



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 01088

(22) Data de depozit: 11.11.2010

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. 7/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
PEDOLOGIE, AGROCHIMIE ȘI PROTECȚIA
MEDIULUI -ICPA, BD. MĂRĂȘTI NR. 61,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• IANCU STELA, STR. CLUJ NR. 81, BL. 9,
SC. C, ET. 5, AP. 95, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DULDNER MONICA MIRELA,
CALEA MOȘILOR NR.262, BL.8, SC.B, ET.7,
AP.53, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• LĂCĂTUȘU ANCA ROVENA,
ȘOS. TITULESCU NR.10, BL.20, SC.B, ET.4,
AP.74, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• BARTHA EMERIC, BD. CAMIL RESSU
NR.72, BL.PM 31, SC.1, ET.5, AP.24,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• ANGHEL DAN FLORIN,
STR.ING.ZABLOVSCHI NR.54, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI COPOLIESTER
AROMATIC-ALIFATIC BIODEGRADABIL, DISPERSABIL ÎN
APĂ ȘI DISPERSIE APOASĂ A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenție se referă la un procedeu de obținere a unui copoliester aromatic-alifatic biodegradabil utilizat, și la o dispesie apoasă a acestuia, utilizată la încapsularea granulelor de fertilizanți, în scopul eliberării controlate a nutrienților. Procedeu conform invenției constă din transesterificarea degradativă a unui deșeu de polietilen tereftalat, în prezența cel puțin a doi oxialchilendioli, dintre care unul este izosorbit, și diesterilor acestora, cu acid izoftalic- 5-sulfonat de sodiu, esterificarea produsilor de glicoliză cu un acid dicarboxilic alifatic cu 4...6 atomi de carbon, policondensarea produșilor de reacție

la temperaturi de 220...265°C și un vid de maximum 5...10 mmHg, rezultând un copoliester având o viscozitate inerentă de 0,20...0,40 dl/g, și o temperatură de tranziție la faza sticloasă de minimum 30°C, care formează, cu apa, la temperatura de 85...90°C, fără adaos de cosolvenți sau agenți tensioactivi, dispersii având un conținut de până la 35% copoliester, capabile să genereze pelicule biodegradabile, la îndepărtarea apei prin evaporare.

Revendicări: 6

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2010 01083
Data depozit ...11...

46
KJ

Procedeu de obtinere a unui copoliester aromatic-alifatic biodegradabil, dispersabil in apa si dispersie apoasa a acestuia.

DOMENIUL TEHNIC IN CARE POATE FI FOLOSITA INVENTIA

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unui copoliester aromatic-alifatic, destinat sa asigure acestui material polimeric anumite proprietati proiectate: biodegradabilitate, dispersabilitate in apa si anumite proprietati termice, utilizand ca materii prime deseuri de polietilentereftalat (PET) si un diol derivat din biomasa (izosorbit) precum si la o dispersie apoasa a acestui copoliester, care poate forma pelicule copoliesterice la indepartarea apei prin evaporare, destinata utilizarii pentru incapsularea granulelor de fertilizanti in scopul eliberarii controlate a nutrientilor, ca adeziv sau agent de impregnare a hartiei si materialelor netesute.

STADIUL ANTERIOR AL TEHNICII

Aplicarea pe scara larga, in special pentru fabricarea de butelii pentru lichide alimentare, a polietilentereftalatului (PET) precum si faptul ca nu este un polimer biodegradabil conduc la acumularea unor cantitati enorme de deseuri ale acestui material si, in consecinta, induc necesitatea conversiei acestora in produse reutilizabile.

Pe de alta parte, exista un mare interes in utilizarea produselor derivate din biomasa ca materii prime pentru obtinerea materialelor polimerice. Diolul 1,4:3,6-dianhidro-D-sorbitol, cunoscut sub denumirea de izosorbit, se obtine din polizaharide derivate din cereale si are proprietati foarte avantajoase pentru utilizarea sa drept comonomer, proprietati constand in principal in lipsa de toxicitate si rigiditatea moleculei, care poate imprima polimerilor proprietati speciale.

Este cunoscut un procedeu de obtinere a unor copoliesteri continand izosorbit, unitati tereftaloil si etilenglicol, preparati prin transesterificarea in topitura a unui polimer care nu contine izosorbit (exemplificat pentru polietilentereftalat) cu un polimer care contine izosorbit, la temperaturi cuprinse intre 150-350°C, urmata de policondensare, la o temperatura de 255-285 °C si vid sub 0,1 mm col. Hg., raportat in patentul US 6,818,730 /2004. Acest procedeu vizeaza obtinerea unui copoliester cu masa moleculara mare, cu viscozitate inerenta peste 0,5 dl/g, destinat prelucrarii prin extrudare sau injectie, care nu este biodegradabil si nici dispersabil in apa.

Sunt cunoscute deasemenea procedee de sinteza a unor copoliesteri aromatic-alifatici, unii biodegradabili sau compostabili, functie de raportul comonomerilor, care constau in

esterificarea-transesterificarea in topitura a unor acizi dicarboxilici aromatici sau esteri ai acestora, in particular acid tereftalic sau esteri in proportie de 20-80 % molar fata de total componenta acida, acid izoftalic sulfonat de sodiu sau esteri in proportie de 0,1-10 % molar fata de total componenta acida, acizi dicarboxilici alifatici sau esteri ai acestora in proportie de 20-80 % molar fata de total componenta acida, cu diferiti dioli alifatici sau (poli)oxialehilenolioli in proportie de 0-99,9 % molar fata de total componenta diolica, izosorbit in proportie de 0,1-100 % molar fata de total componenta diolica si un agent de ramificare polifunctional in proportie de 0-5% molar, la temperaturi de pana la 245 °C, urmata de policondensare la 275 °C si vid sub 2 mm col. Hg. Aceste procedee sunt descrise in patentele US 6,063,464/2000, 6,368,710/2002, 7,220,815/2007, 7,452,927/2008, 7,625,994/2009 si urmaresc, in principiu, obtinerea unor copoliesteri prelucrabili prin extrudare sau injectie, pentru obtinerea de filme, folii, fibre, spume, articole turnate sau containere obtinute prin suflare de preforme. Dezavantajul acestor procedee consta in aceea ca izosorbitul este incorporat in polimer in proportie de 50 – 75 % fata de cantitatea introdusa in reactie. Procedeele respective nu utilizeaza materii prime provenind din reciclarea unui deseu.

Se cunosc deasemenea dispersii apoase cu continut de 20-40% copoliesteri biodegradabili care pot fi obtinuti prin reactia dintre: cel putin un acid dicarboxilic alifatic sau cicloalifatic sau un derivat al acestuia care poate forma esteri, preferabil in proportie de 25-35 mol % fata de total componenta acida, cel putin un acid dicarboxilic aromatic sau un derivat al acestuia care poate forma esteri, preferabil in proportie de 65-75 mol % fata de total component acida, un compus continnd o grupre sulfonica sub forma de sare a unui metal alcalin sau alcalino-pamantos in proportie de 0-10 mol %, preferabil 3-5% fata de total component acida, cel putin un compus dihidroxilic sau aminoalcool in proportie de 40-250 % gravimetric fata de componentele enumerate mai sus, un extender de lant care poate fi un diizocianat, un divinil eter sau o bisoxazolina, in proportie de 0- 10% gravimetric fata de amestec, un compus avand cel putin trei grupe formatoare de legaturi esterice, in proportie de 0 - 20% gravimetric fata de amestec, astfel incat copoliesterul sa contina grupe carboxil libere. Obtinerea dispersiei implica neutralizarea copoliesterului prin dispersarea intr-o solutie sau dispersie a unui agent de neutralizare care poate fi amoniac, trietilamina, mono, di sau trietanolamina, morfolina, la o temperatua de cel putin 150°C. Astfel de dispersii sunt descrise in brevetele US 6,103,858/2000 si 6,413,292/ 2002 si sunt destinate obtinerii de adezivi pentru materiale netesute, agenti de acoperire pentru hartie sau ingrasaminte capsulate. Spre deosebire de prezenta inventie inasa, acestea nu utilizeaza un polimer obtinut dintr-un poliester reciclat si/sau materiale regenerabile, iar conditiile de obtinere a dispersiei sunt laborioase si uneori includ utilizarea de cosolventi.

EXPUNEREA INVENTIEI

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia

Problemele pe care le rezolva inventia constau in: utilizarea ca materii prime a unor deseuri polimerice (PET) si a unui diol derivand din materiale regenerabile (izosorbit), maximizarea cantitatii de izosorbit incorporata in catena poliesterica (acesta fiind cunoscut pentru mai slaba sa reactivitate), obtinerea unui copoliester cu proprietati proiectate: biodegradabilitate, dispersabilitate in apa, temperatura de tranzitie sticloasa peste 30°C si viscozitate inerenta cuprinsa intre 0,2-0,4 dl/g, proprietati interdependente si totodata aflate in contradictie (imbunatatirea unora din acestea implicand deteriorarea altora in sensul urmarit de prezenta inventie), precum si obtinerea, in conditii economice si ecologice (temperaturi blande, fara adaus de cosolventi si agenti tensioactivi), a unei dispersii apoase a respectivului copoliester cu un continut convenabil de substanta uscata si care sa formeze pelicule la indepartarea apei prin evaporare.

Solutiile de rezolvare a problemelor

Procedeul de obtinere a unui copoliester aromatic-alifatic biodegradabil, dispersabil in apa conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca rezida in: (1) transesterificarea degradativa a polietilentereftalatului (PET) deseu provenind din ambalaje alimentare, in prezenta a cel putin doi dioli alifatici si/sau oxialchilendioli, din care unul este izosorbit si a diesterilor acestora, obtinuti in situ, cu acidul izoftalic 5-sulfonat de sodiu -- procedeu care nu este descris in literatura de specialitate - care asigura: utilizarea ca materie prima a deseurilor de PET si izosorbitului (diol derivat din biomasa) precum si realizarea de legaturi esterice intre acidul tereftalic si izosorbit, similar procedeelelor de esterificare-transesterificare in topitura care utilizeaza drept comonomer acid tereftalic sau derivati ai acestuia, si incorporarea in catena polimerica a unitatilor structurale derivand de la izosorbit in proportie considerabil mai mare decat in cazul procedeelelor care utilizeaza drept comonomer acid tereftalic sau derivati ai acestuia, introducerea in structura chimica a polimerului a unitatilor structurale izoftaloil sulfonat de sodiu, care confera copoliesterului final proprietati de hidrofilie precum si reducerea timpului de reactie prin desfasurarea simultana a mai multor procese chimice (formarea in situ a esterilor acidului izoftalat sulfonat de sodiu cu diolii prezenti in mediul de reactie precum si glicoliza si respectiv transesterificarea degradativa a PET); (2) esterificarea partiala a gruparilor hidroxil prezente in produsii de glicoliza cu un acid dicarboxilic alifatic care introduce in structura chimica a polimerului unitati structurale alifatic, astfel conferind copoliesterului final proprietati de biodegradabilitate, (3) policondensarea produsilor de reactie obtinuti in etapa (2), care asigura

creșterea masei moleculare a copoliesterului prin reacții de policondensare cu eliminarea, în principal, a glicolilor cu masă moleculară mică, alții decât izosorbit.

Dispersia apoasă copoliesterică, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că are în compoziție copoliesterul cu proprietăți proiectate, obținut, conform procedurii mai sus menționate, din deseuri de PET și un diol provenit din biomasa, care asigură posibilitatea obținerii dispersiei la temperatura de 85-90°C fără adăugarea de cosolvenți sau agenți tensioactivi, la un conținut de până la 35 % copoliester, precum și stabilitatea dispersiei timp de 12 luni.

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- reducerea consumului de materii prime derivând din prelucrarea petrolului, prin utilizarea unei cantități semnificative (aproximativ 60 % din compoziția finală a copoliesterului) de deșeu polimeric care se acumulează în cantități foarte mari și nu este biodegradabil precum și unei materii prime derivând din biomasa (aproximativ 10 % din compoziția finală a copoliesterului);
- creșterea randamentului procesului de sinteză a copoliesterului prin incorporarea în structura chimică a acestuia a unei proporții de unități structurale derivând de la izosorbit sensibil apropiate de cea introdusă în reacție, evitând astfel pierderile;
- obținerea unui copoliester cu proprietăți proiectate, conform necesităților reclamate de domeniul de aplicare a invenției;
- simplificarea procesului de obținere a dispersiei apoase copoliesterice, permisă de însăși structura chimică și implicit proprietățile fizico-chimice ale copoliesterului obținut prin procedeu conform invenției.

PREZENTAREA DETALIATĂ A INVENȚIEI

Procedeu de sinteză descris de prezenta invenție este un procedeu de esterificare-transesterificare-policondensare în topitură.

Pentru caracterizarea fizico-chimică și structurală a copoliesterilor au fost utilizate următoarele metode:

Intervalul de topire s-a determinat prin metoda microscopică folosind un aparat cu masă încălzită de tip Boetzius.

Pentru determinarea indicelui de aciditate (I_A) și indicelui de hidroxil (I_{OH}) s-au utilizat metodele chimice standardizate pentru poliesteri.

42
41

Viscozitatea inerentă $[\eta]_{inh}$ s-a determinat pentru o soluție de concentrație 0,5 % copoliester într-un amestec fenol: tetracloretan= 1:1, la temperatura de 25⁰ C.

Spectrele ¹H-RMN și ale probelor studiate au fost înregistrate pe un spectrofotometru Varian Gemini 300 cu magnet supraconductor.

Temperatura de tranziție sticloasă (T_g) a copoliesterilor a fost determinată prin Calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC) pe un aparat Q2000 (TA Instruments), Metodă: Ramp 10°C/min între -50 și 300°C.

Pentru testarea în laborator a biodegradabilității copoliesterilor s-a utilizat următoarea metodologie:

Peste probe decupate din filmele polimerice, așezate pe suprafața unui mediu de cultura mineral solidificat, a fost dispersat un inocul obținut dintr-un sol cernoziom cu însușiri de fertilitate ridicate. Inoculul a constat într-o diluție 10⁻³. din diluția mama, rezultată din supernatantul de la decantarea a 5 g sol amestecat cu 45 ml soluție salină fiziologică. Singura sursă de carbon a fost reprezentată de carbonul inclus în structura chimică a derivatilor copolimeriei testate. Cutiile Petri au fost incubate la 27°C. După 5 zile de la incubare, și apoi din 7 în 7 zile, timp de 90 de zile, s-a făcut inspecția suprafețelor, atât ale mediului de cultura, cât și ale filmelor polimerice testate. Coloniile dezvoltate pe suprafața mediilor de cultura au fost caracterizate din punct de vedere morfologic (aspecte culturale ale coloniilor: culoarea, dimensiunea, înălțimea, aspectul, suprafața, relieful) pentru stabilirea grupelor taxonomice. Identificările taxonomice ale microorganismelor până la nivel de gen și specie s-au efectuat cu ajutorul determinatoarelor speciale: Bergey (1986) și Papacostea (1976) pentru bacterii, Thom și Rapper (1945), Naumov (1959), Pitt (1991), Papacostea (1976), Tsunco W., (2001) pentru fungi.

Dispersiile copoliesterice descrise de prezenta invenție au fost preparate printr-un proces de dispersare mecanică în două etape: 1. prepararea emulsiei primare (apa / ulei) 2. Inversarea fazei dispersate (apa / ulei → ulei / apa), cu formarea globulelor emulsiei multiple.

Pentru caracterizarea dispersiilor au fost utilizate următoarele metode:

Viscozitatea dinamică medie (η) s-a determinat pe un viscozimetru rotativ cu cilindri coaxiali, tip Rheotest 2, la temperatura de 25⁰ C .

Evaluarea comportării vâscoelastice a dispersiilor apoase de copoliester s-a realizat cu un microrometru cu transformată Fourier, MFR 2100 de la GBC Scientific, Australia, la temperatura camerei.

Dimensiunile medii ale particulelor au fost determinate prin difuzia dinamică a luminii (DLS), cu un instrument de tip Nicomp.

Exemplificarea unui procedeu de utilizare a dispersiei apoase copoliesterice.

Au fost realizate probe de fertilizanti granulari incapsulati, utilizand dispersii apoase de copoliesteri realizate conform inventiei, in scopul reducerii levigabilitatii lor si prelungirii duratei de actiune.

Pentru evaluarea cineticii de eliberare in sol a substantelor active continute in fertilizantii granulari incapsulati s-a utilizat urmatoarea metoda:

Din profilul unui sol Aluviosol eutric, caracterizat printr-o slaba aprovizionare cu elemente nutritive, un sol care necesita fertilizare minerala pentru a putea sustine recolte, s-a colectat material din orizonturile superioare. Variantele experimentale au fost realizate in casa de vegetatie, si au constat in amestecuri de material de sol si materialele fertilizante, respectiv ingrasamintele minerale complexe acoperite cu pelicule copoliesterice si proba martor, constand in ingrasamantul granulat ca atare. La intervale de 7 zile, timp de 42 de zile, s-au recoltat probe de sol care au fost analizate in laborator pentru determinarea: reactiei (pH), continutului de azot total, continuturilor de fosfor si potasiu accesibile si a celui de nitrati in vederea stabilirii modului in care elementele minerale sunt eliberate din cele doua tipuri de ingrasaminte granulare acoperite cu pelicule copoliesterice, in paralel cu proba martor. Datele au fost prelucrate statistic utilizând analiza varianței (ANOVA), folosind diferentele limita pentru testul Tukey .

Exemplul 1

Intr-o autoclava de policondensare din V_2A , cu capacitatea de 1000 cm^3 , prevazuta cu manta cu difil incalzit cu rezistente electrice, cu regulator de temperatura, agitator ancora cu turatia 60 – 70 rotatii / min, presetupa care permite realizarea in incinta a unui vid $< 1 \text{ mm Hg}$, racord la atmosfera inerta, inregistrator de temperatura, manovacuometru, sistem de refrigerenti ascendent – descendent de reflux partial, din V_2A , legat la un vas de colectare a distilatului cu racord la pompa de vid, s-au incarcat:

268,8 g polietilentereftalat (PET) deseu provenit din butelii postconsum taiate, granulatie ~ 5/5 mm, cu urmatoarele caracteristici fizico-chimice principale: masa moleculara ~ 40.000, Interval de topire $254-260^\circ\text{C}$, f_{OH} , 2,5 – 3 mg KOH /g, umiditate $< 0,2 \%$, 47,36 g 1,3-dimetilozftalat 5-sulfonat de sodiu (DMIS) - produs comercial, 74,2 g dietilenglicol (DEG) – produs comercial, 102,2 g izosorbit (ISOS) – produs comercial si 0,85 ml tetraizopropil titanat – produs comercial, catalizator.

S-a incalzit amestecul de reactie si s-a mentinut la temperatura cuprinsa intre 190-220 °C , sub reflux total de glicoli, cu indepartarea unui volum de aproximativ 13 ml metanol rezultat din transesterificarea DMIS cu glicolii prezenti in mediul de reactie si a eventualelor urme de apa (prin sistemul de refrigerenti ascendent-descendent cu refrigerentul ascendent incalzit la 105 °C), timp de 4 ore. Dupa finalizarea reactiei de transesterificare degradativa s-a racit masa de reactie la 140 °C si s-au adaugat 64,4 g acid adipic (AA) produs comercial. S-a reluat incalzirea si s-a mentinut amestecul de reactie la temperatura cuprinsa intre 140-220 °C 2-3 ore, timp in care au distilat aproximativ 16 ml de apa, rezultata din esterificarea produsilor reactiei de transesterificare degradativa cu acidul adipic. Dupa atingerea temperaturii de 220 °C si distilarea cantitatii stoechiometrice de apa s-a aplicat treptat un vid intre 200 si 5 mm col. Hg.vid final si s-a continuat incalzirea timp de aproximativ 4 ore, pana la atingerea temperaturii de 265 °C. S-au colectat aproximativ 68 ml. amestec de glicoli.

A rezultat un copoliester galben-brun, CI.

Caracterizarea structurala prin ¹H-RMN a copoliesterului a evidentiat o compozitie a acestuia de 34 % molar ISOS si 42 % molar DEG fata de total componenta diolica si 22 % molar AA fata de total componenta acida.

Caracteristicile structurale si fizico-chimice ale copoliesterului sunt prezentate in Tabelul 1.

4 g de polimer s-au dizolvat in 20 ml cloroform la temperatura camerei, sub agitare, timp de 4 ore. S-a obtinut o solutie transparenta, care a fost turnata intr-o placa Petri cu diametrul de 10 cm, izolata cu o folie de polietilena, si s-a lasat la evaporare timp de 48 ore. A rezultat un film polimeric transparent, de culoare galben usor brun, care a fost testat din punct de vedere al biodegradabilitatii.

Testele de biodegradabilitate au relevat urmatoarele:

Dezvoltarea coloniilor bacteriene a fost abundenta. Genuri determinate: Eubacterii –

Pseudomonas; Arthrobacter Bacillus; Actinomicete –Actinomyces, Streptomyces. S-au dezvoltat 11 specii de microflora fungica. Genuri identificate: Chaetomium si Gliocladium. Dupa 75 de zile de incubare: structura polimerului a fost in majoritate biodegradata, dar au persistat resturi fine de pelicula. Nu s-au observat efecte toxice asupra comunitatilor microbiene.

Exemplul 2

Se considera acelasi procedeu de sinteza descris in Exemplul 1 , cu deosebirea ca in autoclava de laborator s-au incareat initial: 268,8 g PET deseu, 49,14 g DMIS , 103,88 g DEG, 61,32 g ISOS si 0,85 ml tetraizopropil titanat, catalizator, in cursul reactiei de transesterificare degradativa au

distilat aproximativ 13,5 ml. metanol, la etapa de esterificare s-au adaugat 75,92 g AA si au distilat aproximativ 19 ml apa. La policondensare s-au colectat aproximativ 64 ml. distilat .

A rezultat un copoliester galben-brun, C2.

Caracterizarea structurala prin $^1\text{H-RMN}$ a copoliesterului rezultat a evidentiat o compozitie a acestuia de 19,4 % molar ISOS si 48,5 % molar DEG fata de total componenta diolica si 26 % molar AA fata de total componenta acida.

Caracteristicile structurale si fizico-chimice ale copoliesterului sunt prezentate in Tabelul 1.

Un film polimeric a fost obtinut conform procedului descris in Exemplul 1, care a fost testat din punct de vedere al biodegradabilitatii.

Testele de biodegradabilitate au relevat urmatoarele:

Dezvoltarea coloniilor bacteriene a fost abundenta. Genuri determinate: Eubacterii -

Pseudomonas, Bacillus; Actinomicete – Actinomyces. S-au dezvoltat 9 specii de microflora fungica. Genuri identificate: Aspergillus fumigatus, Penicillium seria janthinellum. Dupa 75 de zile de incubare: structura polimerului a fost biodegradata complet. Nu s-au observat efecte toxice asupra comunitatilor microbiene.

Exemplul 3

Se considera acelasi procedeu de sinteza descris in Exemplul 1 , cu deosebirea ca in autoclava de laborator s-au incareat initial: 268,8 g PET deseu, 59,2 g DMIS , 103,88 g DEG, 61,32 g ISOS si 0,85 ml tetraizopropil titanat, catalizator, in cursul reactiei de transesterificare degradativa au distilat aproximativ 16,5 ml. metanol, la etapa de esterificare s-au adaugat 58,4 g AA si au distilat aproximativ 14,5 ml apa. La policondensare s-au colectat aproximativ 66 ml. distilat.

A rezultat un copoliester galben-brun, C3.

Caracterizarea structurala prin $^1\text{H-RMN}$ a copoliesterului rezultat a evidentiat o compozitie a acestuia de 20,5 % molar ISOS si 48 % molar DEG fata de total componenta diolica si 21 % molar AA fata de total componenta acida.

Caracteristicile structurale si fizico-chimice ale copoliesterului sunt prezentate in Tabelul 1.

Un film polimeric a fost obtinut conform procedului descris in Exemplul 1, care a fost testat din punct de vedere al biodegradabilitatii.

Testele de biodegradabilitate au relevat urmatoarele:

Dezvoltarea coloniilor bacteriene a fost abundenta. Genuri determinate: Eubacterii -

Pseudomonas, Bacillus (Bacillus cereus, Bacillus megaterium); Actinomicete - Actinomyces, Streptomyces. Microflora fungica - Genuri identificate: Aspergillus, Absidia, Paecilomyces, Alternaria, Scopulariopsis, Bipolaris. Bipolaris a difuzat un pigment negru care a penetrat

structura polimerului. După 75 de zile de incubare: structura polimerului a fost puternic afectată, dar au persistat resturi de pelicula nedegradată. Nu s-au observat efecte toxice asupra comunităților microbiene.

Exemplul 4

Se considera același procedeu de sinteză descris în Exemplul 1, cu deosebirea că în autoclava de laborator se încarcă inițial: 268,8 g PET deseu, 49,14 g DMIS, 89,04 g DEG, 81,76 g ISOS și 0,85 ml tetraizopropil titanat, catalizator, în cursul reacției de transesterificare degradativă distilă aproximativ 13,5 ml metanol, la etapa de esterificare se adaugă 52 g anhidrida succinică (AS) și distilă aproximativ 9,5 ml apă. La policondensare s-au colectat aproximativ 69 ml distilat. A rezultat un copoliester brun, C4.

Caracterizarea structurală prin $^1\text{H-RMN}$ a copoliesterului rezultat a evidențiat o compoziție a acestuia de 25,8 % molar ISOS și 45 % molar DEG față de total componenta diolică și 25 % molar AS față de total componenta acidă.

Caracteristicile structurale și fizico-chimice ale copoliesterului sunt evidențiate în Tabelul 1.

Exemplu comparativ

Se considera același procedeu de sinteză descris în Exemplul 1, cu deosebirea că în autoclava de laborator se încarcă inițial: 268,8 g PET deseu, 63,94 g DMIS, 69,44 g etilenglicol (EG), 29,68 g DEG și 0,85 ml tetraizopropil titanat, catalizator, în cursul reacției de transesterificare degradativă distilă aproximativ 17,5 ml metanol, la etapa de esterificare se adaugă 79,42 g AA și distilă aproximativ 19,5 ml apă. La policondensare s-au colectat aproximativ 130 ml distilat. A rezultat un copoliester galbui, EC.

Caracterizarea structurală prin $^1\text{H-RMN}$ a copoliesterului rezultat a evidențiat o compoziție a acestuia de aproximativ 58 % molar DEG față de total componenta diolică și 26 % molar AA față de total componenta acidă.

Caracteristicile structurale și fizico-chimice ale copoliesterului sunt evidențiate în Tabelul 1.

Un film polimeric a fost obținut conform procedurii descrise în Exemplul 1, care a fost testat din punct de vedere al biodegradabilității.

Testele de biodegradabilitate au relevat următoarele:

Dezvoltarea coloniilor bacteriene a fost abundentă. Genuri determinate: Eubacterii –

Pseudomonas; Actinomicete – Actinomyces. S-au dezvoltat 8 specii de microflora fungică cu aderență la film. Specia dominantă: Paecilomyces elegans. Genuri identificate: Absidia,

Aspergillus, Chaetomium. S-au instalat puncte de atac asupra structurii polimerului. Nu s-au observat efecte toxice asupra comunitatilor microbiene.

Tabelul 1

COD Copol- liester	RAPORTUL REACTANTILOR							PROPRIETATI FIZICO-CHIMICE				
	ACIZI, % molar /total acizi				DIOLI, % molar /total dioli			Interval topire, °C	Tg, °C	I _A , mg KOH /g	I _{OH} , mg KOH /g	[η] _{inh} dl / g
	AT	DMIS	AS	AA	EG	DEG	ISOS					
C1	70	8	-	22	50	25	25	85-118	36	1,2	8,9	0,36
C2	67	8	-	25	50	35	15	81-110	30	2,3	9,3	0,34
C3	70	10	-	20	50	35	15	86-152	33	1,4	9,9	0,33
C4	67	8	25	-	50	30	20	120 - 176	36	2,4	7,2	0,41
EC	65	10	-	25	90	10	-	128-190	15	1,7	7,5	0,45

Exemplul 5

Intr-o instalatie de laborator compusa dintr-un balon de sticla prevazut cu agitator cu cap flexibil tip elice multipla, cu o turatie de 800 rot / min., termometru si palnic de picurare a apei, incalzit intr-o calota electrica, s-a introdus o cantitate de 70 g copoliester C 1. S-a incalzit balonul la 85-90°C, peste limita minima a intervalului de topire a copoliesterului.

Pentru dispersarea copoliesterilor s-au introdus 140 ml. apa distilata, incalzita la temperatura de 90°C, in portii mici, sub agitare energica, in timp de aproximativ 2,5 h.

Dupa inversarea fazei dispersate (apa / ulei → ulei / apa), sesizata prin scaderea brusca a viscozitatii dispersiei, s-a oprit incalzirea si s-a mentinut agitarea pana la atingerea unei temperaturi de 30°C.

S-a obtinut o dispersie bruna translucida D1.

Compozitia finala a dispersiei a fost de 35 % faza uscata in apa.

Dispersia a fost stabila la stocare, fara depunere de solide sau gelifiere, timp de 12 luni.

Viscozitate dinamica a dispersiei, determinata viscozimetru rotativ cu cilindri coaxiali a fost de 33 cP.

Evaluarea comportarii vâscoelastice a dispersiei apoase de copoliester micrometrul cu transformată Fourier a evidentiat faptul ca proba are o comportare de fluid vâscoelastic Maxwell, urmând foarte bine ecuatiile reologice ale acestui model. Viscozitatea dinamica la viteza unghiulară (ω) 0 a fost de 200 mPa s.

Determinarea dimensiunilor particulelor dispersiei prin DLS a evidențiat existența a 3 populații cu dimensiuni sub 600 nm.

Exemplele 6 -7

Similar au fost preparate dispersiile D2 și D3, utilizând copoliesterii C2 și C3.

Dispersiile au fost stabile la stocare, fără depunere de solide sau gelificare, timp de 12 luni.

Exemplul 8

Pentru obținerea îngrășamintelor încapsulate s-a utilizat o instalație de laborator realizată astfel încât să simuleze un pat fluidizat modificat utilizat în procesele de acoperire "Wurster".

Instalația constă într-o coloană din sticlă închisă în partea superioară cu o sită metalică, permițând evacuarea gazului purtător sub presiune și prevăzută în partea inferioară cu o placă metalică perforată, pe care au fost depuse granulele de fertilizant. Suflanta de aer cald a fost plasată sub placa perforată, în zona centrală a acesteia, astfel încât debitul de aer să fie concentrat în zona mediană a coloanei, antrenând granulele de fertilizant în această zonă și permițând revenirea acestora, pe lângă pereții coloanei, pe placa perforată de la baza acesteia, de unde sunt din nou antrenate când ajung în zona ei mediană. Granulele de fertilizant sunt astfel forțate să curgă în mod ciclic. Sprayerea granulelor cu dispersia copoliesterică a fost realizată intermitent, cu ajutorul unei duze bifluid (aer/dispersie), plasate imediat deasupra plăcii perforate, care a asigurat stropirea granulelor în sensul curentului de gaz cald.

Fertilizantul utilizat, de proveniența S.C. MONDISTAR S.R.L., a fost un îngrășamint granulat compus (N-P-K), de compoziție 15-15-15, cu dimensiunea granulelor de 3-4 mm.

Gazul purtător a fost un amestec de aer preîncălzit și azot sub presiune, având o temperatură de aproximativ 40-50°C.

Încapsularea s-a realizat în regim discontinuu, în porții de 400 grame de îngrășamant.

Cantitatea de dispersie copoliesterică D1 utilizată pentru acoperire a fost de 30 g, ceea ce a determinat un consum de 2,6 g copoliester pentru 100 g de îngrășamant neacoperit.

Granulele de fertilizant au fost menținute în coloană, sub curentul de aer cald, timp de aproximativ 30 de minute, plus 10 minute după consumarea stropirii cu întreaga cantitate de dispersie necesară, până când nu a mai fost sesizată aglomerarea acestora.

După acoperire, granulele au fost descărcate din coloană și uscate într-o etuvă cu ventilație, la temperatura ambiantă, timp de 24 de ore.

Îngrășamintele încapsulate obținute nu au prezentat lipiciozitate sau tendința de aglomerare la temperatura ambiantă.

A fost obtinut varianta de ingrasaminte incapsulate G1 utilizand dispersia D1, preparata conform exemplului 5.

Proba de ingrasaminte granulate compuse (N-P-K) G1, acoperite cu pelicule de copoliester biodegradabil C1 au fost testate in vederea determinarii cineticii de eliberare a substantelor active in sol.

Rezultatele testelor sunt prezentate mai jos.

Exemplul 9

Similar a fost preparata varianta de ingrasaminte incapsulate G2, utilizand dispersia D2, preparata conform exemplului 6.

Proba de ingrasaminte granulate compuse (N-P-K) G2, acoperite cu pelicule de copoliester biodegradabil C2 au fost testate in vederea determinarii cineticii de eliberare a substantelor active in sol.

Rezultatele testelor sunt prezentate mai jos

Rezultatele testelor de determinare a cineticii de eliberare in sol a substantelor active continute in ingrasamintele granulate compuse acoperite cu pelicule de copoliesteri biodegradabili.

Continut de azot total (Nt)

-Dupa etapa I, la 7 zile de la aplicarea fertilizantilor, continutul de azot total, a fost in varianta G1 cu 16,7%, respectiv in varianta G2 cu 24,2% mai mici comparativ cu varianta martor.

-Dupa 35 de zile de la aplicarea fertilizantilor, continuturile de azot total din sol s-au egalizat in variantele cu ingrasaminte acoperite cu pelicule copoliesterice comparativ cu varianta martor.

Datele globale arata ca structura copoliesterului C2 este mai usor biodegradabila, decat structura copoliesterului C1.

Continut de nitrati

Dupa etapa I, la 7 zile de la aplicarea fertilizantilor, continuturile de nitrati au fost foarte mici si aproximativ egale intre cele 2 variante si varianta martor.

Incepand cu etapa III (21 de zile) apar diferente, care se accentuează foarte mult, in etapa VI, la 42 de zile de experimentare, devenind mai mult decat semnificative: cu 81,8%, G1, si 282,8% G2 mai mari comparativ cu varianta martor.

Valorile globale preluate statistic confirma faptul ca cea mai ridicata productie de nitrati s-a inregistrat in varianta G1, unde continutul de nitrati au fost cu 28,3% mai mare comparativ cu varianta martor.

Continut de fosfor mobil (P_{Al})

Dupa etapa I, la 7 zile de la aplicarea fertilizantilor, continutul de fosfor eliberat in sol a fost semnificativ mai mic in variantele cu ingrasaminte acoperite cu pelicule copoliesterice comparativ cu varianta martor cu: 43.2% G1, respectiv 28.8% G2, tendinta care s-a mentinut pana la 21 de zile de la aplicarea fertilizantilor.

In varianta G2 continutul de P_{Al} a fost superior, cu valori semnificative, comparativ cu varianta G1 cu 20,2%.

Valorile globale ale continutului de P_{Al} arata diferente semnificative atat intre variantele de ingrasaminte incapsulate si martor, cu 27,4% - G1 si 15,1% - G.2 mai mici, cat si intre variantele de ingrasaminte incapsulate cu copoliesteri, (cu 14,5% - G1 mai mici comparativ cu G2).

Continut de potasiu mobil (K_{Al})

La etapa I, la 7 zile de aplicarea fertilizantilor in sol, continutul de K_{Al} in varianta G1, a fost semnificativ mai mic decat in varianta martor, cu 27,2 %. In cazul variantei G2, continutul de K_{Al} a fost aproape egal cu cel din martor, cu numai 2,1% mai redus.

In etapa a V-a (la 35 de zile de la aplicarea fertilizantilor in sol) diferentele intre variante devin nesemnificative, dar inca inferioare celei din martor, mai pregnant in varianta G1.

In etapa VI (la 42 de zile), deja continutul de K_{Al} in variantele cu ingrasaminte acoperite cu pelicule copoliesterice devine semnificativ mai ridicat decat cel din varianta martor, cu 48,3% - G1, si 55,1% - G 2.

Datele globale ale continutului de K_{Al} arata elar diferentele semnificative in ceea ce priveste dinamica eliberarii potasiului din cele 2 structuri copoliesterice utilizate pentru incapsularea ingrasamintelor minerale cu NPK, si anume, ca varianta G1 eliberează mai lent potasiul comparativ cu varianta G2 (cu 9.6%).

Considerand viteza de eliberare a elementelor minerale din ingrasamintele incapsulate comparativ cu proba martor de ingrasamant neincapsulat, se poate afirma ca cele 2 variante de pelicule copoliesterice sunt biodegradabile, varianta C1 avand o viteza de biodegradare mai mica decat C2.

REVENDICARI

1. Un procedeu de obtinere a unui copoliester aromatic-alifatic biodegradabil, dispersabil in apa, **caracterizat prin aceea ca** este un procedeu de transesterificare-policondensare in topitura si rezida in: (1) transesterificarea degradativa a polietilentereftalatului (PET) deseu provenind din ambalaje alimentare, in prezenta a cel putin doi dioli alifatici si/sau oxialchilenglicoli, din care unul este izosorbit si a diesterilor acestora, obtinuti in situ, cu acidul izoftalic 5-sulfonat de sodiu, in prezenta de catalizatori de transesterificare, de preferinta tetraizopropil sau tetrabutil titanat sau amestecuri ale acestora, la temperaturi de 190-220°C, timp de 4 ore; (2) esterificarea partiala a gruparilor hidroxil prezente in produsii de glicoliza cu un acid dicarboxilic alifatic, la temperaturi de 140-220°C, timp de 2-3 ore; (3) policondensarea produsilor de reactie obtinuti in etapa (2), la temperaturi cuprinse intre 220- 265°C si vid progresiv, maxim 5-10 mm Hg, timp de 4 ore.
2. Un procedeu de obtinere a unui copoliester conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** respectivul copoliester este constituit din: 65-72 % molar fata de total componenta acida unitati tereftalice provenind din PET deseu, 8-10 % molar fata de total componenta acida unitati sulfoizoftalice, 20-25 % molar fata de total componenta acida unitati provenind dintr-un acid dicarboxilic alifatic cu 4-6 atomi de carbon, si unitati provenind din doi sau mai multi dioli alifatici si oxialchilenglicoli cu 2-6 atomi de carbon, din care unul este etilenglicol provenit, cel putin partial, din PET deseu si unul este izosorbit, in procent de 15-35 % molar fata de total componenta diolica.
3. Un procedeu de obtinere a unui copoliester conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** respectivul copoliester prezinta viscozitate inerenta cuprinsa intre 0,20 -0,40 dl/g si temperatura de tranzitie sticloasa de minim 30°C.
4. Un procedeu de obtinere a unui copoliester conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** respectivul copoliester este biodegradabil in conditii de temperatura si umiditate apropiate de cele ale mediului, sub influenta microorganismelor mezofile, aerobe, heterotrofe existente in mod obisnuit in sol, intr-un interval de 30-90 zile.
5. O dispersie apoasa a copoliesterului obtinut printr-un procedeu conform revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca** se poate obtine prin dispersarea in apa a respectivului copoliester la temperatura de 85-90°C fara adaus de cosolventi sau agenti tensioactivi, are un continut de pana la 35 % copoliester si este stabila timp de 12 luni..
6. O dispersie apoasa conform revendicarii 5, **caracterizata prin aceea ca** poate forma pelicule copoliesterice la indepartarea apei prin evaporare.