizarea porneste de la un nucleu constituit de o nanoparticula de care se ataseaza printr-o legatura covalenta o prima molecula de monomer. De aceasta molecula de monomer se ataseaza in continuare in urma unei reactii de polimerizare propriu zise alte molecule de monomer creandu-se astfel un lant polimeric ancorat de acea nanoparticula.

Intr-un alt mod, de nanoparticula mai sus mentionata se poate atasa un lant polimeric diferit de primul, deja format. Nanoparticulele care constituie nucleul polimerului functionalizat pot avea ramuri multiple de macrocatene plimerice.

United States Patent 9,475,922 se deosebeste esential de inventia Polieterpoliol 3 nanomodificat cu aluminosilicat stratificat de tip bentonita in sensul ca se construiesc lant polimeric pornind de la un nucleu constituit de nanoparticula de modificare

United States Patent 9,493,594, Goffredi , et al November 15, 2016 Cationic polymerization process for the synthesis of nano-structured polymers containing grapheme, Procedeu de polimerizare cationică pentru sinteza polimerilor nano-structurati care conțin grafen, prezinta un procedeu polimerizare cationica ce reprezinta procedeul de sinteza a unor nanostructuri polimerice ce contin grafene si consta in reactia dintre oxidul de grafit – ce contine 5-60 % oxygen legat - dispersat utilizand ultrasunetele intr-un solvent care este si mediul de reactie care contine cel putin un monomer vinilic care contine cel putin o grupare carboxil, un monomer vinil aromatic aflat intr-un raport de masa cu grafitul oxidat si monomerul vinilic situate intr-un interval de 50%-99% si in prezenta unui acid puternic necesar activarii reactiei de polimerizare cationica.



In **United States Patent 9,493,594** se prezinta componentul oxid de grafit. Acesta nu exista ca atare ci trebuie initial obtinut printr-o reactie de oxidare controlata a grafitului conducand la un compus chimic ce contine 15-50 % parti gravimetrice oxigen legat. In **United States Patent 9,493,594** pentru dispersia elementului de nanomodificare – oxidul de grafit – in masa de polimerizare se utilizeaza ultrasunetele.

United states Patent 9,518,171, Diener ,December 13, 2016 Continuous fiber-polyolefin composites and methods of making Matrice compozita poliolefinica armata cu fibre continui.

Describe procedeul de obtinere a unei matrice poliolefinica – polietilena care se ranforceaza cu fibre de carbon cu lungime de cel putin 50 mm (2 inch). Materialul nou obtinut prezinta o rezistenta la impact masurata in concordanta cu ASTM F2231 majorata cu 500kJ/m^2 . Acest patent prezinta metoda de obtinere a materialului compozit poliolefina fibra de carbon prin polimerizarea polietilenei impreuna cu fibra de carbon in acelasi reactor, impreuna cu toate elementele de reactie, solvent, catalizatori, monomeri. Procesul de polimerizare a poliolefinei are loc si se obtine polimerul deja modificat.

United States Patent 9,526,815 Boyes , et al. December 27, 2016 Composite hydrogel-clay particles – Compozit hydrogel/argila prezinta procedeul de realizare a unui polimer modificat cu argila utilizat in scopuri medicate, obtinut prin procedeul de polimerizare radicalica ce are loc intr-o suspensie apoasa de argila, pornind de la un initiator capabil sa genereze radicali liberi si un monomer solubil in apa tip acrilamida care polimerizeaza Reactia de polimerizare are loc in mediu apos, presupune prezenta tuturor reactantilor polioli, izocianat, catalizator de reactie si element de modificare in acelasi vas de reactie, iar polimerul se obtine in urma unei reactii radicalice.

United States Patent 9,540,479 Marx , et al. January 10, 2017 Polyurethane nanocomposites – Nanocompozite poliuretanic Prezinta solutia tehnica de obtinere a unui poliuretan nanocompozit unde elemental de nano modificare il reprezinta particule de silice SiO_2 cu suprafata modificata chimic, capabile de se lege covalent de lantul poliuretanic format. Se utilizeaza un exces de 30% particule de silice. Procedeul consta in modificarea polioliului care urmeaza a fi supus reactiei cu izocianatul cu particule de silice, care initial au fost tratate chimic in vederea modificarii suprafetei lor cu un modificador de suprafata de tip silan. La final se obtine un poliuretan cu un continut de 18 % parti gravimetrice SiO_2 . particulele de silice utilizate au dimensiuni cuprinse intre 10-200 nm.

1. Solutie simpla si usor de aplicat;
2. Nanomodificarea se realizeaza pe un material in stare de agregare lichida ceea ce determina o dispersie foarte buna a componentei de nanomodificare in masa polieterpolioliului 3, acest material fiind ulterior supus unei reactii de poliaditie in vederea obtinerii nanocompozitului poliuretanic in stare solida;



3. Pentru dispersia aluminosilicatlui in masa polioliului nu sunt necesare surse suplimentare de energie (calorica, electrica, microunde, ultrasunete);
4. Stocarea polioliului nanomodificat se poate face pe termen nelimitat fara a i se altera proprietatile sau fara a avea loc alte reactii de degradare a acestuia;

Fata de solutia tehnica prezentata in **United States Patent 9,475,922**, prezinta avantajul ca nanomodificarea initiala a monomerului este mai simpla, se realizeaza in urma unui procedeu fizic iar monomerul astfel nanomodificat nu determina pentru reactia ulterioara de poliaditie a gruparii hidroxil la gruparea izocianat conditii speciale de reactie. Acest lucru este posibil ca urmare a faptului ca lanturile covalente ce alcatuiesc molecula polieterpolioliului 3 sunt mai lungi decat cele ale nanoparticulei de modificare astfel incat orice impiedicare sterica este exclusa.

Fata de aceasta solutie tehnica, prezentata in **United States Patent 9,493,594** care conduce de asemenea la obtinerea unui polimer nanomodificat, solutia tehnica prezentata in cererea de brevet – Polieterpoliol 3 nanomodificat cu aluminosilicat stratificat de tip bentonita are avantajul ca initial se porneste de la doua componente polieterpoliolul si aluminosilicatul stratificat, nemaifiind necesare alte elemente de reactie. Un alt avantaj al cererii de brevet Polieterpoliol 3 nanomodificat cu aluminosilicat stratificat de tip bentonita este acela ca utilizeaza ca agent de modificare un aluminosilicat natural usor de procurat si de prelucrat si nu nanotuburile de carbon care sunt substante pretentioase a caror obtinere este realizata in urma unui proces fizico-chimic complicat si pretentios **de asemenea prezinta avantajul** ca dispersia elementului de nanomodificare, respectiv bentonita in masa polieterpolioliului se efectueaza printr-o agitare obisnuita ca urmare a bunei compatibilitati intre bentonita si polioli..

Fata de aceasta solutie tehnica, prezentata in **United States Patent 9,518,171** inventia Polieterpoliol 3 nanomodificat cu aluminosilicat stratificat de tip bentonita prezinta avantajul ca monomerul modificat – polieterpoliolul 3 – poate fi considerat substanta de sine statatoare, stocabila si utilizata cind se doreste.

Spre deosebire de solutia tehnica prezentata in **United States Patent 9,526,815** care presupune aducerea tuturor componentelor reactiei de polimerizare intr-o suspensie apoasa – ceea ce conduce la obtinerea unor matrice polimerice eterogene, cu grade de ranforsate foarte diferite, solutia tehnica prezentata in inventia Polieterpoliol 3 nanomodificat cu aluminosilicat stratificat de tip bentonita prezinta o serie de avantaje si elemente de noutate. Astfel, modificarea initiala numai a unui element care intra in reactia de polimerizare se poate controla mult mai usor, se poate indeparta surplusul de element de nanomodificare printr-un procedeu fizic relativ simplu si separarea de monomerului nanomodificat pur, fara impuritati, care va fi ulterior supus reactiei de poliaditie. Calitatea buna a polieterpolioliului 3 nanomodificat conduce la obtinerea unui polimer cu un grad de nanomodificare foarte bine determinat cu proprietati fizice superioare, previzibile si masurabile.

Fata de solutia tehnica prezentata in **United States Patent 9,540,479** solutia tehnica prezentata in inventia - Polieterpoliol 3 nanomodificat cu aluminosilicat stratificat de tip bentonita, dispersia elementului de nanomodificare in polioli se face la nivel mic molecular fara



alte procedee fizico-chimice necesare modificarii suprafetei. Deoarece dispersia se va face la nivel molecular iar compozitia argilei este unitara, plaja de dimensiuni a particulelor de element de nanomodificare este mult mai redusa 12-20nm ceea ce conduce la obtinerea unui nanocompozit mult mai omogen

Solutia tehnica prezentata Polietterpoliol 3 nanomodificat cu aluminosilicat stratificat de tip bentonita prezinta o serie de deosebiri esentiale si anume: pentru modificare nu utilizeaza silice ci un aluminosilicat.. O alta deosebire consta in faptul ca procentul de element de nanomodificare din solutia tehnica prezentata in cererea de brevet Polietterpoliol 3 nanomodificat cu aluminosilicat stratificat de tip bentonita este de 5 % parti gravimetrice raportata la masa polietterpoliolului cea ce inseamna max 3,8 % din masa poliuretanului si nu 30 % cat este continutul de silice din solutia tehnica prezentata in **United States Patent 9,540,479**.

Inventia consta intr-un polietterpoliol 3 cu grupari OH secundare cu masa moleculara 5000 UAM in care s-a dispersat la nivel molecular un aluminosilicat stratificat (Philosilicat) .

Dispersia silicatului stratificat in polietter s-a efectuat astfel incat sa nu apara reziduu solid. Cantitatea maxima de silicat stratificat acceptata de polietterpoliol a fost de 5% parti gravimetrice. Peste acest procent polioliul nu mai poate dispersa silicat si apare reziduu solid la dizolvare.

Silicatul utilizat in realizarea inventiei a fost bentonita naturala.

Elementul util din compozitia bentonitei naturale este montmorillonitul. Alegerea acestui aluminosilicat s-a bazat pe urmatoarele caracteristici ale acestuia :

- 1.structura spatial lamelara stratificata a cristalelor de aluminosilicat;
- 2.existenta gruparilor -OH (hidroxil) ce contin hidrogen activ;

Polietterpoliolul 3 BR se poate utiliza in continuare la obtinerea polimerilor de tipul poliuretanilor, prin utilizarea acestuia intr-o reactie ulterioara de poliaditie cu un diizocianat. Deoarece catena polioliului este alcatuita din aproximativ 65-70 de atomi pe fiecare din cele trei ramuri iar lungimea lantului de atomi ce alcatuiesc molecula de bentonita este de numai 35-40 de atomi, polietterul polioli 3 BR nanomodificat participa la reactia de poliaditie cu izocianatul fara nici o impiedicare sterica. Structurile chimice neramificare ale celor doua componente respectiv polietter polioliul 3 si aluminosilicatul stratificat permit intrepatrunderea reciproca a lanturilor moleculare astfel incat sa se realizeze nanomodificarea (fig.3).

Modul de lucru la obtinere a polietterpoliolului 3 nanomodificat a fost urmatorul: Intre straturile succesive ale moleculei de montmorillonit se introduc lanturi hidrocarbonate cu terminatii hidroxilice (ramuri ale moleculei de polioli). Ulterior acestea se reticuleaza cu un diizocianat adecvat. Pentru obtinerea polietterpoliolului nanomodificat s-a utilizat polietterpoliol tip PETOL 36 3 BR. Acesta are o reactivitate moderata. S-a optat pentru acest tip de polioli deoarece are masa moleculara ridicata – 5000 UAM – ceea ce inseamna ca are o catena hidrocarbonata lunga de aprox 68-70 de atomi. Acest atribut il face potrivit pentru o reactie ulterioara de poliaditie cu un diizocianat si realizarea unui nanocompozit poliuretanic prezentat schematic in fig. 4, ca urmare a faptului ca o catena lunga este neimpiedicata steric de elementul de nanomodificare fig. 3.

Bentonita a fost micronizata intr-un mojar pana la stadiul de pulbere. Cu acesta bentonita pulverizata s-a realizat un preamestec 1/1 in parti gravimetrice cu polioli PETOL 36 3 BR. Acest preamestec a fost lasat in repaus timp de 48 de ore. Dupa 48 de ore s-a constatat o usoara



depunere a bentonitei cu formare a doua straturi. S-a constatat deasemenea ca umectarea bentonitei cu polioliol a fost foarte buna dupa.

Din acest preamestec dupa o prealabila omogenizare s-au luat cantitatile necesare pentru obtinerea unor noi amestecuri 2%, 4%, 6%, 10% parti gravimetrice bentonita/PETOL 36 3 BR asa cum se prezinta in tabelul 1.

Tabel 1.

Amestec 50 % PETOL 36 3 BR/ BENTONITA, g,	PETOL 36 3 BR	OBS.
4	96	Solutie suspensie stabila care prezinta dupa 24 de ore o depunere solida
8	92	Solutie suspensie stabila care prezinta dupa 48 de ore o depunere solida.
12	88	Solutie suspensie stabila care prezinta dupa 48 de ore o depunere solida.
20	80	Solutie suspensie stabila care prezinta dupa 48 de ore o depunere solida.

Amestecurile bentonita (50%) polioliol PETOL 36 3 BR in proportiile bine stabilite prin calcule s-au obtinut in vase din sticla prin amestecare energica 200 rot/min. timp de 6 ore si incalzire la 60° C. Initial s-a constatat ca s-au obtinut suspensii mate, de culoare alba. Amestecurile astfel obtinute au fost lasate in repaus timp de 48 de ore. Dupa acest timp s-a constatat ca in toate vasele in care s-au efectuat amestecurile s-au produs depuneri de material solid.

Dupa 48 de ore de la obtinerea amestecurilor s-a procedat la separarea prin decantare a acestora si la cantarirea reziduului solid, dupa o prealabila spalare cu toluene filtrare si uscare a acestuia. Aceste operatiuni sunt absolute necesare pentru indepartarea urmelor de polioliol.

Dupa indepartarea reziduului solid amestecurile lichide au fost lasate inca 48 de ore pentru a se observa stabilitatea acestora. Dupa 48 de ore s-a constatat ca nu s-au mai produs depuneri de material solid, iar amestecurile ramase dupa indepartarea fractiei solide sunt stabile. Se constata ca pana la un continut de aprox 6 % bentonita reziduul solid indepartat este relativ constant – de 40% - raportat la cantitatea initiala, ceea ce inseamna ca restul cantitatii de aluminosilicat a fost inglobat de polieterpolioliol dupa cum se observa in tabelul nr.2

Tabel nr.2

Amestec bentonita / polioliol – proportie gravimetrica	Reziduu, g,	% din cantit. initiala de solid
---	-------------	---------------------------------



2/98	0.800	40
4/96	1.584	39.6
6/94	2.472	41.2
10/90	5.600	56.0

S-a constatat ca la toate amestecurile polioli/aluminosilicat ramase dupa indepartarea rezidului solid este prezent efectului optic Tyndall, ceea ce conduce la concluzia ca s-au obtinut coloizi stabili POLIOL / aluminosilicat fig.4. De asemenea s-a mai tras concluzia ca polioliul PETOL 36 3 BR cu masa moleculara 5000 UAM poate realiza coloizi stabili cu un continut de 6-7 % fractie solida. S-a constatat de asemenea cresterea semnificativa a vascozitatii polieterului modificat, crestere direct proportionala cu continutul de aluminosilicat.

Pentru amestecul PETOL 36 3 BR / bentonita 80 / 20 se constata ca reziduul solid este in cantitate mai mare de 39-41%. Acest lucru se explica prin faptul ca si o parte din silicatul stratificat component al bentonitei se depune in reziduu solid, polioliul PETOL 36 3 BR neputand ingloba o cantitate mai mare de silicat stratificat, asa cum se poate observa si in fig.5

Din aceste date rezulta ca polioliul PETOL 36 3 BR. poate ingloba intramolecular pana la 6 % proportii gravimetrice aluminosilicat stratificat tip montmorillonit. Polioliul astfel modificat s-a utilizat ulterior pentru obtinerea poliuretanului nanocompozit reticulat.



REVENDICARI

1. POLIETERPOLIOL TIP PETOL 36 3 BR NANOMODIFICAT IN PROPORTIE GRAVIMETRICA DE MAX 6% CU ALUMINOSILICAT STRATIFICAT TIP BENTONITA caracterizat prin aceea ca este constituit dintr-un polieter poliol 3 94-98% nanomodificat cu bentonita in proportie gravimetrica de 2- 6 % parti gravimetrice raportat la masa polieterului.



FIGURI

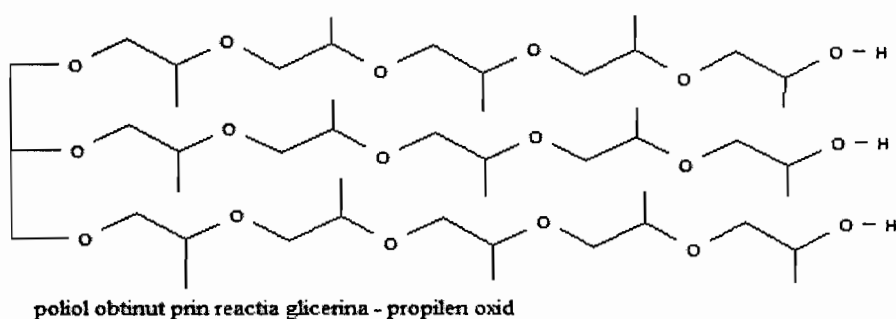


Fig. 1 Polieterpoliol 3 cu grupari OH secundare obtinut prin reactia glicerina – propilen oxid

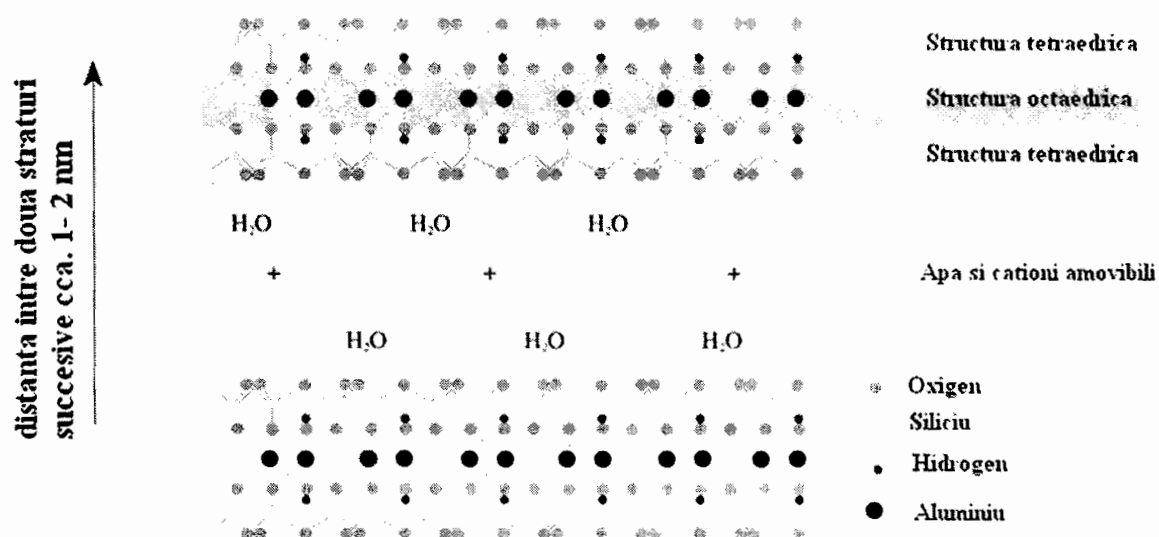
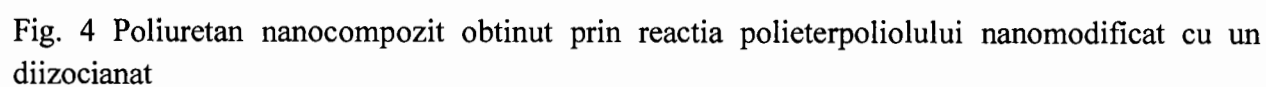
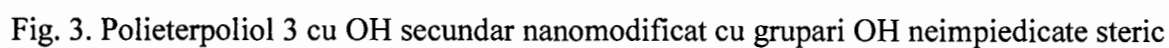


Fig.2. Structura molecular stratificata a aluminosilicatului tip bentonita



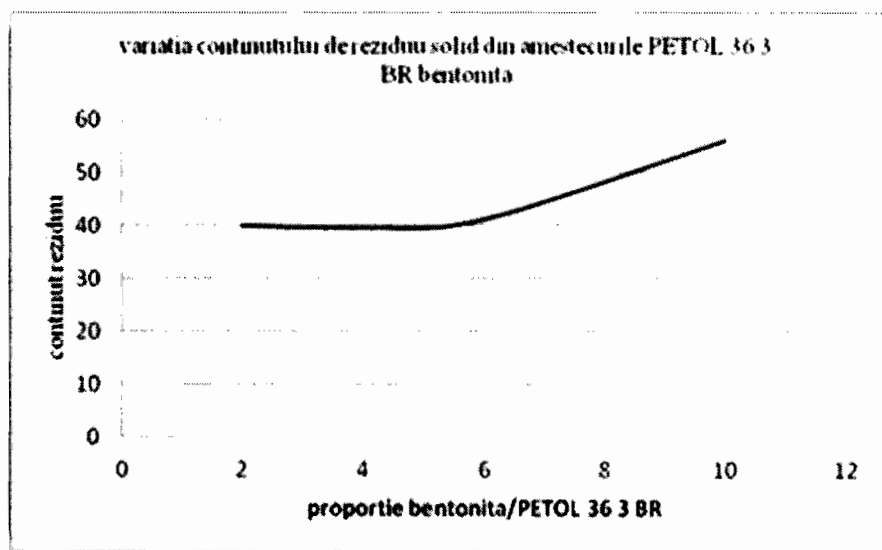


Fig.5 Variația de rezidu solid aluminosilicat /polieterpoliol tip PETOL 3 BR