



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00241**

(22) Data de depozit: **17.03.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2014** BOPI nr. **6/2014**

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

(73) Titular:
• **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.M 5,
SC.A, ET.6, AP.54, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SPURCĂCIU BOGDAN NOROCEL,
ALEEA ARINIȘ NR.2 A, BL.A 39 C, SC.4,
AP.59, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GHIOCA PAUL-NICULAE,
ȘOS. MIHAI BRAVU NR.297, BL.15 A, SC.B,
AP.77, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STEPAN EMIL, BD.TIMIȘOARA NR.49,
BL.CC6, 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.D 34,
SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 54317; RO 121859 B1

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A BLOC-COPOLIMERILOR
STIREN-BUTADIENICI GREFAȚI CU ANHIDRIDĂ MALEICĂ**



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

5 Bloc-copolimerii stiren-butadienici au caracter de elastomeri termoplastici și prezintă,
la temperatura ambiantă, o comportare de cauciuc vulcanizat, datorită reticulării fizice asigu-
rata de structura secvențială a blocurilor componente. Reticularea fizică este consecința
7 segregării blocurilor polistirenice, terminale, sub formă de domenii dispersate în faza
continuă polidienică, ca urmare a incompatibilității termodinamice dintre polistiren și polibuta-
9 dienă. Domeniile includ un mare număr de blocuri polistirenice și formează nodurile rețelei
de vulcanizare fizică, asigurând valori ridicate ale proprietăților mecanice. Termoplasticitatea
11 acestor elastomeri se manifestă la temperaturi superioare temperaturii de tranziție vitroasă
(T_g) a blocurilor polistirenice (circa 100°C), iar la răcire, își recapătă caracterul de cauciuc
13 vulcanizat. Datorită acestor proprietăți, bloc-copolimerii stiren-butadienici sunt utilizați în
modificarea, prin aliere în topitură, a polimerilor cristalini (polietilena de înaltă densitate, poli-
15 propilena izotactică), pentru îmbunătățirea semnificativă a rezistenței la șoc. Apare însă dez-
avantajul scăderii valorilor rezistenței la tracțiune și al durității compoundurilor, fenomen
17 corectat prin introducerea în compounduri a unor umpluturi minerale (silicați, argile), fin divi-
zate. Obținerea de compozite, care să prezinte în același timp valori ridicate ale rezistenței
19 la șoc, ale rezistenței la tracțiune și ale durității, se realizează în cazul dispersării umpluturilor
minerale la dimensiuni nanometrice, rezultând materiale nanocompozite. Dispersarea
21 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
23 fazele materialului compozit. Introducerea de grupe polare în catena polibutadienică (care
constituie faza continuă și care vine în contact direct cu componentii compoundului) a
25 bloc-copolimerilor stiren-butadienici face ca aceștia să joace, în același timp, dublul rol în
obținerea nanocompozitelor: de modificador de șoc și de compatibilizator al umpluturii
27 minerale. Introducerea de grupe maleice în catena polibutadienică a bloc-copolimerilor
stiren-butadienici rezolvă acest deziderat. Bloc-copolimerii stiren-butadienici grefați cu
29 anhidridă maleică sunt unii dintre cei mai utilizați modificatori-compatibilizatori, menționați
în literatura de specialitate.

31 Procedeu de maleinizare al diverșilor elastomeri (cauciuc natural, poliizoprenic, poli-
butadienic, nitrilic, stiren-butadienic, bloc-copolimeri stiren-butadienici, bloc-copolimeri
33 stiren-izoprenici) și plastomeri este frecvent aplicat, și polimerii maleinizați sunt fabricați la
scară industrială. Se cunosc numeroase modalități pentru maleinizarea polimerilor, utilizând,
35 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 procedeelelor, grefarea
37 anhidridei maleice se realizează prin mecanism radicalic, care impune utilizarea unui peroxid
organic. Grefarea prin mecanism radicalic, a anhidridei maleice, se realizează prin atacul
39 radicalilor liberi, rezultați prin descompunerea inițiatorilor organici, la catena polimeră, fie prin
înlocuirea unui atom de hidrogen alilic, fie prin adiția la o dublă legătură, în funcție de natura
41 chimică a inițiatorului, cu formarea unui nou radical polimeric care reacționează cu anhidrida
maleică. Reacția de grefare prin mecanism radicalic prezintă dezavantajul apariției unor
43 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
45 mai mare la grefarea mecano-chimică, datorită ruperii catenelor polimerilor, produsă
suplimentar de forțele de forfecare mari, care apar în timpul compundării pe extruder
47 (US 4578429). Și în cazul grefării polimerilor cu anhidridă maleică în soluție (US 3887527),
procedeu prezintă dezavantajul apariției reacțiilor secundare de transfer la solvent, de

RO 12665 B1

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.

De asemenea, din brevetul **RO 54317**, cu titlul "Copolimer grefat și procedeu de obținere a lui", se cunoaște un procedeu de obținere a unui copolimer grefat cu anhidridă maleică, în care anhidrida maleică și inițiatorii, constituiți din peroxid de benzoil sau azoizobutironitril, se dizolvă direct în oligomeri.

Din brevetul **RO 121859 B1**, cu titlul "Solvent ecologic și procedeu de obținere a acestuia", se cunoaște un solvent ecologic, având, drept componente majoritare, esterii alchilici ai acizilor grași, și un procedeu de obținere a acestuia, prin transformarea chimică a uleiurilor vegetale. Solventul conform invenției se utilizează ca înlocuitor al solventilor clasici de proveniență petrochimică: toluen, xilen, acetat de butil etc. Procedeu de obținere a acestui solvent constă în tratarea uleiurilor vegetale, cu un alcool inferior în exces, la temperaturi de 20...100°C, în prezența unui catalizator, și în separarea glicerinei brute, de solventul brut. Acest procedeu nu necesită operații laborioase de purificare și este astfel condus, încât impuritățile nedorite să fie transformate în componente care măresc capacitatea de solvatare a produsului.

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 solventi ecologici.

Soluția propusă în invenție constă într-un procedeu care 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% digliceridic, 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 h, 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 solvatare a polimerilor, punct de fierbere ridicat, respectiv, presiune de vapori foarte scăzută (nu poluează atmosfera), are un punct de inflamabilitate >140°C, este netoxic, necorosiv 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 termostată, se introduc 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,

RO 12665 B1

1 termostată la temperatura de 75° C, timp de 6 h. 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
3 ecologic și se precipită cu etanol, procedura repetându-se de trei ori, pentru îndepărtarea
5 anhidridei maleice nereacționate. În final, polimerul se usucă în etuva de vid, la temperatura
de 50°C.

7 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 ($Mw_{\text{polimer maleinizat}} = 155800 \text{ g/mol}$, $Mw_{\text{polimer inițial}} = 151200 \text{ g/mol}$),
9 atestând faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la
solvent sau de scindare a catenelor polimere.

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

13

Tabel

15

Compoziția chimică a solventului ecologic pe bază de esteri metilici ai acizilor grași

Nr.	Componenti, % în greutate	Exemplul 1 palm	Exemplul 2 porc	Exemplul 3 seu	Exemplul 4 palm	Exemplul 5 porc	Exemplul 6 seu
17	1 Caprilat de metil (C8:0)	6	120	4	6	120	4
19	2 Caprinat de metil (C10:0)	6	0	2	6	0	2
21	3 Laurat de metil (C12:0)	20	0	19	20	0	19
23	4 Miristat de metil (C14:0)	109	147	101	109	147	101
25	5 Palmitat de metil (C16:0)	4494	2399	4374	4494	2399	4374
27	6 Palmitoleat de metil (C16:1)	18	2.85	3	18	285	3
29	7 Stearat de metil (C18:0)	402	1 1,71	418	402	1171	418
31	8 Oleat de metil (C18:1)	3789	4321	3801	3789	4321	3801
33	9 Linoleat de metil (C18:2)	913	1313	938	913	1313	938
35	10 Linolenat de metil (C18:3)	39	35	53	39	35	53
37	11 Arahidat de metil (C20:0)	0	0	0,1 1	0	0	0,1 1
39	12 Behenat de metil (C22:0)	0	0	6	0	0	6
41	13 Acizi grași	7	8	13	7	8	13
43	14 Monogliceride ale acizilor grași	6	5	5	6	5	5
45	15 Digliceride ale acizilor grași	3	2	2	3	2	2
47	16 Trigliceride ale acizilor grași	3	4	2	3	4	2
49	17 Metanol	5	11	9	5	11	9
51	18 Glicerină	4	6	8	4	6	8
	19 Apă	5	2	6	5	2	6

Exemplul 2. Se procedează ca în exemplul 1, cu următoarele cantități de reactanți: 1
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 3
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 h. Amestecul de reacție este stabilizat cu 5
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 7
anhidridei maleice nereacționate. În final, polimerul se usucă în etuva de vid, la temperatura
de 50°C. 9

Masa moleculară, determinată prin permeație prin gel (GPC), a bloc-copolimerului
stiren-butadienic maleinizat, nu prezintă o modificare semnificativă în comparație cu elasto- 11
merul de referință ($Mw_{\text{polimer maleinizat}} = 154800 \text{ g/mol}$, $Mw_{\text{polimer inițial}} = 151200 \text{ g/mol}$), atestând
faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la solvent sau 13
de scindare a catenelor polimere.

Bloc-copolimerul stiren-butadienic maleinizat, analizat prin spectrometrie FTIR, are 15
un grad de grefare de 1,1%.

Exemplul 3. Se procedează ca în exemplul 1, cu următoarele cantități de reactanți: 17
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 19
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 h. Amestecul de reacție este stabilizat cu 21
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 23
anhidridei maleice nereacționate. În final, polimerul se usucă în etuva de vid, la temperatura
de 50°C. 25

Masa moleculară, determinată prin permeație prin gel (GPC), a bloc-copolimerului
stiren-butadienic maleinizat, nu prezintă o modificare semnificativă în comparație cu elasto- 27
merul de referință ($Mw_{\text{polimer maleinizat}} = 153600 \text{ g/mol}$, $Mw_{\text{polimer inițial}} = 151200 \text{ g/mol}$), atestând
faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la solvent sau 29
de scindare a catenelor polimere. Bloc-copolimerul stiren-butadienic maleinizat, analizat prin
spectrometrie FTIR, are un grad de grefare de 0,5%. 31

Exemplul 4. Se procedează ca în exemplul 1, cu următoarele cantități de reactanți: 33
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 35
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 h. 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 37
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 39
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 elasto- 41
merul de referință ($Mw_{\text{polimer maleinizat}} = 151000 \text{ g/mol}$, $Mw_{\text{polimer inițial}} = 148200 \text{ g/mol}$), atestând
faptul că reacția de maleinizare se produce fără reacții secundare de transfer la solvent sau 43
de scindare a catenelor polimere. 45

Bloc-copolimerul stiren-butadienic maleinizat analizat prin spectrometrie FTIR are un
grad de grefare de 1,5%. 47

1 **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%
3 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, termo-
5 statată la temperatura de 75°C, timp de 6 h. 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
7 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
9 de 50°C.

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

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

17 **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%
19 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, termo-
21 statată la temperatura de 75°C, timp de 6 h. 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
23 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
25 de 50°C.

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

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

33

35 **Referințe bibliografice**

- 37 - brevetele **US 3887527**, **US 4578429**;
- B. Madhusudhan Rao, P. Ragnath Rao, B. Sreenivasulu, *Polymer-Plastics*
Technology and Engineering, vol, 38, pg. 967, 1999;
- 39 - Zhang Aimin, Li Chao, *European Polymer Journal*, vol 39, pg. 1291, 2003
- V. L. Lasalle, M. D. Failia, E. Valles, C. M. Cepeda-Jimenez, R. Torregrosa-Macia,
41 J. M. Martin-Martinez, *J. Adhesion Sci.*, vol. 17, pg. 1713, 2003;
- A. Pucci, C. Barsocchi, R. Rausa, L. D'Elia, F. Ciardelli, *Polymer.*, vol. 46. pg. 1497.
43 2005.

Procedeu de preparare 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, 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, în amestec cu acetat de butil în proporție de 9:1, în greutate, la temperatura de 75°C, timp de 6 h, 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.	3
	5
	7
	9
	11
	13
	15

