



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00241

(22) Data de depozit: 17.03.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.09.2011 BOPI nr. 9/2011

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

(72) Inventatori:  
• IANCU LORENA,  
BD. ALEXANDRU OBREGIA NR.17, BL.M5,  
SC.A, ET.6, AP.54, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• SPURCACIU BOGDAN NOROCEL,  
ALEEA ARINIȘ NR.2A, BL.A39C, SC.4,  
AP.59, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• GHIOCA PAUL -NICULAE,  
ȘOS. MIHAI BRAVU NR 297 BL. 15A SC. B  
AP. 77 SEC. 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• STEPAN EMIL, B-DUL TIMIȘOARA NR.49,  
BL.C6, SC.A, ET.3, AP.12, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• VELEA SANDA, STR. ZAMBILELOR  
NR. 6, BL. 60, ET. 2, AP. 5, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• VULUGA ZINA,  
ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D34,  
SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6, BUCUREȘTI,  
B, RO

(54) PROCEDU DE OBTINERE A BLOC-COPOLIMERILOR  
STIREN-BUTADIENICI GREFAȚI CU ANHIDRIDĂ MALEICĂ

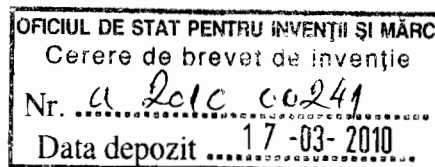
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor bloc-copolimeri stiren butadienici grefați cu anhidridă maleică, utilizați ca modificatori ai polimerilor cristalini. Procedul conform invenției constă din aceea că reacția de maleinizare are loc în soluție utilizând, ca mediu de reacție, un solvent ecologic constituit dintr-un amestec de esteri metilici ai acizilor grași cu 10% acetat de butil,

reacția având loc la o temperatură de 75°C, timp de 6 h, la un raport anhidridă maleică/bloc-copolimer stiren butadienic de 0,075...0,109 și la un raport 2, 2'-azo-bis-izobutironitril/bloc-copolimer stiren butadienic de 0,010...0,027.

Revendicări: 2





## DESCRIEREA INVENȚIEI

### **PROCEDEU DE OBTINERE A BLOC-COPOLIMERILOR STIREN-BUTADIENICI GREFĂȚI CU ANHIDRIDĂ MALEICĂ**

Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a bloc-copolimerilor stiren-butadienici SBS grefați cu anhidridă maleică, utilizând ca mediu de reacție un solvent ecologic.

Bloc-copolimerii stiren-butadienici au caracter de elastomeri termoplastici și prezintă la temperatura ambiantă o comportare de cauciuc vulcanizat datorită reticulării fizice asigurate de structura secvențială a blocurilor componente. Reticularea fizică este consecința segregării blocurilor polistirenice terminale sub formă de domenii dispersate în faza continuă polidienică, ca urmare a incompatibilității termodinamice dintre polistiren și polibutadienă. Domeniile includ un mare număr de blocuri polistirenice și formează nodurile rețelei de vulcanizare fizică, asigurând valori ridicate ale proprietăților mecanice. Termoplasticitatea acestor elastomeri se manifestă la temperaturi superioare temperaturii de tranziție vitroasă ( $T_g$ ) a blocurilor polistirenice (cca.  $100^\circ\text{C}$ ), iar la răcire își recapătă caracterul de cauciuc vulcanizat. Datorită acestor proprietăți, bloc-copolimerii stiren-butadienici sunt utilizați în modificarea prin aliere în topitură a polimerilor cristalini (polietilena de înaltă densitate, polipropilena izotactică) pentru îmbunătățirea semnificativă a rezistenței la șoc. Apare însă dezavantajul scăderii valorilor rezistenței la tracțiune și al durității compoundurilor, fenomen corectat prin introducerea în compounduri a unor umpluturi minerale (silicați, argile) fin divizate. Obținerea de compozite care să prezinte în același timp valori ridicate ale rezistenței la șoc, ale rezistenței la tracțiune și ale durității se realizează în cazul dispersării umpluturilor minerale la dimensiuni nanometrice, rezultând materiale nanocompozite. Dispersarea umpluturii la acest nivel necesită utilizarea unor materiale compatibilizatoare, care, pe de o parte, să împiedice aglomerarea umpluturii, iar pe de altă parte, să asigure aderența între fazele materialului compozit. Introducerea de grupe polare în catena polibutadienică (care constituie faza continuă și care vine în contact direct cu componenții compoundului) a bloc-copolimerilor stiren-butadienici face ca aceștia să joace în același timp dublul rol în obținerea nanocompozitelor: de modifier de șoc și de compatibilizator al umpluturii minerale. Introducerea de grupe maleice în catena polibutadienică a bloc-copolimerilor stiren-butadienici rezolvă acest deziderat. Bloc-copolimerii stiren-butadienici grefați cu anhidridă maleică sunt unii dintre cei mai utilizați modificatori-compatibilizatori menționați în literatura de specialitate.

Procedeul de maleinizare al diverșilor elastomeri (cauciuc natural, poliizoprenic, polibutadienic, nitrilic, stiren-butadienic, bloc-copolimeri stiren-butadienici, bloc-copolimeri stiren-izoprenici) și plastomeri este frecvent aplicat și polimerii maleinizați sunt fabricați la scară industrială. Se cunosc numeroase modalități pentru maleinizarea polimerilor utilizând în principal trei procedee: grefarea mecano-chimică în topitură, grefarea în soluție în condiții normale de presiune, și grefarea în soluție sub presiune. În majoritatea procedeeelor, grefarea anhidridei maleice se realizează prin mecanism radicalic, care impune utilizarea unui peroxid organic. Grefarea prin mecanism radicalic a anhidridei maleice se realizează prin atacul radicalilor liberi, rezultați prin descompunerea inițiatorilor organici, la catena polimeră fie prin înlocuirea unui atom de hidrogen alilic, fie prin adățiia la o dublă legatură, în funcție de natura chimică a inițiatorului, cu formarea unui nou radical polimeric care reacționează cu anhidrida maleică. Reacția de grefare prin mecanism radicalic prezintă dezavantajul apariției unor reacții secundare: de scindare a catenei polimere, de ramificare și de reticulare a polimerului, reacții mai pronunțate în cazul mecanismului alilic. Aceste reacții secundare au o pondere mai mare la grefarea mecano-chimică datorită ruperii catenelor polimerilor, produsă suplimentar de forțele de forfecare mari care apar în timpul compundării pe extruder (USP: 4578429). Și în cazul grefării polimerilor cu anhidridă maleică în soluție (USP: 3887527), procedeul prezintă dezavantajul apariției reacțiilor secundare de transfer la solvent, de ramificare și de reticulare, reacții care conduc parțial la gelifierea polimerului, datorită temperaturii ridicate la care are loc reacția, având ca rezultat diminuarea proprietăților mecanice și înrăutățind prelucrabilitatea acestuia. Natura solventului are un rol deosebit de important în minimalizarea sau eliminarea acestor reacții secundare.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția de față este inhibarea unor reacții secundare nedorite în procesul de obținere a bloc-copolimerilor stiren-butadienici grefați cu anhidridă maleică, prin utilizarea unor solvenți ecologici.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că, reacția de maleinizare are loc în soluție, utilizând ca mediu de reacție un solvent ecologic, constituit din 0.04 – 1.2 % în greutate caprilat de metil, 0 - 0.06 % în greutate caprinat de metil, 0 - 0.20 % în greutate laurat de metil, 1.01 – 1.47 % în greutate miristat de metil, 23.99 - 44.94 % în greutate palmitat de metil, 0.18- 2.85 % în greutate palmitoleat de metil, 4.02 - 11.71 % în greutate stearat de metil, 37.89 - 43.21 % în greutate oleat de metil, 9.13 - 13.13 % în greutate linoleat de metil, 0.35 - 0.53 % în greutate linolenat de metil, 0 - 0.11 % în greutate arahidat de metil, 0 - 0.06 % în greutate behenat de metil, 0.7 - 1.3 % acizi grași, 0.5 - 0.6 % monogliceride, 0.2 - 0.3 % digliceride, 0.2 - 0.4 % trigliceride, 0.05 - 0.11 % metanol,

0,04 - 0,08 % glicerină. 0,02 - 0,06 % apă, solventul ecologic fiind utilizat în amestec cu acetat de butil în proporție de 9:1, în greutate, care elimină apariția reacțiilor secundare de scindare a catenei polimerice, de ramificare și de reticulare a polimerului, la temperatura de 75°C, timp de 6 ore, la un raport anhidridă maleică / bloc-copolimer stiren butadienic cuprins în intervalul 0,075 - 0,109 și la un raport 2,2'-azo-bis-izobutironitril / bloc-copolimer stiren-butadienic cuprins în intervalul 0,010 - 0,027.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

Utilizează un solvent ecologic, obținut din resurse naturale regenerabile, de tipul materiilor grase, având o mare capacitate de solventare a polimerilor, punct de fierbere ridicat, respectiv presiune de vapori foarte scăzută (nu poluează atmosfera), are un punct de inflamabilitate >140°C, este netoxic, necoroziv, și complet biodegradabil (nu poluează apele, nici solul).

Se dau în continuare 6 exemple de realizare a invenției:

**Exemplul 1.** Într-un reactor cu trei găuri, echipat cu agitator și termometru, având capacitatea de 1,5 l, imersat într-o baie ultrasonică termostatăă, se introduce 100 g de bloc-copolimer stiren-butadienic stelat cu un conținut de 40,1 % polistiren și 49,8 % grupe vinilice ale blocului polibutadienic dizolvat în 900 ml solvent ecologic, 10,9 g anhidridă maleică dizolvată în 100 ml acetat de butil și 7,5 g AIBN. Reacția are loc sub agitare, termostatăă la temperatura de 75°C timp de 6 ore. Amestecul de reacție este stabilizat cu 2 g de 2,4 di-tert-butil-6 metil-fenol și precipitat cu etanol. Polimerul se redizolvă în solventul ecologic și se precipită cu etanol, procedura repetându-se de trei ori pentru îndepărtarea anhidridei maleice nereacționate. În final polimerul se usucă în etuva de vid la temperatura de 50°C.

Masa moleculară, determinată prin permeație prin gel (GPC), a bloc-copolimerului stiren-butadienic maleinizat nu prezintă o modificare semnificativă în comparație cu elastomerul de referință ( $M_{W \text{ polimer maleinizat}} = 155800 \text{ g/mol}$ ,  $M_{W \text{ polimer initial}} = 151200 \text{ g/mol}$ ), atestând faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la solvent sau de scindare a catenelor polimere.

Bloc-copolimerul stiren-butadienic maleinizat analizat prin spectrometrie IR cu transformata Fourier (FTIR) are un grad de grefare de 1,6 %.

**Tabelul 1.** Compoziția chimică a solventului ecologic pe bază de esteri metilici ai acizilor grași

Nr.	Componenti, % greut.	Ex. 1 palm	Ex. 2 porc	Ex. 3 seu	Ex. 4 palm	Ex. 5 porc	Ex. 6 seu
1.	Caprilat de metil (C8:0)	0,06	1,20	0,04	0,06	1,20	0,04

2.	Caprinat de metil (C10:0)	0,06	0	0,02	0,06	0	0,02
3.	Laurat de metil (C12:0)	0,20	0	0,19	0,20	0	0,19
4.	Miristat de metil (C14:0)	1,09	1,47	1,01	1,09	1,47	1,01
5.	Palmitat de metil (C16:0)	44,94	23,99	43,74	44,94	23,99	43,74
6.	Palmitoleat de metil (C16:1)	0,18	2,85	0,3	0,18	2,85	0,3
7.	Stearat de metil (C18:0)	4,02	11,71	4,18	4,02	11,71	4,18
8.	Oleat de metil (C18:1)	37,89	43,21	38,01	37,89	43,21	38,01
9.	Linoleat de metil (C18:2)	9,13	13,13	9,38	9,13	13,13	9,38
10.	Linolenat de metil (C18:3)	0,39	0,35	0,53	0,39	0,35	0,53
11.	Arahidat de metil (C20:0)	0	0	0,11	0	0	0,11
12.	Behenat de metil (C22:0)	0	0	0,06	0	0	0,06
13.	Acizi grași	0,7	0,8	1,3	0,7	0,8	1,3
14.	Monogliceride ale acizilor grași	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
15.	Digliceride ale acizilor grași	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
16.	Trigliceride ale acizilor grași	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2
17.	Metanol	0,05	0,11	0,09	0,05	0,11	0,09
18.	Glicerină	0,04	0,06	0,08	0,04	0,06	0,08
19.	Apă	0,05	0,02	0,06	0,05	0,02	0,06

**Exemplul 2.** Se procedează ca în exemplul 1 cu următoarele cantități de reactanți: 100 g de bloc-copolimer stiren-butadienic stelat cu un conținut de 40,1 % polistiren și 49,8 % grupe vinilice ale blocului polibutadienic dizolvat în 900 ml solvent ecologic, 6,8 g anhidridă maleică dizolvată în 100 ml acetat de butil și 4,8 g AIBN. Reacția are loc sub agitare, termostată la temperatura de 75°C timp de 6 ore. Amestecul de reacție este stabilizat cu 2 g de 2,4 di-terț-butil-6 metil-fenol și precipitat cu etanol. Polimerul se redizolvă în solventul ecologic și se precipită cu etanol, procedura repetându-se de trei ori pentru îndepărtarea anhidridei maleice nereacționate. În final polimerul se usucă în etuva de vid la temperatura de 50°C.

Masa moleculară, determinată prin permeație prin gel (GPC), a bloc-copolimerului stiren-butadienic maleinizat nu prezintă o modificare semnificativă în comparație cu elastomerul de referință

( $M_{W \text{ polimer maleinizat}} = 154800 \text{ g/mol}$ ,  $M_{W \text{ polimer inițial}} = 151200 \text{ g/mol}$ ), atestând faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la solvent sau de scindare a catenelor polimerice.

Bloc-copolimerul stiren-butadienic maleinizat analizat prin spectrometrie FTIR are un grad de grefare de 1,1 %.

**Exemplul 3.** Se procedează ca în exemplul 1 cu următoarele cantități de reactanți: 100 g de bloc-copolimer stiren-butadienic stelat cu un conținut de 40,1 % polistiren și 49,8 % grupe vinilice ale blocului polibutadienic dizolvat în 900 ml solvent ecologic, 2,7 g anhidridă maleică dizolvată în 100 ml acetat de butil și 1 g AIBN. Reacția are loc sub agitare, termostată la temperatura de 75°C timp de 6 ore. Amestecul de reacție este stabilizat cu 2 g de 2,4 di-terț-butil-6 metil-fenol și precipitat cu etanol. Polimerul se redizolvă în solventul ecologic și se precipită cu etanol, procedura repetându-se de trei ori pentru îndepărtarea anhidridei maleice nereacționate. În final polimerul se usucă în etuva de vid la temperatura de 50°C.

Masa moleculară, determinată prin permeație prin gel (GPC), a bloc-copolimerului stiren-butadienic maleinizat nu prezintă o modificare semnificativă în comparație cu elastomerul de referință ( $M_{W \text{ polimer maleinizat}} = 153600 \text{ g/mol}$ ,  $M_{W \text{ polimer inițial}} = 151200 \text{ g/mol}$ ), atestând faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la solvent sau de scindare a catenelor polimerice.

Bloc-copolimerul stiren-butadienic maleinizat analizat prin spectrometrie FTIR are un grad de grefare de 0,5 %.

**Exemplul 4.** Se procedeză ca în exemplul 1 cu următoarele cantități de reactanți: 100 g de bloc-copolimer stiren-butadienic liniar cu un conținut de 29,8 % polistiren și 35 % grupe vinilice ale blocului polibutadienic dizolvat în 900 ml solvent ecologic, 10,9 g anhidridă maleică dizolvată în 100 ml acetat de butil și 7,5 g AIBN. Reacția are loc sub agitare, termostată la temperatura de 75°C timp de 6 ore. Amestecul de reacție este stabilizat cu 2 g de 2,4 di-terț-butil-6 metil-fenol și precipitat cu etanol. Polimerul se redizolvă în solventul ecologic și se precipită cu etanol, procedura repetându-se de trei ori pentru îndepărtarea anhidridei maleice nereacționate. În final polimerul se usucă în etuva de vid la temperatura de 50°C.

Masa moleculară, determinată prin permeație prin gel (GPC), a bloc-copolimerului stiren-butadienic maleinizat nu prezintă o modificare semnificativă în comparație cu elastomerul de referință ( $M_{W \text{ polimer maleinizat}} = 151000 \text{ g/mol}$ ,  $M_{W \text{ polimer inițial}} = 148200 \text{ g/mol}$ ), atestând faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la solvent sau de scindare a catenelor polimerice.

Bloc-copolimerul stiren-butadienic maleinizat analizat prin spectrometrie FTIR are un grad de grefare de 1,5 %.

**Exemplul 5.** Se procedează ca în exemplul 1 cu următoarele cantități de reactanți: 100 g de bloc-copolimer stiren-butadienic liniar cu un conținut de 29,8 % polistiren și 35 % grupe vinilice ale blocului polibutadienic dizolvat în 900 ml solvent ecologic, 6,8 g anhidridă maleică dizolvată în 100 ml acetat de butil și 4,8 g AIBN. Reacția are loc sub agitare, termostată la temperatura de 75° C timp de 6 ore. Amestecul de reacție este stabilizat cu 2 g de 2,4 di-terț-butil-6 metil-fenol și precipitat cu etanol. Polimerul se redizolvă în solventul ecologic și se precipită cu etanol, procedura repetându-se de trei ori pentru îndepărtarea anhidridei maleice nereacționate. În final polimerul se usucă în etuva de vid la temperatura de 50 °C.

Masa moleculară, determinată prin permeație prin gel (GPC), a bloc-copolimerului stiren-butadienic maleinizat nu prezintă o modificare semnificativă în comparație cu elastomerul de referință ( $M_{W \text{ polimer maleinizat}} = 150100 \text{ g/mol}$ ,  $M_{W \text{ polimer inițial}} = 148200 \text{ g/mol}$ ), atestând faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la solvent sau de scindare a catenelor polimere.

Bloc-copolimerul stiren-butadienic maleinizat analizat prin spectrometrie FTIR are un grad de grefare de 0,9 %.

**Exemplul 6.** Se procedează ca în exemplul 1 cu următoarele cantități de reactanți: 100 g de bloc-copolimer stiren-butadienic liniar cu un conținut de 29,8 % polistiren și 35 % grupe vinilice ale blocului polibutadienic dizolvat în 900 ml solvent ecologic, 2,7 g anhidridă maleică dizolvată în 100 ml acetat de butil și 1 g AIBN. Reacția are loc sub agitare, termostată la temperatura de 75° C timp de 6 ore. Amestecul de reacție este stabilizat cu 2 g de 2,4 di-terț-butil-6 metil-fenol și precipitat cu etanol. Polimerul se redizolvă în solventul ecologic și se precipită cu etanol, procedura repetându-se de trei ori pentru îndepărtarea anhidridei maleice nereacționate. În final polimerul se usucă în etuva de vid la temperatura de 50 °C.

Masa moleculară, determinată prin permeație prin gel (GPC), a bloc-copolimerului stiren-butadienic maleinizat nu prezintă o modificare semnificativă în comparație cu elastomerul de referință ( $M_{W \text{ polimer maleinizat}} = 149000 \text{ g/mol}$ ,  $M_{W \text{ polimer inițial}} = 148200 \text{ g/mol}$ ), atestând faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la solvent sau de scindare a catenelor polimere.

Bloc-copolimerul stiren-butadienic maleinizat analizat prin spectrometrie FTIR are un grad de grefare de 0,5 %.

## REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a bloc-copolimerilor stiren-butadienici grefați cu anhidridă maleică **caracterizat prin aceea că**, reacția de maleinizare are loc în soluție, utilizând ca mediu de reacție un solvent ecologic, în amestec cu acetat de butil în proporție de 9:1, în greutate, care elimină apariția reacțiilor secundare de scindare a catenei polimerice, de ramificare și de reticulare a polimerului, la temperatura de 75°C, timp de 6 ore, la un raport anhidridă maleică / bloc-copolimer stiren butadienic cuprins în intervalul 0,075-0,109 și la un raport 2,2'-azo-bis-izobutironitril / bloc-copolimer stiren-butadienic cuprins în intervalul 0,010-0,027.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, solvent ecologic este constituit din 0,04 – 1,2 % în greutate caprilat de metil, 0 - 0,06 % în greutate caprinat de metil, 0 - 0,20 % în greutate laurat de metil, 1,01 – 1,47 % în greutate miristat de metil, 23,99-44,94 % în greutate palmitat de metil, 0,18-2,85 % în greutate palmitoleat de metil, 4,02-11,71 % în greutate stearat de metil, 37,89-43,21 % în greutate oleat de metil, 9,13-13,13 % în greutate linoleat de metil, 0,35-0,53 % în greutate linolenat de metil, 0-0,11 % în greutate arahidat de metil, 0-0,06 % în greutate behenat de metil, 0,7-1,3 % acizi grași, 0,5-0,6 % monogliceride, 0,2-0,3 % digliceride, 0,2-0,4 % trigliceride, 0,05-0,11 % metanol, 0,04-0,08 % glicerină, 0,02-0,06 % apă.