



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01088**

(22) Data de depozit: **11.11.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2014** BOPI nr. 7/2014

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

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
PEDOLOGIE, AGROCHIMIE ȘI PROTECȚIA  
MEDIULUI - ICPA BUCUREȘTI,  
BD. MĂRĂȘTI NR.61, SECTOR 1,  
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.NICOLAE 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-FLOVIN,  
STR.ING.ZABLOVSCHI NR.54, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**US 6103858 (A); US 6413292 (B1);  
US 2004024101 (A1)**

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



# RO 127648 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui copoliester aromatic-alifatic, des-  
2 tinat să asigure, acestui material polimeric, anumite proprietăți proiectate: biodegradabilitate,  
3 dispersabilitate în apă și anumite proprietăți termice, utilizând, ca materii prime, deșeuri de  
4 polietilentereftalat (PET) și un diol derivat din biomasă, constând din izosorbit, precum și la o  
5 dispersie apoasă a acestui copoliester, care poate forma pelicule copoliesterice, la îndepărtarea  
6 apei prin evaporare, destinată utilizării pentru încapsularea granulelor de fertilizanți, în scopul  
7 eliberării controlate a nutrienților, ca adeziv sau agent de impregnare a hârtiei și a materialelor  
8 nețesute.

9           Aplicarea pe scară largă, în special, pentru fabricarea de butelii pentru lichide alimen-  
10 tare, a polietilentereftalatului, (PET), precum și faptul că nu este un polimer biodegradabil, con-  
11 duc la acumularea unor cantități enorme de deșeuri ale acestui material și, în consecință, induc  
12 necesitatea conversiei acestora în produse reutilizabile.

13           Pe de altă parte, există un mare interes în utilizarea produselor derivate din biomasă,  
14 ca materii prime pentru obținerea materialelor polimerice. Diolul 1,4:3.6-dianhidro-D-sorbitol,  
15 cunoscut sub denumirea de izosorbit, se obține din polizaharide derivate din cereale și are pro-  
16 prietăți foarte avantajoase, pentru utilizarea sa, drept comonomer, proprietăți constând, în  
17 principal, în lipsa de toxicitate și rigiditatea moleculei, care pot imprima polimerilor proprietăți  
18 speciale.

19           Este cunoscut un procedeu de obținere a unor copoliesteri, conținând izosorbit, unități  
20 tereftaloil și etilenglicol, preparați prin transesterificarea, în topitură, a unui polimer care nu con-  
21 ține izosorbit (exemplificat pentru polietilentereftalat) cu un polimer care conține izosorbit, la  
22 temperaturi cuprinse între 150 și 350°C, urmată de policondensare, la o temperatură de  
23 255...285°C și vid sub 0,1 mm col. Hg, prezentat în brevetul **US 6818730/2004**. Acest procedeu  
24 vizează obținerea unui copoliester cu masă moleculară mare, cu viscozitate inerentă peste  
25 0,5 dl/g, destinat prelucrării prin extrudare sau injecție, care nu este biodegradabil și nici  
26 dispersabil în apă.

27           Sunt cunoscute, de asemenea, procedee de sinteză ale unor copoliesteri aromatic-ali-  
28 fatici, unii biodegradabili sau compostabili, în funcție de raportul comonomerilor, care constau  
29 în esterificarea-transesterificarea, în topitură, a unor acizi dicarboxilici aromatici sau esteri ai  
30 acestora, în particular, acid tereftalic sau esteri, în proporție de 20...80% molar față de total  
31 componentă acidă, acid izoftalic sulfonat de sodiu sau esteri, în proporție de 0,1...10 % molar  
32 față de total componentă acidă, acizi dicarboxilici alifatici sau esteri ai acestora. În proporție de  
33 20...80% molar față de total componentă acidă, cu diferiți dioli alifatici sau (poli)oxialchilendioli,  
34 în proporție de 0...99,9% molar față de total componentă diolică izosorbit, în proporție de  
35 0,1...100% molar față de total componentă diolică, și un agent de ramificare, polifuncțional, în  
36 proporție de 0...5% molar, la temperaturi de până la 245°C, urmată de policondensare la 275°C  
37 și vid sub 2 mm col. Hg. Aceste procedee sunt descrise în brevetele: **US 6063464/2000**,  
38 **US 6368710/2002**, **US 7220815/2007**, **US 7452927/2008**, **US 7625994/2009**, și urmăresc, în  
39 principiu, obținerea unor copoliesteri prelucrabili prin extrudare sau injecție, pentru obținerea  
40 de filme, folii, fibre, spume, articole turnate sau containere, obținute prin suflare de preforme.

41           Dezavantajul acestor procedee constă în aceea că izosorbitul este încorporat, în  
42 polimer, în proporție de 50...75% față de cantitatea introdusă în reacție. Procedeele respective  
43 nu utilizează materii prime provenind din reciclarea unui deșeu.

44           Se cunosc, de asemenea, dispersii apoase, cu conținut de 20...40% copoliesteri biode-  
45 gradabili, care pot fi obținuți prin reacția dintre: cel puțin un acid dicarboxilic alifatic sau  
46 cicloalifatic sau un derivat al acestuia care poate forma esteri, preferabil, în proporție de  
47 25...35 mol% față de total componentă acidă, cel puțin un acid dicarboxilic aromatic sau un  
48 derivat al acestuia care poate forma esteri, preferabil, în proporție de 65...75 mol% față de total

# RO 127648 B1

componentă acidă, un compus conținând o grupare sulfonică, sub formă de sare a unui metal alcalin sau alcalino-pământos, în proporție de 0...10 mol%, preferabil, 3...5% față de total componentă acidă, cel puțin un compus dihidroxilic sau aminoalcool, în proporție de 40...250% gravimetric față de componentele enumerate mai sus, un extender de lanț, care poate fi un diizocianat, un divinil eter sau o bisoxazolină, în proporție de 0...10% gravimetric față de amestec, un compus având cel puțin trei grupe formatoare de legături esterice, în proporție de 0...20% gravimetric față de amestec, astfel încât copoliesterul să conțină grupe carboxil libere. Obținerea dispersiei implică neutralizarea copoliesterului, prin dispersarea, într-o soluție sau dispersie, a unui agent de neutralizare, care poate fi amoniac, trietilamină, mono, di sau trietanolamină, morfolină, la o temperatură de cel puțin 150°C. Astfel de dispersii sunt descrise în brevetele **US 6103858** /2000 și **US 6413292**/ 2002, și sunt destinate obținerii de adezivi, pentru materiale neșesute, agenți de acoperire, pentru hârtie sau îngrășăminte capsulate. Spre deosebire de prezenta invenție însă, acestea nu utilizează un polimer obținut dintr-un poliester reciclat și/sau materiale regenerabile, iar condițiile de obținere a dispersiei sunt laborioase și uneori includ utilizarea de cosolvenți.

Problemele, pe care le rezolvă invenția, constau în: utilizarea, ca materii prime, a unor deșeuri polimerice (PET) și a unui diol derivând din materiale regenerabile (izosorbit), maximizarea cantității de izosorbit, încorporată în catena poliesterică (acesta fiind cunoscut pentru mai slabă reactivitate), obținerea unui copoliester cu proprietăți proiectate: biodegradabilitate, dispersabilitate în apă, temperatura de tranziție sticloasă peste 30°C și viscozitate inerentă, cuprinsă între 0,2 și 0,4 dl/g, proprietăți interdependente și totodată aliate în contradicție (îmbunătățirea unora dintre acestea implicând deteriorarea altora, în sensul urmărit de prezenta invenție), precum și obținerea, în condiții economice și ecologice (temperaturi blânde, fără adaos de cosolvenți și agenți tensioactivi), a unei dispersii apoase a respectivului copoliester, cu un conținut convenabil de substanță uscată și care să formeze pelicule la îndepărtarea apei prin evaporare.

Procedeele de obținere a unui copoliester aromatic-alifatic, biodegradabil, dispersabil în apă, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că are loc prin transesterificare-policondensare în topitură și se desfășoară în trei etape: într-o primă etapă, are loc transesterificarea degradativă a polietilentereftalatului, PET, sub formă de deșeu provenind din ambalaje alimentare, în prezența a cel puțin doi dioli alifatici și/sau oxialchilenglicoli, dintre care unul este izosorbit, și a diesterilor acestora, obținuți *in situ*, cu acidul izoftalic 5-sulfonat de sodiu, în prezență de catalizatori de transesterificare, de preferință, tetraizopropil sau tetrabutil titanat, sau amestecuri ale acestora, la temperaturi de 190...220°C, timp de 4 h; într-o a doua etapă, are loc o esterificare parțială a grupărilor hidroxil, prezente în produșii de glicoliză, cu un acid dicarboxilic alifatic, la temperaturi de 140...220°C, un timp de 2...3 h; iar într-o a treia etapă, are loc policondensarea produșilor de reacție, obținuți în etapa a doua, la temperaturi de 220...265°C și vid progresiv, de maximum 5...10 mm Hg, timp de 4 h.

Respectivul copoliester, obținut, este constituit din: 65...72% molar, față de total componentă acidă, din unități tereftalice provenind din deșeu de polietilentereftalat, 8...10% molar, față de total componentă acidă, din unități sulfoizoftalice, 20...25% molar, față de total componentă acidă, unități provenind dintr-un acid dicarboxilic alifatic cu 4...6 atomi de carbon, și unități provenind din doi sau mai mulți dioli alifatici și oxialchilenglicoli cu 2...6 atomi de carbon, dintre care unul este etilenglicol provenit, cel puțin parțial, din deșeu de polietilentereftalat, și unul este izosorbit, în procent de 15...35% molar, față de total componentă diolică; prezintă o viscozitate inerentă de 0,20 -0,40 dl/g și temperatura de tranziție sticloasă de minimum 30°C. Acesta este biodegradabil, în condiții de temperatură și umiditate apropiate de cele ale mediului, sub influența microorganismelor mezofile, aerobe, heterotrofe, existente, în mod obișnuit, în sol, într-un interval de 30...90 zile.

# RO 127648 B1

1 Copoliesterul aromatic-alifatic, biodegradabil, dispersabil în apă, obținut din procedeu,  
se utilizează dispersat până la 35% copoliester în apă, la o temperatură de 85...90°C, fără  
3 adaos de cosolvenți sau agenți tensioactivi, rezultând o dispersie stabilă timp de 12 luni, care  
poate forma pelicule, la îndepărtarea apei prin evaporare.

5 Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- reducerea consumului de materii prime, derivând din prelucrarea petrolului, prin utiliza-  
7 rea 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  
9 și a unei materii prime, derivând din biomasă (aproximativ 10% din compoziția finală a copoli-  
esterului);

11 - creșterea randamentului procesului de sinteză a copoliesterului, prin încorporarea, în  
structura chimică a acestuia, a unei proporții de unități structurale, derivând de la izosorbit,  
13 sensibil apropiate de cea introdusă în reacție, evitând astfel pierderile;

- obținerea unui copoliester cu proprietăți proiectate, conform necesităților reclamate de  
15 domeniul de aplicare a invenției;

- simplificarea procesului de obținere a dispersiei apoase copoliesterice, permisă de  
17 însăși structura chimică și, implicit, de proprietățile fizico-chimice ale copoliesterului obținut prin  
procedeu conform invenției.

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

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

23 - intervalul de topire s-a determinat prin metoda microscopică folosind un aparat cu  
masă încălzită de tip Boetzius;

25 - pentru determinarea indicelui de aciditate ( $I_A$ ) și indicelui de hidroxil ( $I_{OH}$ ), s-au utilizat  
metodele chimice, standardizate, pentru poliesteri;

27 - 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 25°C;

29 - spectrele <sup>1</sup>H-RMN și ale probelor studiate au fost înregistrate pe un spectrofotometru  
Varian Gemini 300 cu magnet supraconductor;

31 - 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  
33 10°C/min, între -50 și 300°C.

35 Pentru testarea, în laborator, a biodegradabilității copoliesterilor, s-a utilizat următoarea  
metodologie.

37 Peste probele decupate din filmele polimerice, așezate pe suprafața unui mediu de  
cultură 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 mamă, rezultată din superna-  
39 tantul de la decantarea a 5 g sol, amestecată cu 45 ml soluție salină fiziologică. Singura sursă  
de carbon a fost reprezentată de carbonul inclus în structura chimică a derivaților copolimerici,  
41 testați. 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 a mediului de cultură, cât și a filmelor  
43 polimerice testate. Coloniile dezvoltate pe suprafața mediilor de cultură au fost caracterizate din  
punct de vedere morfologic (aspecte culturale ale coloniilor: culoarea, dimensiunea, înălțimea,  
45 aspectul, suprafața, relief), pentru stabilirea grupelor taxonomice. Identificările taxonomice ale  
microorganismelor, până la nivel de gen și specie, s-au efectuat cu ajutorul determinatoarelor  
47 speciale: Bergey (1986) și Papacostea (1976), pentru bacterii, Thom și Rapper (1945), Naumov  
(1959), Pitt (1991), Papacostea (1976), Tsuneo W., (2001), pentru fungi.

# RO 127648 B1

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

Pentru caracterizarea dispersiilor, au fost utilizate următoarele metode:

- viscozitatea dinamică medie, ( $\eta$ ), s-a determinat pe un viscozimetru rotativ cu cilindri coaxiali, tip Rhcotest 2, la temperatura de 25°C;

- evaluarea comportării viscoelastice a dispersiei apoase de copoliester s-a realizat cu un microreometru 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 fertilizanți granulați, încapsulați, utilizând dispersii apoase de copoliesteri, realizate conform invenției, în scopul reducerii levigabilității acestora și a prelungirii duratei de acțiune.

Pentru evaluarea cineticii de eliberare în sol a substanțelor active conținute în fertilizanții granulați, încapsulați, s-a utilizat următoarea metodă.

Din profilul unui sol Aluviosol cutric, caracterizat printr-o slabă aprovizionare cu elemente nutritive, un sol care necesită fertilizare minerală, pentru a putea susține recolte, s-a colectat material din orizonturile superioare. Variantele experimentale au fost realizate în casa de vegetație și au constat în amestecuri de material de sol și materiale fertilizante, respectiv, îngrășămintele minerale, complexe, acoperite cu pelicule copoliesterice, și proba martor, conștând în îngrășământul granulat ca atare. La intervale de 7 zile, timp de 42 de zile, s-au recoltat probe de sol, care au fost analizate în laborator, pentru determinarea: reacției pH, conținutului de azot total, conținuturilor de fosfor și potasiu accesibile, și a celui de nitrați, în vederea stabilirii modului în care elementele minerale sunt eliberate din cele două tipuri de îngrășămintele granulare, acoperite cu pelicule copoliesterice, în paralel cu proba martor. Datele au fost prelucrate statistic, utilizând analiza variantei (ANOVA) folosind diferențele limită pentru testul Tukey.

**Exemplul 1.** Într-o autoclavă de policondensare din  $V_2A$ , cu capacitatea de 1000 cm<sup>3</sup>, prevăzută cu manta cu difil încălzit cu rezistențe electrice, cu regulator de temperatură, agitator ancoră cu turația 60...70 rot/min, presetupă care permite realizarea, în incintă, a unui vid < 1 mm col.Hg, racord la atmosfera inertă, înregistrator de temperatură, manovacuummetru, sistem de refrigerenți ascendent - descendent de reflux parțial, din  $V_2A$ , legat la un vas de colectare a distilatului, cu racord la pompa de vid, s-au încărcat:

- 268,8 g polietilentereftalat (PET), deșeu provenit din butelii postconsum, tăiate, granulație 5/5 mm, cu următoarele caracteristici fizico-chimice, principale: masa moleculară 40.000, interval de topire 254...260°C,  $I_{OH}$  2,5...3 mg KOH/g, umiditate <0,2%, 47,36 g 1,3-dimetilizoftalat 5-sulfonat de sodiu (DMIS), produs comercial, 74,2 g dietilenglicol (DEG), produs comercial, 102,2 g izosorbit (ISOS), produs comercial, și 0,85 ml tetraizopropil titanat, produs comercial, catalizator.

S-a încălzit amestecul de reacție și s-a menținut la o temperatură cuprinsă între 190 și 220°C, sub reflux total de glicoli, cu îndepărtarea unui volum de aproximativ 13 ml metanol, rezultat din transesterificarea DMIS cu glicolii prezenți în mediul de reacție și a eventualelor urme de apă (prin sistemul de refrigerenți ascendent-descendent cu refrigerentul ascendent încălzit la 105°C), timp de 4 h. După finalizarea reacției de transesterificare degradativă, s-a răcit masa de reacție la 140°C și s-au adăugat 64,4 g acid adipic (AA) produs comercial. S-a reluat încălzirea și s-a menținut amestecul de reacție la temperatura de 140...220°C, timp de

# RO 127648 B1

1 2...3 h, timp în care s-au distilat aproximativ 16 ml de apă, rezultată din esterificarea produșilor  
reacției de transesterificare degradativă cu acidul adipic. După atingerea temperaturii de 220°C  
3 și distilarea cantității stoichiometrice de apă, s-a aplicat treptat un vid între 200 și 5 mm col.Hg,  
vid final și s-a continuat încălzirea, timp de aproximativ 4 h, până la atingerea temperaturii de  
5 265°C. S-au colectat aproximativ 68 ml amestec de glicoli.

A rezultat un copoliester galben-brun, C1.

7 Caracterizarea structurală, prin <sup>1</sup>H-RMN, a copoliesterului a evidențiat o compoziție a  
acestuia, de 34% molar ISOS și 42% molar DEG față de total componentă diolică și 22%  
9 molar AA față de total componentă acidă.

11 Caracteristicile structurale și fizico-chimice ale copoliesterului sunt prezentate în  
tabelul 1.

13 4 g de polimer s-au dizolvat în 20 ml cloroform la temperatura camerei, sub agitare, timp  
de 4 h. S-a obținut o soluție transparentă, care a fost turnată într-o placă Petrii, cu diametrul de  
10 cm, izolată cu o folie de polietilenă, și s-a lăsat la evaporare timp de 48 h. A rezultat un film  
15 polimeric transparent, de culoare galben ușor brun, care a fost testat din punct de vedere al  
biodegradabilității.

17 Testele de biodegradabilitate au relevat următoarele:

- dezvoltarea coloniilor bacteriene a fost abundentă. Genuri determinate: *Eubacterii*  
19 *Pseudomonas*; *Arthrobacter Bacillus*; *Actinomicete Actinomyces*, *Streptomyces*. S-au dezvoltat  
11 specii de microfloră fungică. Genuri identificate: *Chaetomium* și *Gliocladium*. După 75 de zile  
21 de incubare: structura polimerului a fost în majoritate biodegradată, dar au persistat resturi fine  
de peliculă. Nu s-au observat efecte toxice asupra comunităților microbiene.

23 **Exemplul 2.** Se consideră același procedeu de sinteză, descris în exemplul 1, cu  
deosebirea că, în autoclava de laborator, s-au încărcat, inițial: 268,8 g PET deșeu, 49,14 g  
25 DMIS , 103,88 g DEG, 61,32 g ISOS și 0,85 ml tetraizopropil titanat, catalizator, în cursul  
reacției de transesterificare degradativă, s-au distilat aproximativ 13,5 ml metanol, la etapa de  
27 esterificare, s-au adăugat 75,92 g AA și s-au distilat aproximativ 19 ml apă. La policondensare,  
s-au colectat aproximativ 64 ml distilat. A rezultat un copoliester galben-brun, C2.

29 Caracterizarea structurală, prin <sup>1</sup>H-RMN, a copoliesterului rezultat, a evidențiat o  
compoziție a acestuia de 19,4% molar ISOS și 48,5% molar DEG față de total componentă  
31 diolică și 26% molar AA față de total componentă acidă.

33 Caracteristicile structurale și fizico-chimice ale copoliesterului sunt prezentate în  
tabelul 1.

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

37 Testele de biodegradabilitate au relevat următoarele:

- Dezvoltarea coloniilor bacteriene a fost abundentă. Genuri determinate: *Eubacterii*  
39 *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Actinomicete-Actinomyces*. S-au dezvoltat 9 specii de *microflora*  
*fungiea*. Genuri identificate: *Aspergillus fumigatus*, *Penicillium*, seria *janthinellum*. După 75 de  
zile de incubare: structura polimerului a fost biodegradată complet. Nu s-au observat efecte  
41 toxice asupra comunităților microbiene.

43 **Exemplul 3.** Se consideră același procedeu de sinteză descris în exemplul 1, cu  
deosebirea că, în autoclava de laborator, s-au încărcat, inițial: 268,8 g PET deșeu, 59,2 g DMIS,  
103,88 g DEG, 61,32 g ISOS și 0,85 ml tetraizopropil titanat, catalizator, în cursul reacției de  
45 transesterificare degradativă, s-au distilat aproximativ 16,5 ml metanol, la etapa de esterificare,  
s-au adăugat 58,4 g AA și s-au distilat aproximativ 14,5 ml apă. La policondensare, s-au  
47 colectat aproximativ 66 ml distilat. A rezultat un copoliester galben-brun, C3.

# RO 127648 B1

Caracterizarea structurală, prin <sup>1</sup> H-RMN, a copoliesterului rezultat, a evidențiat o compoziție a acestuia, de 20,5% molar ISOS și 48% molar DEG față de total componentă diolică și 21% molar AA față de total componenta acidă.	1 3
Caracteristicile structurale și fizico-chimice ale copoliesterului sunt prezentate în tabel.	
Un film polimeric a fost obținut conform procedurii descris în exemplul 1, care a fost testat din punct de vedere al biodegradabilității.	5
Testele de biodegradabilitate au relevat următoarele:	7
- dezvoltarea coloniilor bacteriene a fost abundentă. Genuri determinate: <i>Eubacterii</i> - <i>Pseudomonas</i> , <i>Bacillus</i> ( <i>Bacillus cereus</i> , <i>Bacillus megaterium</i> ); Actinomicete - <i>Actinomyces</i> , <i>Streptomyces</i> . Microflora fungică: genuri identificate: <i>Aspergillus</i> , <i>Absidia</i> , <i>Paecilomyces</i> , <i>Alternaria</i> , <i>Scopulariopsis</i> , <i>Bipolaris</i> . <i>Bipolaris</i> 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 peliculă nedegradată. Nu s-au observat efecte toxice asupra comunităților microbiene.	9 11 13
<b>Exemplul 4.</b> Se consideră același procedeu de sinteză, descris în exemplul 1, cu deosebirea că, în autoclava de laborator, se încarcă, inițial: 268,8 g PET deșeu, 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, se distilează aproximativ 13,5 ml metanol, la etapa de esterificare, se adaugă 52 g anhidridă succinică (AS) și se distilează aproximativ 9,5 ml apă. La policondensare, s-au colectat aproximativ 69 ml distilat. A rezultat un copoliester brun, C4.	15 17 19
Caracterizarea structurală, prin <sup>1</sup> H-RMN, a copoliesterului rezultat, a evidențiat o compoziție a acestuia de 25,8% molar ISOS și 45% molar DEG față de total componentă diolică și 25% molar AS față de total componentă acidă.	21 23
Caracteristicile structurale și fizico-chimice ale copoliesterului sunt evidențiate în tabel.	
<b>Exemplu comparativ.</b> Se consideră același procedeu de sinteză, descris în exemplul 1, cu deosebirea că, în autoclava de laborator, se încarcă, inițial: 268,8 g PET deșeu, 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, se distilează aproximativ 17,5 ml metanol, la etapa de esterificare, se adaugă 79,42 g AA și se distilează aproximativ 19,5 ml apă. La policondensare, s-au colectat aproximativ 130 ml distilat. A rezultat un copoliester gălbui, EC.	25 27 29
Caracterizarea structurală, prin <sup>1</sup> H-RMN, a copoliesterului rezultat, a evidențiat o compoziție a acestuia, de aproximativ 58% molar DEG față de total componentă diolică și 26% molar AA față de total componentă acidă.	31 33
Caracteristicile structurale și fizico-chimice ale copoliesterului sunt evidențiate în tabel.	
Un film polimeric a fost obținut conform procedurii descris în exemplul 1, care a fost testat din punct de vedere al biodegradabilității.	35
Testele de biodegradabilitate au relevat următoarele:	37
- dezvoltarea coloniilor bacteriene a fost abundentă. Genuri determinate: Bacterii: <i>Pseudomonas</i> și Actinomicete <i>Actinomyces</i> . S-au dezvoltat 8 specii de microfloră fungică cu aderență la film. Specia dominantă: <i>Paecilomyces elegans</i> . Genuri identificate: <i>Absidia</i> , <i>Aspergillus</i> și <i>Chaetomium</i> . S-au instalat puncte de atac asupra structurii polimerului. Nu s-au observat efecte toxice asupra comunităților microbiene.	39 41
	43

COD Copoliester	RAPORTUL REACTANȚILOR							PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE				
	ACIZI, % molar/total acizi				DIOLI, %molar/total dioli			Interval topire °C	T <sub>g</sub> , °C	I <sub>A</sub> mg KOH/g	I <sub>OH</sub> mg KOH/g	[η] <sub>inh</sub> 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.** Într-o instalație de laborator, compusă dintr-un balon din sticlă, prevăzut cu agitator cu cap flexibil, tip elice multiplă, cu o turație de 800 rot/min, termometru și pâlnie de picurare a apei, încălzit într-o calotă electrică, s-a introdus o cantitate de 70 g copoliester C1. S-a încălzit balonul la 85...90°C, peste limita minimă a intervalului de topire a copoliesterului.

Pentru dispersarea copoliesterilor, s-au introdus 140 ml apă distilată, încălzită la temperatura de 90°C, în porții mici, sub agitare energetică, în timp de aproximativ 2,5 h.

După inversarea fazei dispersate (apă/ulei → ulei/apă), sesizată prin scăderea bruscă a viscozității dispersiei, s-a oprit încălzirea și s-a menținut agitarea până la atingerea unei temperaturi de 30 °C.

S-a obținut o dispersie brună translucidă, D1.

Compoziția finală a dispersiei a fost de 35% fază uscată în apă.

Dispersia a fost stabilă la stocare, fără depunere de solide sau gelifiere, timp de 12 luni.

Viscozitatea dinamică a dispersiei, determinată cu viscozimetrul rotativ cu cilindri coaxiali, a fost de 33 cP.

Evaluarea comportării viscoelastice a dispersiei apoase de copoliester, cu microreometrul cu transformată Fourier, a evidențiat faptul că proba are o comportare de fluid viscoelastic Maxwell, urmând foarte bine ecuațiile reologice ale acestui model. Viscozitatea dinamică, la viteza unghiulară ( $\omega$ ) 0, a fost de 200 mPa s.

Determinarea dimensiunilor particulelor dispersiei, prin DLS, a evidențiat existența a trei 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 gelifiere, timp de 12 luni.

**Exemplul 8.** Pentru obținerea îngrășămintelor 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 fertilizanți 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 mediană a acesteia. Granulele de fertilizanți



# RO 127648 B1

sunt astfel forțate să curgă în mod ciclic. Spray-erea 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, tip, proveniența S.C. MONDISTAR S.R.L, a fost un îngrășământ granulat compus (N-P-K), cu compoziția 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.	1
Încapsularea s-a realizat în regim discontinuu, în porții de 400 g de îngrășământ. 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 îngrășământ neacoperit. Granulele de fertilizator au fost menținute în coloană, sub curentul de aer cald, timp de aproximativ 30 min, plus 10 min, 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 h.	3
Îngrășămintele încapsulate, obținute, nu au prezentat lipiciozitate sau tendința de aglomerare, la temperatura ambiantă.	5
S-a obținut varianta de îngrășămintă încapsulate G1, utilizând dispersia D1, preparată conform exemplului 5.	7
Proba de îngrășămintă granulate, compuse, (N-P-K) G1, acoperite cu pelicule de copoliester biodegradabil C1, au fost testate, în vederea determinării cineticii de eliberare a substanțelor active în sol.	9
Rezultatele testelor sunt prezentate mai jos.	11
<b>Exemplul 9.</b> Similar, a fost preparată varianta de îngrășămintă încapsulate G2, utilizând dispersia D2, preparată conform exemplului 6.	13
Proba de îngrășămintă granulate, compuse, (N-P-K) G2, acoperite cu pelicule de copoliester biodegradabil C2, a fost testată în vederea determinării cineticii de eliberare a substanțelor active în sol.	15
Rezultatele testelor sunt prezentate mai jos.	17
<i>Rezultatele testelor de determinare a cineticii de eliberare în sol a substanțelor active conținute în îngrășămintele granulate, compuse, acoperite cu pelicule de copoliesteri biodegradabili</i>	19
<i>Conținut de azot total (Nt)</i>	21
- După etapa I, la 7 zile de la aplicarea fertilizanților, conținutul de azot total a fost, în varianta G1, cu 16,7%, respectiv, în varianta G2, cu 24,2% mai mici, comparativ cu varianta martor.	23
- După 35 de zile de la aplicarea fertilizanților, conținuturile de azot total din sol s-au egalizat, în variantele cu îngrășămintă acoperite cu pelicule copoliesterice, comparativ cu varianta martor. Datele globale arată că structura copoliesterului C2 este mai ușor biodegradabilă, decât structura copoliesterului C1.	25
<i>Conținut de nitrați</i>	27
După etapa 1, la 7 zile de la aplicarea fertilizanților, conținuturile de nitrați au fost foarte mici și aproximativ egale între cele două variante și varianta martor.	29
Începând cu etapa a III-a (21 de zile), apar diferențe, care se accentuează foarte mult, în etapa a VI-a, la 42 de zile de experimentare, devenind mai mult decât semnificative, cu 81,8% G1 și 282,8% G2, mai mari comparativ cu varianta martor.	31
Valorile globale, prelucrate statistic, confirmă faptul că cea mai ridicată producție de nitrați s-a înregistrat în varianta G1, unde conținutul de nitrați a fost cu 28,3% mai mare, comparativ cu varianta martor.	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

# RO 127648 B1

## 1            *Conținut de fosfor mobil ( $P_{At}$ )*

3            După etapa I, la 7 zile de la aplicarea fertilizanților, conținutul de fosfor eliberat în sol a  
5            fost semnificativ mai mic, în variantele cu îngrășăminte acoperite cu pelicule copoliesterice,  
7            comparativ cu varianta martor, cu: 43,2% G1, respectiv, 28,8% G2, tendință care s-a menținut  
9            până la 21 de zile de la aplicarea fertilizanților.

11           În varianta G2, conținutul de  $P_{At}$  a fost superior, cu valori semnificative, comparativ cu  
13           varianta G1, cu 20,2%.

15           Valorile globale ale conținutului de  $P_{At}$  arată diferențe semnificative atât între variantele  
17           de îngrășăminte încapsulate și martor, cu 27,4% - G1 și 15,1% - G2 mai mici, cât și între varian-  
19           tele de îngrășăminte încapsulate cu copoliesteri, cu 14,5% - G1 mai mici comparativ cu G2.

## 21           *Conținut dc potasiu mobil ( $K_{AL}$ )*

23           La etapa I, la 7 zile de aplicarea fertilizanților în sol, conținutul de  $K_{AL}$ , în varianta G1, a  
25           fost semnificativ mai mic decât în varianta martor, cu 27,2%. În cazul variantei G2, conținutul  
27           de  $K_{AL}$  a fost aproape egal cu cel din martor, cu numai 2,1% mai redus.

29           În etapa a V-a, la 35 de zile de la aplicarea fertilizanților în sol, diferențele între variante  
31           devin ne semnificative, dar încă inferioare celei din martor, mai pregnant, în varianta G1.

33           În etapa a VI-a, la 42 de zile, deja conținutul de  $K_{AL}$ , în variantele cu îngrășăminte  
35           acoperite cu pelicule copoliesterice, devine semnificativ mai ridicat decât cel din varianta martor,  
37           cu 48,3% - G1 și 55,1% - G2.

39           Datele globale ale conținutului de  $K_{AL}$  arată clar diferențele semnificative, în ceea ce  
41           privește dinamica eliberării potasiului din cele două structuri copoliesterice, utilizate pentru  
43           încapsularea îngrășămintelor minerale cu NPK, și anume, că varianta G1 eliberează mai lent  
45           potasiul, comparativ cu varianta G2, cu 9,6%.

47           Considerând viteza de eliberare a elementelor minerale din îngrășămintele încapsulate,  
49           comparativ cu proba martor de îngrășământ neîncapsulat, se poate afirma că cele două  
51           variante de pelicule copoliesterice sunt biodegradabile, varianta C1 având o viteză de biode-  
53           gradare mai mică decât C2.

1. Procedeu de obținere a unui copoliester aromatic-alifatic, biodegradabil, dispersabil în apă, **caracterizat prin aceea că** are loc prin transesterificare-policondensare în topitură și se desfășoară în două etape: într-o primă etapă, are loc transesterificarea degradativă a poli-etilentereftalatului, PET, sub formă de deșeu, provenind din ambalaje alimentare, în prezența a cel puțin doi dioli alifatici și/sau oxialchilenglicoli, dintre care unul este izosorbit, și a diesterilor acestora, obținuți *in situ*, cu acidul izoftalic 5-sulfonat de sodiu în prezență de catalizatori de transesterificare, de preferință, tetraizopropil sau tetrabutil titanat, sau amestecuri ale acestora, la temperaturi de 190...220°C, un timp de 4 h. Într-o a doua etapă, are loc o esterificare parțială a grupărilor hidroxil, prezente în produșii de glicoliză, cu un acid dicarboxilic alifatic, la temperaturi de 140...220°C, un timp de 2...3 h, iar într-o a treia etapă, are loc policondensarea produșilor de reacție, obținuți în etapa a doua, la temperaturi cuprinse între 220 și 265°C, și vid progresiv, de maximum 5...10 mm Hg, un timp de 4 h. 3
2. Procedeu de obținere a unui copoliester, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectivul copoliester este constituit din: 65...72% molar, față de total componentă acidă, din unități tereftalice, provenind din deșeu de polietilentereftalat, 8...10% molar, față de total componentă acidă, din unități sulfoizoftalice, 20...25% molar, față de total componentă acidă, unități provenind dintr-un acid dicarboxilic alifatic cu 4...6 atomi de carbon, și unități provenind din doi sau mai mulți dioli alifatici și oxialchilenglicoli cu 2...6 atomi de carbon, dintre care unul este etilenglicol, provenit, cel puțin parțial, dintr-un deșeu de polietilentereftalat, și unul este izosorbit, în procent de 15...35% molar față de total componentă diolică. 15
3. Procedeu de obținere a unui copoliester, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectivul copoliester prezintă viscozitate inerentă de 0,20...0,40 dl/g și temperatura de tranziție sticloasă, de minimum 30°C. 17
4. Procedeu de obținere a unui copoliester, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectivul copoliester este biodegradabil, în condiții de temperatură și umiditate apropiate de cele ale mediului, sub influența microorganismelor mezofile, aerobe, heterotrofe, existente, în mod obișnuit, în sol, într-un interval de 30...90 zile. 19
5. Procedeu de obținere a unui copoliester aromatic-alifatic, biodegradabil, dispersabil în apă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, până la 35% copoliester se dispersează în apă, la o temperatură de 85...90°C, fără adaos de cosolvenți sau agenți tensio-activi, rezultând o dispersie stabilă timp de 12 luni, care poate forma pelicule, la îndepărtarea apei prin evaporare. 21
- 23
- 25
- 27
- 29
- 31
- 33

