



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00819**

(22) Data de depozit: **16.08.2011**

(41) Data publicării cererii:
29.03.2013 BOPI nr. 3/2013

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

• DULDNER MONICA MIRELA,
CALEA MOȘILOR NR.262, BL.8, SC.B,
ET.7, AP.53, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• IANCU STELA, STR. CLUJ NR. 81, BL. 9,
SC. C, ET. 5, AP. 95, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

(54) **PLASTIFIANȚI OLIGOESTERICI PENTRU PVC ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTORA DIN DEȘEURI DE POLIETI-
LENTEREFALAT (PET)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la plastifianți pentru PVC și la un procedeu pentru obținerea acestora. Plastifianții conform invenției sunt constituiți, în procente molare, față de componenta acidă, din 50...75% unități structurale tereftalice, 25...50% unități structurale derivate de la acizi dicarboxilici sau policarboxilici, alifatici sau aromatici, și din 20...52%, față de componenta diolică, unități structurale de etilenglicol și 48...80%, față de componenta alcoolică totală, unități structurale de alcooli monohidroxicilici alifatici liniari sau ramificați. Procedeu conform invenției constă din aceea că, într-o primă etapă, are loc alcooliza deșeurilor de PET cu

alcooli monohidroxicilici, în prezență de catalizatori de esterificare-transesterificare, la 180...220°C și presiune atmosferică, timp de 2...4 h, esterificarea cu produsul obținut în prima etapă a unor anhidride sau acizi di sau policarboxilici, alifatici sau aromatici, la 140...180°C și presiune atmosferică, timp de 2 h, esterificarea produsilor rezultați cu alcooli monohidroxicilici la temperaturi de 180...250°C, timp de 4 h, și distilarea alcoolilor liberi și creșterea masei moleculare, prin aplicare de vid de 50 mm Hg timp de 1...2 h, la o temperatură de 250°C.

Revendicări: 4

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).



PLASTIFIANTI OLIGOESTERICI PENTRU PVC SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA DIN DESEURI DE POLIETILENTEREFTALAT (PET).

DOMENIUL TEHNIC IN CARE POATE FI FOLOSITA INVENTIA

Inventia se refera la o serie de plastifianti oligoesterici pentru PVC, cu structura chimica dirijata, care imprima anumite proprietati de performanta (solvabilitate, miscibilitate, compatibilitate, comportare la temperatura joasa, difuzivitate, volatilitate, rezistenta la extractie in solventi polari sau nepolari, etc) si tendinta redusa de migrare, adecvate domeniului de aplicare al compoundului de PVC si la un procedeu flexibil de sinteza a acestora, pornind de la deseuri de PET ca materie prima.

STADIUL ANTERIOR AL TEHNICII

Polietilentereftalatul este un poliester aromatic cu excelente proprietati termice si mecanice si remarcabile proprietati chimice, folosit in cantitati de milioane de tone pe an, intre altele, la fabricarea de ambalaje, in special butelii pentru lichide alimentare si nealimentare. Utilizarea pe scara larga a acestui polimer si faptul ca nu este biodegradabil creeaza cantitati imense de deseuri. De aceea, o problema cheie in ultimii ani, o constituie conversia deseurilor de PET in materiale reutilizabile. Reciclarea PET-ului este deasemenea importanta pentru conservarea resurselor de petrol. Sunt cunoscute numeroase metode de reciclare a PET. Printre acestea, reciclarea chimica este intens investigata in ultimii ani, fiind in cea mai mare masura in concordanta cu principiile sustenabilitii. Structura chimica a catenei de PET poate fi modificata utilizand comonomeri adecvati, astfel incat sa rezulte oligomeri cu structura chimica si proprietati dirijate.

In contextul interactiunii prietenoase cu mediul inconjurator, un mare interes este prezent deasemenea, in fabricarea de materiale ecologice, lipsite de toxicitate. In acest sens reglementarile parlamentului european si consiliului Europei interzic deja utilizarea a sase ftalati monomeri (diesteri ai acidului ftalic), si anume: di (2-etilhexil) ftalat , dibutil ftalat, benzil butil ftalat , di-n-octil ftalat, di- izodecil ftalat, di- izononil ftalat, ca plastifianti pentru PVC, in concentratii mai mari de 0,1 %, la fabricarea de jucarii si alte articole pentru ingrijirea copiilor, ca si la fabricarea de articole de uz medical, existand in continuare preocupari pentru restrictionarea utilizarii acestora. S-a creat astfel necesitatea sporirii eforturilor pentru inlocuirea lor cu alti compusi, care sa aiba proprietati de performanta similare, sa nu migreze in mediul inconjurator si sa fie ieftini.

In acest context, s-a constatat ca este posibil ca, prin destructia chimica a deseurilor de PET, sa se obtina compusi cu structura bis-esterica, utilizabili ca plastifianti la prelucrarea PVC.

Obtinerea de plastifianti prin destructia chimica a PET este citata in **US Pat 5,101,064** si **US Pat 5,319,128 (Dupont, et al.)**, care descriu obtinerea de diesteri ai acidului tereftalic prin alcooliza PET in prezenta a diferiti alcooli cu masa moleculara mare.

Desi acesti compusi nu contin acidul o-ftalic incriminat, capacitatea de migrare a acestora in mediu este oarecum similara cu cea a diesterilor o-ftalici, fiind esteri monomeri, de aceea masa moleculara cu aceea a diesterilor o-ftalici corespunzatori.

US Pat 5,068,395 (Bathe) prezinta un procedeu de preparare a unor plastifianti poliesterici prin destructia chimica a deseurilor de PET in prezenta unor esteri ai anhidridei trimelitice cu un polioliol cu masa moleculara 60- 650 si un alcool linear cu 8-10 atomi de carbon, obtinuti anterior. Copolimerul rezultat, cu continut de grupari hidroxilice terminale, este apoi reactionat cu un acid gras cu 12-18 atomi de carbon.

Procedeul descris este insa destul de complicat (implica utilizarea unui numar mare de materii prime si etape de sinteza) si costisitor.

Kilinç, S.; İyim, T. B.; Emik, S.; Özgümüş, S. Polimer –Plastics Technology and Engineering. 2005, Volume 44, Numbers 8-9 descriu obtinerea unui plastifiant poliesteric pentru PVC prin depolimerizarea polietilentereftalatului cu etilenglicol in prezenta de catalizator acetat de zinc. Produsul de reactie, cu continut mare de grupe hidroxil terminale, a fost reactionat cu acid adipic in cantitate echivalenta. Procedeul conduce la obtinerea de plastifianti secundari, utilizabili, in amestec cu dioctilftalatul, la plastifierea PVC-ului.

Produsul obtinut este un polimer (copoliester alifatic-aromatic), cu grupari terminale hidroxil sau carboxil, care nu contine in structura chimica unitati structurale alchilice cu masa moleculara mare (C8-C10), in pozitii capat de lant sau catene laterale, care pot imprima plastifiantului anumite proprietati specifice.

EXPUNEREA INVENTIEI

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia

Problemele pe care le rezolva inventia constau in: obtinerea unor oligoesteri utilizabili ca plastifianti la prelucrarea PVC, prezentand structura chimica si masa moleculara dirijate functie de proprietatile de performanta urmarite pentru aplicatiile specifice ale compoundului de PVC, asigura PVC-ului ingredient proprietati fizico-mecanice similare cu cele imprimate de plastifiantii

consacrati si au tendinta redusa de migrare fata de dioctilftalat, in contextul international al restrictiilor impuse acestuia din urma, si realizarea unui procedeu flexibil de sinteza, destinat sa asigure respectivilor oligoesteri rezultati o structura chimica controlata si o masa moleculara proiectata, functie de caracteristicile de performanta urmarite la ingredierea PVC-ului, si care constituie, in acelasi timp, un procedeu de reciclare chimica a deseurilor de polietilentereftalat.

Solutiile de rezolvare a problemelor

Plastifiantii oligoesterici conform inventiei au structura chimica proiectata, care le imprima caracteristicile de performanta (solvabilitate, compatibilitate, miscibilitate, difuzivitate, volatilitate, comportare la temperatura joasa, rezistenta la extractie in solventi polari sau nepolari, etc) adecvate aplicatiei specifice a PVC-ului ingrediat, si anume sunt constituiti din: 50-75 % molar fata de total componenta acida unitati structurale tereftalice provenid din PET; 25-50 % molar fata de total componenta acida unitati structurale derivand de la alti acizi dicarboxilici sau policarboxilici alifatici sau aromatici; 20 -52 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale de etilenglicol provenind din PET; 48-80 % molar fata de total componenta alcoolica unitati structurale de alcooli monohidroxicilici alifatici liniari sau ramificati, au un indice de hidroxil < 12 mg KOH / g si un indice de aciditate < 5 mg KOH / g. si, în aceleasi conditii de prelucrare, imprima compoundului de PVC proprietati specifice : duritatea Shore A, extensie la rupere, rezistenta la rupere la tractiune, rezistenta la alungire la rupere comparabile sau superioare si tendinta de migrare redusa, comparativ cu dioctilftalatul, considerat ca etalon.

Procedeul de obtinere a plastifiantilor oligoesterici conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin succesiunea specifica a operatiilor: (1) alcooliza deseurilor de polietilentereftalat provenind din butelii alimentare cu alcooli monohidroxicilici alifatici cu masa moleculara mare, cu catena liniara sau ramificata, la un raport molar alcool: PET cuprins intre 1 -1.2 : 1, in prezenta de catalizatori de esterificare-transesterificare in proportie de 0,05- 0,3 % molar fata de total acizi, la temperaturi de 180-220°C si presiune atmosferica, timp de 2-4 ore, asigura incorporarea deseurilor de polietilentereftalat in compozitia chimica a produsilor finali si gradul de scindare a deseurilor de PET necesar pentru obtinerea compozitiei finale si masei moleculare proiectate; (2) esterificarea unor acizi di sau policarboxilici alifatici sau aromatici, sau derivati ai acestora (anhidride) cu produsii obtinuti in etapa (1), la un raport molar acid : PET cuprins intre 0,4-1 : 1, la temperaturi 140-180°C si presiune atmosferica, timp de aproximativ 2 ore, pana la atingerea unui indice de aciditate corespunzator esterificarii complete a unei grupari functionale carboxil,

conduce la esterificarea respectivei grupari carboxil a acidului di sau policarboxilic cu gruparile hidroxil prezente in mediul de reactie, asigurand astfel formarea unor oligomeri care contin atat unitati structurale tereftalice cat si unitati structurale derivand de la acidul modifierator precum si un raport proiectat intre unitatile structurale aromatice si alifaticе provenind din acizii di si/sau policarboxilici; (3) esterificarea produsilor obtinuti in etapa (2) cu alcooli monohidroxilici alifatici cu catena liniara sau ramificata, la raport molar alcool monohidroxilic: acid di sau policarboxilic cuprins intre 0- 1,7 : 1, la temperaturi cuprinse intre 180-250 °C, timp de aproximativ 4 ore, pana la distilarea cantitatii stoechiometrice de apa rezultata din reactiile de esterificare, asigura esterificarea quasicompleta a gruparilor carboxil ale acizilor modifieratori precum si un continut proiectat de unitati structurale polare si nepolare liniare sau ramificate, si (4) distilarea alcoolilor liberi si policondensare prin aplicarea unui vid maxim de 50 mm Hg timp de 1-2 ore, la temperatura de 250 °C, astfel incat sa se atinga un indice de hidroxil < 12 mg KOH / g si un indice de aciditate < 5 mg KOH / g., asigura omogenitatea produsului final si cresterea masei moleculare precum si prin asocierea selectiva a materiilor prime si modificarea raportului acestora.

Avantajele inventiei in raport cu stadiul tehnicii.

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje:

- diversificarea productiei de plastifianti pentru prelucrarea PVC.
- reducerea costurilor cu materiile prime, prin utilizarea unei cantitati semnificative (25 - 50 % gravimetric din compozitia finala a plastifiantului oligoesteric) de deseu polimeric (PET);
- realizarea unei tehnologii flexibile, care permite obtinerea unor produse cu structura chimica dirijata, conducand astfel la obtinerea anumitor proprietati urmarite ale produsilor finali, in functie de caracteristicile de performanta necesare aplicatiei specifice a compoundului de PVC;
- realizarea unei tehnologii de reciclare a unui deseu polimeric (PET) care se acumuleaza in cantitati foarte mari si nu este biodegradabil;
- reducerea consumului de materii prime provenind din prelucrarea petrolului;

PREZENTAREA DETALIATA A INVENTIEI

In termeni de consum, PVC este unul din cele mai importante materiale plastice disponibile, care poate dobandi, prin amestecarea cu diferiti aditivi, o gama larga de proprietati fizice, chimice si mecanice utile in numeroase aplicatii, care variaza de la ambalaje la dispozitive

medicale, jucarii, materiale de constructie, izolatii pentru cabluri electrice, imbracaminte sau mobilier.

Selectia plastifiantului optim pentru a putea fi folosit intr-o anumita aplicatie este orientata de citerii economice, reglementari toxicologice, usurinta prelucrarii si performanta in produsul finit.

Proprietatile cheie de performanta ale plastifiantilor sunt functie de concentratia de plastifiant (phr) si structura chimica.

Structura chimica, masa moleculara si arhitectura moleculara a plastifiantului afecteaza proprietatile amestecului; astfel, modificari in proiectarea plastifiantului pot fi utilizate pentru modificarea performantelor materialului final.

Diferiti plastifianti vor prezenta caracteristici diferite atat in usurinta cu care formeaza materialul plastifiat cat si in caracteristicile mecanice si fizice rezultate ale produsului flexibil, datorita diferentelor in forta interactiilor plastifiant-polimer sau plastifiant –plastifiant. Astfel de efecte pot fi ilustrate in urmatoarele exemple:

- in garniturile de PVC pentru frigidere se folosesc plastifianti adecvati pentru temperatura joasa si care prezinta o migratie controlata, pentru evitarea microfisurarii partii interioare (captuselii) a usilor de PVC;

-pentru cablurile electrice selectia plastifiantului depinde de performantele pe care trebuie sa le prezinte materialul izolator, astfel produsele care se utilizeaza la temperatura mai inalta necesita utilizarea unui plastifiant cu proprietati mai bune de permanenta;

-plastifiantii care se topesc la temperatura joasa imbunatatesc procesabilitatea si rezistenta la patare a foliilor vinilice de acoperire a pardoselelor sau protejeaza fibrele care compun anumite tipuri de covoare sau mochete, datorita volatilizarii;

-produsele proiectate pentru utilizari exterioare vor necesita plastifianti cu mai buna permanenta;

-produsele turnate utilizate pentru interioarele auto vor utiliza plastifianti rezistenti la extractia in apa, datorita performantelor de rezistenta la aburire, cerute de producatori;

-adezivii si agentii de etansare folosesc in general plastifianti cu solvabilitate imbunatatita si temperatura mai mica de topire.

Pentru ca un plastifiant sa fie eficace si util in PVC trebuie sa contina doua tipuri de unitati structurale, polare si nepolare. Portiunea polara a moleculei trebuie sa fie capabila sa se lege reversibil cu PVC-ul, inmuindu-l, in timp ce portiunea nepolara a moleculei permite controlarea

interactiilor, astfel incat plastifiantul sa nu fie un solvent atat de puternic incat sa distruga cristalinitatea polimerului. Echilibrul intre portiunile polare si nepolare ale moleculei este critic pentru controlul efectului de solubilizare. Exemple de componente polare pot fi gruparile carbonil ale functiunilor esterice si, intr-o masura mai mica, nucleeele aromatice; portiunea nepolara poate fi o catena laterala alifatica a unui ester sau poliester.

Plastifiantii puternic solvatanti au polaritate si / sau aromaticitate mai mare.

Plastifiantii care prezinta proprietati imbunatatite la temperatura joasa, sunt mai putin solvatanti si au difuzivitate mai mare, au o structura chimica cu polaritate slaba (raport mic unitati structurale polare / nepolare, sunt in general alifatici)

Esterii dibazici alifatici prezinta proprietati exceptionale la temperatura joasa. Alcoolii cu masa moleculara mai mica sunt utilizati cu acizi cu masa moleculara mai mare si invers, astfel incat continutul total de carbon / molecula sa fie cuprins in intervalul $C_{18} - C_{26}$. Acesta mentine raportul nepolar / polar necesar pentru asigurarea compatibilitatii cu PVC-ul, alaturi de proprietatile la temperatura joasa. Structurile linear alchilice conduc la performante la temperatura joasa ca si la volatilitate scazuta, in timp ce structurile alchilice ramificate sunt utilizate in aplicatii la temperatura joasa care necesita o difuzivitate mai slaba. Sub aspectul negativ, plastifiantii pentru temperaturi joase au o compatibilitate slaba pentru PVC si pierdere mare datorata difuziei in produsele finite.

Plastifiantii cu volatilitate mica, au, in general mase moleculare mari, care se reflecta deasemenea in presiunea de vapori mica. Dimpotriva, plastifiantii cu masa moleculara mica sunt mai volatili. In unele cazuri, de exemplu in cazul ftalatilor, cresterea masei moleculare creste raportul functionalitatilor nepolare / polare, pana la aparitia scaderii compatibilitatii la mase moleculare mai mari.

Doua familii chimice sunt utilizate ca plastifianti cu volatilitate mica: trimelitatii si poliesterii.

Plastifiantii puternic solvatanti prezinta o difuzivitate slaba, datorita interactiilor puternice cu matricea polimerica. Difuzivitatea slaba este deasemenea determinata de masa moleculara mare si structura izomerica puternic ramificata.

Cu cat viscozitatea plastifiantului este mai mare, cu atat permanenta sa este mai mare.

Polaritatea, sau raportul O /C, are influenta si asupra rezistentei la extractie a compoundingurilor polimerice. Materialele cu polaritate mai mica prezinta o rezistenta mai buna fata de fluidele polare, cum ar fi apa cu sapun.

Plastifiantii poliesterici confera, pe langa volatilitate slaba, difuzivitate slaba si stabilitate.

Procedeu de sinteza, din deseuri de polietilentereftalat, a unor plastifianti oligoesterici pentru PVC, descris de prezenta inventie este un procedeu de alcooliza –esterificare in topitura.

Pentru caracterizarea fizico-chimica si structurala a oligoesterilor obtinuti conform inventiei au fost utilizate urmatoarele metode:

Indicele de aciditate (I_A) al oligoesterilor s-a determinat conform ASTM-D4662 -98

Indicele de hidroxil (I_{OH}) al oligoesterilor s-a determinat conform ASTM-D4274-

Continutul de apa (%) s-a determinat prin metoda Karl – Fischer, conform ASTM-D4672-05

Viscozitatea dinamica a oligoesterilor s-a determinat pe un viscozimetru rotativ cu cilindri coaxiali, tip Rheotest 2, la temperatura de 25 °C si, dupa caz, la temperatura de 50 °C., la diferiti gradienti de forfecare ; din valorile determinate s-a calculat viscozitatea dinamica medie (η).

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

Cromatografia pe coloana : Probele de plastifiant obtinute au fost separate prin cromatografiere pe coloana de silicagel, eluenti eter de petrol: clorura de metilen = 4:1, eter etilic: clorura de metilen= 1:1.

Pentru caracterizarea fizico-mecanica a probelor de PVC ingredate cu plastifiantii obtinuti conform inventiei s-au utilizat urmatoarele determinari:

- duritate Shore A, pe epruvete decupate din placi de minim 6 mm grosime cu durometrul Shore A, conform STAS 868/1995;
- stabilitate termica la 180 °C cu Rosu Congo, conform STAS 182-1/1998;
- pierderea de plastifiant prin volatilizare la 70 °C cu carbune activ, pe epruvete sub forma de disc, cu diametrul de 50 mm \pm 1mm si grosime de 1,0 mm \pm 1mm, conform STAS 176/2000;
- extensia la rupere, rezistenta la rupere la tractiune, rezistenta la alungire la rupere, s-au determinat cu ajutorul aparatului de incercari fizico-mecanice INSTRON, viteza de incercare de 200 mm/min., pe epruvete de tip II, conform STAS 527-1/2000 si 527-2/2000

Exemplul 1

Intr-o autoclava de policondensare din otel inoxidabil, cu capacitatea de 1000 cm³, prevazuta cu manta cu difil incalzit cu rezistente electrice, cu regulator de temperatura, agitator ancora cu turatia 60 – 70 rotatii / min, racord la atmosfera inerta, inregistrator de temperatura, manometru, sistem de refrigerenti ascendent – descendent de reflux partial, din otel inoxidabil, legat la un vas

de colectare a distilatului, racordat la pompa de vid, s-au incarcate: 156 g (1,2 moli) 2-etilhexanol (2-EH) – produs comercial si 0,81 g -0,65 ml (0,1 % molar fata de total acizi) octoat stanos – produs comercial, catalizator. S-a pornit incalzirea in mantaua refrigerentului ascendent, pana la o temperatura de 100 -120 °C si, sub atmosfera inerta (azot), s-a incalzit masa de reactie la 100 °C, cand s-au incarcate 192 g (1 mol) 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°C, I_{OH} , 2,5 – 3 mg KOH /g, umiditate < 0,2 %.

Sub atmosfera inerta (N_2), s-a ridicat temperatura si s-a mentinut timp de 3 ore la 180- 200°C, la reflux total. Dupa coborarea temperaturii la 140 °C s-au introdus 148 g (1 mol) anhidrida ftalica (AF) – produs comercial. S-a mentinut o temperatura de 140-180 °C, timp de 2 h., pana la atingerea unui indice de aciditate al masei de reactie de 115 mg KOH / g. Se adauga 156 g (1,2 moli) 2-etilhexanol (2-EH) si se continua incalzirea intre 180 - 250°C, timp de 3 ore, cand distila aproximativ 15 ml apa si 4 ml 2-etilhexanol antrenat, indicele de aciditate al produsilor de reactie fiind de aproximativ 15 mg KOH/g. S-a aplicat apoi un vid progresiv de max. 50 mm Hg, timp de o ora, mentinand temperatura la 250°C. Au distilat sub vid 12,5 ml amestec apa si etilenglicol si 33 ml 2-etilhexanol.

S-au obtinut aprox. 570 g. oligoester final P1, lichid de culoare brun verzui deschis.

Dupa evacuare, oligoesterul a fost filtrat pe o sita metalica de 0,75 mm.

Proprietatile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate in Tabelul nr.1.

Prin coroborarea informatiilor obtinute in urma separarii prin cromatografie pe coloana si spectroscopie RMN a probei de oligoester, s-a evidentiat urmatoarea compozitie a acesteia: alcoolii liberi: 1,5 % molar fata de total alcoolii (raport EG /2-EH =1/1,1, monomeri: 18 % molar fata de total acizi (raport aproximativ dioctilftalat/dioctiltereftalat =1/1,5, dimeri: 79 % molar fata de total acizi, oligomeri superiori: 3 % fata de total acizi.

Exemplul 2

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 1, cu deosebirea ca alcoolul utilizat la alcooliza PET a fost n-decilalcoolul in cantitate de 237.42 g (1,5 moli),, reactia de alcooliza a avut loc la temperatura de 190-220°C timp de 4 ore, catalizatorul de alcooliza a fost octoatul stanos in cantitate de 1,62 g -1,3 ml (0,2 % molar fata de total acizi), acidul carboxilic modifier a fost anhidrida trimelitica in cantitate de 192 g (1 mol), alcoolul suplimentar adaugat pentru

esterificarea totata a anhidridei trimelitice a fost n-decilalcoolul in cantitate de 269 g (1,7 moli), in cursul reactiei de esterificare la presiune atmosferica au distilat aproximativ 32 ml apa si 7 ml alcool n-decilic, iar in etapa de aplicare a vidului au distilat 13,5 ml amestec apa si etilenglicol si 19 ml alcool n-decilic.

S-au obtinut aprox. 780 g. oligoester final P 2, solid de culoare brun deschis.

Proprietatile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate in Tabelul nr.1

Exemplul 3

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 1, cu deosebirea ca s-a utilizat tetraizopropoxid de titan catalizator de alcooliza in cantitate de 0,5 g -0,55 ml (0,1 % molar fata de total acizi), acidul carboxilic modifier a fost acidul adipic in cantitate de 146 g (1 mol), in cursul reactiei de esterificare a primei grupari carboxil a acidului modifier au distilat 17,5 ml de apa si 4,5 ml 2-etilhexanol, 2-etilhexanolul suplimentar adaugat pentru esterificarea totata a acidului adipic a fost in cantitate de 130 g (1 mol), in cursul reactiei de esterificare la presiune atmosferica a celei de-a doua grupari carboxilice a acidului adipic au distilat aproximativ 15,5 ml apa si 3,5 ml 2-etilhexanol, iar in etapa de aplicare a vidului au distilat 12,5 ml amestec apa si etilenglicol si 17 ml 2-etilhexanol.

S-au obtinut aprox. 535 g. oligoester final P 3, lichid de culoare brun deschis.

Proprietatile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate in Tabelul nr.1

Exemplul 4

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 1, cu deosebirea ca acidul carboxilic modifier a fost anhidrida ftalica in cantitate de 59,2 g (0,4 moli), nu s-a mai adaugat 2-etilhexanol suplimentar, iar reactia de esterificare a celei de-a doua grupari carboxil a acidului ftalic la presiune atmosferica a condus la distilarea a 6,5 ml apa si 1,5 ml 2-etilhexanol antrenat, iar in etapa de aplicare a vidului au distilat 12 ml amestec apa si etilenglicol si 32 ml 2-etilhexanol.

S-au obtinut aprox. 318 g. oligoester final P 4, solid, de culoare gri-brun deschis.

Proprietatile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate in Tabelul nr.1

Exemplul 5

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 1, cu deosebirea ca la alcooliza PET s-au utilizat 143 g (1,1 moli) 2-etilhexanol, catalizatorul utilizat a fost tetraizopropoxidul de titan in cantitate de 1,19 g -1,28 ml (0,3 % molar fata de total acizi), acidul carboxilic modifier a fost acidul adipic in cantitate de 58,4 g (0,4 moli), reactia de esterificare a acidului adipic la presiune atmosferica

a decurs într-o singură etapă, întrucât nu s-a mai adăugat 2-etilhexanol suplimentar și a condus la distilarea a 13 ml apă și 4 ml 2-etilhexanol antrenat, iar în etapa de aplicare a vidului au distilat 11 ml apă și 24 ml 2-etilhexanol.

S-au obținut aprox. 312 g. oligoester final P 5, lichid viscos, de culoare brun deschis.

Proprietățile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate în Tabelul nr.1

Tabelul nr. 1

Cod oligo-ester	Structura oligoester	I _A (mgKO H/g)	I _{OH} (mgKO H/g)	Umiditate %	Aspect la temperatura ambienta	η (cP)
P 1	T _{0,5} F _{0,5} E _{0,29} EH _{0,71}	4,8	10,7	0,0137	Lichid brun verzui deschis	950/ 25 ⁰ C
P 2	T _{0,5} Tr _{0,5} E _{0,24} DA _{0,76}	4,9	9,8	0,0125	solid brun deschis	147/ 50 ⁰ C
P 3	T _{0,65} A _{0,3} E _{0,31} EH _{0,69}	4,7	10,2	0,0087	lichid brun deschis	750/ 25 ⁰ C
P 4	T _{0,71} F _{0,29} E _{0,45} EH _{0,55}	4,1	11,9	0,0135	solid, gri-brun deschis	2350/50 ⁰ C
P 5	T _{0,71} A _{0,29} E _{0,48} EH _{0,52}	3,8	11,4	0,0092	lichid viscos, brun deschis	2560/25 ⁰ C

T= tereftalic, F=ftalic, Tr= trimelitic, A= adipic, E=etilenglicol, EH=2-Etilhexanol, DA=n-decil alcool

Exemplul 6

Oligoesterii obținuți prin procedeele descrise în exemplele 1,2 și 3 au fost testați ca plastifianți la ingredientul PVC.

Pentru testarea plastifianților s-a utilizat rețeta consacrată pentru obținerea unui produs din PVC plastifiat, produsul YT2, destinat fabricării de încălțăminte utilizată în climat temperat, prezentată în Tabelul nr.2:

Tabelul nr.2

Nr.crt.	Denumire ingredient	Cantitate (g)
1	PVC kw 70	100
2	Diocilftalat (DOF)	68
3	Acid stearic	0,40
4	Stearat de calciu	0,60
5	Sulfat tribazic de plumb	2,80

S-a lucrat cu PVC k-wert 70.

S-a urmărit comportarea la prelucrare a noilor rețeturi;

S-au cântărit pe balanță analitică, cu precizie de 0,001 g cantitățile de ingrediente conform rețeturilor.

Amestecurile formate din PVC-S, stabilizatori si plastifianti s-au omogenizat intr-o capsula de portelan la temperatura camerei. si au fost supuse valturii pe valtul de laborator, in urmatoarele conditii: temperatura cilindrilor: 145 - 150 °C; turatia snecurilor: 30 rot/min; coeficient de frictiune: 1 : 1; timp de prelucrare pe valt: 5 min. S-au obtinut folii de PVC cu grosimea de 1 mm. Toate probele de compounduri de PVC ingrediat cu plastifiantii obtinuti conform inventiei au prezentat o comportare corespunzatoare la prelucrarea pe valtul de laborator.

Foliile obtinute au fost caracterizate din punct de vedere al proprietatilor fizico-mecanice.

Epruvetele supuse la incercari s-au confectionat din placi de diferite grosimi. Aceste placi au fost obtinute la presa de laborator din foliile prelucrate anterior pe valtul de laborator. in urmatoarele conditii: temperatura de presare: 160 °C; timp de preincalzire: 3-5 min; timp de presare, functie de grosime placii: 3- 5 min; timp de racire de la 160 °C la 50 °C: 15 – 30 min; presiune de lucru: 250 atm.

Din placile obtinute s-au decupat epuvetele supuse testarii.

Rezultate ale testarii eprunetelor de PVC plastifiat cu oligoesteri conform inventiei, comparativ cu epruvete obtinute din PVC plastifiat cu DOF, obtinute in aceleasi conditii si considerate ca etalon, sunt prezentate in tabelul nr.3.

Tabelul nr. 3.

Nr. epru- veta	Determinare (UM)	Duritate Shore A (grade)	Stabilitate termica la 180 °C cu Rosu Congo (min)	Pierdere de plastifiant (%)	Extensie la rupere (mm)	Rezistenta la rupere la tractiune (N/mm ²)	Rezistenta la alungire la rupere (%)
	Cod proba						
1	DOF (etalon)	36,00	35	0,917	156,67	10,25	195,83
2	P1	31,50	39	0,672	184,44	14,95	230,56
3	P2	36,00	53	0,795	163,33	11,33	204,17
4	P3	32,00	54	0,884	201,11	10,43	251,39

Oligoesterii conform inventiei au prezentat caracteristici fizico-mecanice similare sau superioare dioctilftalatului, iar pierderile de plastifiant au fost inferioare acestuia.

REVENDICARI

1. Plastifianți oligoesterici pentru PVC **caracterizati prin aceea ca** se obtin utilizand ca materie prima deseuri de PET, pot avea structura chimica si masa moleculara dirijate, functie de proprietatile de performanta urmarite pentru aplicatiile specifice, prezinta un indice de hidroxil < 12 mg KOH / g si un indice de aciditate < 5 mg KOH / g . si, în aceleași condiții de prelucrare, imprima compoundului de PVC proprietati fizico-mecanice specifice : duritatea Shore A, extensie la rupere, rezistența la rupere la tracțiune, rezistența la alungire la rupere comparabile sau superioare si au tendinta de migrare redusa, comparativ cu plastifiantii consacrați.
2. Plastifianți oligoesterici pentru PVC, conform revendicarii 1, **caracterizati prin aceea ca** sunt constituiti din: 50-75 % molar fata de total componenta acida unitati structurale tereftalice provenind din PET; 25-50 % molar fata de total componenta acida unitati structurale derivand de la alti acizi dicarboxilici sau policarboxilici alifatici sau aromatici; 20-52 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale de etilenglicol provenind din PET; 48-80 % molar fata de total componenta alcoolica unitati structurale de alcooli monohidroxilici alifatici liniari sau ramificati.
3. Un procedeu de obtinere a unor plastifianți oligoesterici pentru PVC, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** rezida in: (1) alcooliza deseurilor de polietilentereftalat provenind din butelii alimentare cu alcooli monohidroxilici alifatici cu masa moleculara mare, cu catena liniara sau ramificata, la un raport molar alcool: PET cuprins între 1-1,2 : 1, in functie de gradul urmarit de scindare a polietilentereftalatului, in prezenta de catalizatori de esterificare-transesterificare in proportie de 0,05- 0,3 % molar fata de total acizi, la temperaturi de 180-220°C si presiune atmosferica, timp de 2-4 ore; (2) esterificarea unor acizi di sau policarboxilici alifatici sau aromatici, sau derivati ai acestora (anhidride) cu produsii obtinuti in etapa (1), la un raport molar acid : PET cuprins între 0,4-1 : 1, la temperaturi 140-180°C si presiune atmosferica, timp de aproximativ 2 ore, pana la atingerea unui indice de aciditate corespunzator esterificarii complete a unei grupari functionale carboxil; (3) esterificarea produsilor obtinuti in etapa (2) cu alcooli monohidroxilici alifatici cu catena liniara sau ramificata , la raport molar alcool monohidroxilic: acid di sau policarboxilic cuprins între 0- 1,7 : 1, la temperaturi cuprinse între 180-250 °C, timp de aproximativ 4 ore, pana la distilarea cantitatii stoechiometrice de apa rezultata din reactiile

de esterificare si (4) distilarea alcoolilor liberi si cresterea masei moleculare prin aplicarea unui vid maxim de 50 mm Hg timp de 1-2 ore, la temperatura de 250 °C, astfel incat sa se atinga un indice de hidroxil < 12 mg KOH / g si un indice de aciditate < 5 mg KOH / g .

4. Un procedeu de obtinere a plastifiantilor oligoesterici pentru PVC conform revendicarii 3, **caracterizat prin aceea ca** respectivii alcooli monohidroxicilici alifatici utilizati pentru alcooliza deseurilor de polietilentereftalat si, optional, esterificarea completa a acizilor di sau policarboxilici modificatori, pot fi: n-hexanol, n-octanol, n- decanol, 2-etilhexanol, izononanol, izodecanol, sau amestecuri ale acestora, catalizatorii de esterificare-transesterificare pot fi, de preferinta, tetraizopropil sau tetrabutil titanat sau octoat stanos, respectivii acizi di sau policarboxilici pot fi acid adipic, anhidrida ftalica, anhidrida trimelitica sau amestecuri ale acestora.