



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2015** BOPI nr. **3/2015**

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

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

(72) Inventatori:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5068395 (A); US 5319128 (A)

(54) **PLASTIFIANȚI OLIGOESTERICI PENTRU PVC ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTORA DIN DEȘEURI DE
POLIETILENTEREFTALAT**



RO 128212 B1

1 Invenția se referă la plastifianți oligoesterici pentru policlorură de vinil, PVC, și la un
procedeu flexibil de obținere a acestora, pornind de la deșeurile de polietilentereftalat, PET,
3 ca materie primă.

Polietilentereftalatul este un poliester aromatic cu excelente proprietăți termice și
5 mecanice, și remarcabile proprietăți chimice, folosit în cantități de milioane de tone pe an,
între altele, la fabricarea de ambalaje, în special, butelii pentru lichide alimentare și
7 nealimentare. Utilizarea pe scară largă a acestui polimer și faptul că nu este biodegradabil
creează cantități imense de deșeurile. De aceea, o problemă cheie în ultimii ani o constituie
9 conversia deșeurilor de PET în materiale reutilizabile. Reciclarea PET-ului este de asemenea
importantă pentru conservarea resurselor de petrol. Sunt cunoscute numeroase metode de
11 reciclare a PET. Printre acestea, reciclarea chimică este intens investigată în ultimii ani, fiind,
în cea mai mare măsură, în concordanță cu principiile sustenabilității. Structura chimică a
13 catenei de PET poate fi modificată utilizând comonomeri adecvați, astfel încât să rezulte
oligomeri cu structură chimică și proprietăți dirijate.

15 În contextul interacțiunii prietenoase cu mediul înconjurător, un mare interes este
prezent, de asemenea, în fabricarea de materiale ecologice, lipsite de toxicitate. În acest
17 sens, reglementările Parlamentului European și ale Consiliului Europei interzic deja utilizarea
a șase ftalați monomeri (diesteri ai acidului ftalic), și anume: di-(2-etilhexil) ftalat, dibutil ftalat,
19 benzil butil ftalat, di-n-octil ftalat, di- izodecil ftalat, di- izononil ftalat, ca plastifianți pentru
PVC, în concentrații mai mari de 0,1%, la fabricarea de jucării și alte articole pentru îngrijirea
21 copiilor, ca și la fabricarea de articole de uz medical, existând, în continuare, preocupări
pentru restricționarea utilizării acestora. S-a creat astfel necesitatea sporirii eforturilor pentru
23 înlocuirea acestora cu alți compuși, care să aibă proprietăți de performanță similare, să nu
migreze în mediul înconjurător și să fie ieftini.

25 În acest context, s-a constatat că este posibil ca, prin destrucția chimică a deșeurilor
de PET, să se obțină compuși cu structură bis-estică, utilizabili ca plastifianți la prelucrarea
27 PVC.

Obținerea de plastifianți prin destrucția chimică a PET este citată în brevetele
29 **US 5101064** și **US 5319128** (Dupont, și colab.), care descriu obținerea de diesteri ai acidului
tereftalic prin alcooliza PET, în prezența diferiților alcooli cu masa moleculară mare.

31 Deși acești compuși nu conțin acidul o-ftalic încriminat, capacitatea de migrare a
acestora în mediu este oarecum similară cu cea a diesterilor o-ftalici, fiind esteri monomerici,
33 de aceeași masă moleculară cu aceea a diesterilor o-ftalici corespunzători.

Brevetul **US 5068395** (Bathe) prezintă un procedeu de preparare a unor plastifianți
35 poliesterici prin destrucția chimică a deșeurilor de PET, în prezența unor esteri ai anhidridei
trimelitice cu un polioli cu masa moleculară 60-650 și un alcool liniar cu 8-10 atomi de carbon,
37 obținuți anterior.

Copolimerul rezultat, cu conținut de grupări hidroxilice terminale, este apoi pus în
39 reacție cu un acid gras cu 12-18 atomi de carbon.

Procedeu descris este însă destul de complicat (implică utilizarea unui număr mare
41 de materii prime și etape de sinteză) și costisitor.

**Kilinc, S.; Iyim, T. B.; Emik, S.; Ozgumus, S. Polimer, Plastics Technology and
43 Engineering. 2005, Volume 44, Numbers 8-9**, descriu obținerea unui plastifiant poliesteric
pentru PVC, prin depolimerizarea polietilentereftalatului cu etilenglicol în prezență de catali-
45 zator, acetat de zinc. Produsul de reacție, cu conținut mare de grupe hidroxil terminale, a fost
pus în reacție cu acid adipic în cantitate echivalentă. Procedeu conduce la obținerea de
47 plastifianți secundari, utilizabili, în amestec cu dioctilftalatul, la plastifierea PVC-ului.

RO 128212 B1

Produsul obținut este un polimer (copoliester alifatic-aromatic), cu grupări terminale hidroxil sau carboxil, care nu conține în structura chimică unități structurale alchilice cu masă moleculară mare (C8-C10), în poziții capăt de lanț sau catene laterale, care pot imprima plastifiantului anumite proprietăți specifice. 1 3

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în: obținerea unor oligoesteri utilizabili ca plastifianți la prelucrarea PVC, prezentând structura chimică și masa moleculară dirijate în funcție de proprietățile de performanță, urmărite pentru aplicațiile specifice ale compoundului de PVC, asigură PVC-ului care-l încorporează proprietăți fizico-mecanice similare cu cele imprimate de plastifianții consacrați și au tendința redusă de migrare față de dioctilftalat, în contextul internațional al restricțiilor impuse acestuia din urmă; realizarea unui procedeu flexibil de sinteză, destinat să asigure respectivilor oligoesteri rezultați o structură chimică controlată și o masă moleculară estimată, în funcție de caracteristicile de performanță urmărite la înglobare în PVC, și care constituie, în același timp, un procedeu de reciclare chimică a deșeurilor de polietilentereftalat. 5 7 9 11 13

Plastifianții oligoesterici, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că aceștia sunt constituiți din: 50...75%, procente molare față de total componentă acidă, unități structurale tereftalice, provenind din polietilentereftalat, PET; 25...50%, procente molare față de total componentă acidă, unități structurale derivând de la alți acizi dicarboxilici sau policarboxilici, alifatici sau aromatici; 20...52%, procente molare față de total componentă diolică, unități structurale de etilenglicol provenind din polietilentereftalat, PET; 48...80%, procente molare față de total componentă alcoolică, unități structurale de alcooli monohidroxicilici, alifatici, liniari sau ramificați. Aceștia au o structură chimică și o masă moleculară dirijate, în funcție de proprietățile de performanță, urmărite pentru aplicațiile specifice, prezintă un indice de hidroxil < 12 mg KOH/g și un indice de aciditate < 5 mg KOH/g și imprimă compoundului de policlorură de vinil, PVC, proprietăți fizico-mecanice specifice, cum sunt duritatea Shore A, alungire la rupere, rezistența la rupere la tracțiune, rezistența la alungire la rupere comparabile sau superioare comparativ cu plastifianții consacrați, în aceleași condiții de prelucrare, au tendință de migrare redusă și provin din deșeuri de polietilentereftalat, PET. 15 17 19 21 23 25 27 29

Procedeul de obținere a unor plastifianți oligoesterici pentru policlorură de vinil, PVC, conform invenției, se realizează în mai multe etape constând din: (1) alcooliza deșeurilor de butelii alimentare din polietilentereftalat, PET, cu alcooli monohidroxicilici alifatici cu masă moleculară mare, cu catenă liniară sau ramificată, la un raport molar alcool: PET de 1...1,2 : 1, în funcție de gradul de scindare urmărit al polietilentereftalatului, în prezență de catalizatori de esterificare-transesterificare în proporție de 0,05...0,3% molar față de total acizi, la temperaturi de 180...220°C și presiune atmosferică, un timp de 2...4 h; (2) esterificarea unor acizi di- sau policarboxilici alifatici sau aromatici, adăugați sau derivați ai acestora selectați dintre anhidride, cu produșii obținuți în etapa (1), la un raport molar acid: PET de 0,4...1 : 1, la temperaturi de 140...180°C și presiune atmosferică, timp de două ore, până la atingerea unui indice de aciditate corespunzător esterificării complete a unei grupări funcționale carboxil; (3) esterificarea produșilor obținuți în etapa (2) cu alcooli monohidroxicilici alifatici cu catena liniară sau ramificată, la un raport molar alcool monohidroxicilic: acid di- sau policarboxilic de 0...1,7 : 1, la temperaturi de 180...250°C, timp de patru ore, până la distilarea cantității stoichiometrice de apă rezultată din reacțiile de esterificare, și (4) distilarea alcoolilor liberi neesterificați și creșterea masei moleculare prin aplicarea unui vid maxim de 50 mm Hg, timp de 1...2 h, la temperatura de 250°C, până la atingerea unui indice de hidroxil < 12 mg KOH/g și un indice de aciditate < 5 mg KOH/g. 31 33 35 37 39 41 43 45 47

RO 128212 B1

1 Procedeul de obținere a unor plastifianți oligoesterici, conform invenției, are alcoolii
monohidroxic, alifatici, utilizați pentru alcooliza deșeurilor de polietilentereftalat și, opțional,
3 pentru esterificarea completă a acizilor di- sau policarboxilici modificatori, care sunt selectați
dintre: n-hexanol, n-octanol, n-decanol, 2-etilhexanol, izononanol, izodecanol sau ameste-
5 curi ale acestora; catalizatorii de esterificare - transesterificare sunt selectați, de preferință,
dintre tetraizopropil sau tetrabutil titanat sau octoat stanos; acizii di- sau policarboxilici sunt
7 selectați dintre acid adipic, anhidridă ftalică, anhidridă trimelitică sau amestecuri ale
acestora.

9 Avantajele aplicării invenției în raport cu stadiul tehnicii constau din realizarea
următoarelor:

11 - diversificarea producției de plastifianți pentru prelucrarea PVC;
- reducerea costurilor cu materiile prime, prin utilizarea unei cantități semnificative
13 (25...50% gravimetric din compoziția finală a plastifiantului oligoesteric) de deșeu polimeric
(PET);

15 - realizarea unei tehnologii flexibile, care permite obținerea unor produși cu structură
chimică dirijată, conducând astfel la obținerea anumitor proprietăți urmărite ale produșilor
17 finali, în funcție de caracteristicile de performanță necesare aplicației specifice a
compoundului de PVC;

19 - realizarea unei tehnologii de reciclare a unui deșeu polimeric (PET) care se
acumulează în cantități foarte mari și nu este biodegradabil;

21 - reducerea consumului de materii prime provenind din prelucrarea petrolului.

Se prezintă, în continuare, în detaliu, conținutul invenției.

23 În termeni de consum, PVC-ul este unul dintre cele mai importante materiale plastice
disponibile, care poate dobândi, prin amestecarea cu diferiți aditivi, o gamă largă de
25 proprietăți fizice, chimice și mecanice, utile în numeroase aplicații, care variază de la
ambalaje la dispozitive medicale, jucării, materiale de construcție, izolații pentru cabluri
27 electrice, îmbrăcăminte sau mobilier.

29 Selecția plastifiantului optim pentru a putea fi folosit într-o anumită aplicație este
orientată de criterii economice, reglementări toxicologice, ușurința prelucrării și performanța
în produsul finit.

31 Proprietățile cheie de performanță ale plastifianților sunt în funcție de concentrația de
plastifiant (%) și structura chimică.

33 Structura chimică, masa moleculară și arhitectura moleculară a plastifiantului
afectează proprietățile amestecului; astfel, modificările în estimarea structurii plastifiantului
35 pot fi utilizate pentru modificarea performanțelor materialului final.

Diferenții plastifianți vor prezenta caracteristici diferite atât în ușurința cu care formează
37 materialul plastifiat, cât și în caracteristicile mecanice și fizice rezultate ale produsului flexibil,
datorită diferențelor în forța interacțiilor plastifiant-polimer sau plastifiant -plastifiant.

39 Astfel de efecte pot fi ilustrate în următoarele exemple:

41 - în garniturile de PVC pentru frigidere, se folosesc plastifianți adecvați pentru
temperatură joasă și care prezintă o migrație controlată, pentru evitarea microfisurării părții
interioare (căptușelii) a ușilor de PVC;

43 - pentru cablurile electrice, selecția plastifiantului depinde de performanțele pe care
trebuie să le prezinte materialul izolator, astfel produsele care se utilizează la temperatură
45 mai înaltă necesită utilizarea unui plastifiant cu proprietăți mai bune de permanență;

47 - plastifianții care se topesc la temperatură joasă îmbunătățesc procesabilitatea și
rezistența la pătare a foliilor vinilice de acoperire a pardoselilor sau protejează fibrele care
compun anumite tipuri de covoare sau mochete, datorită volatilizării;

RO 128212 B1

- produsele proiectate pentru utilizări exterioare vor necesita plastifianți cu mai bună permanență;	1
- produsele turnate utilizate pentru interioarele auto vor utiliza plastifianți rezistenți la extracția în apă, datorită performanțelor de rezistență la aburire, cerute de producători;	3
- adezivii și agenții de etanșare folosesc, în general, plastifianți cu solvabilitate îmbunătățită și temperatură mai mică de topire.	5
Pentru ca un plastifiant să fie eficace și util în PVC, trebuie să conțină două tipuri de unități structurale, polare și nepolare. Porțiunea polară a moleculei trebuie să fie capabilă să se lege reversibil cu PVC-ul, înmuindu-l, în timp ce porțiunea nepolară a moleculei permite controlarea interacțiilor, astfel încât plastifiantul să nu fie un solvent atât de puternic, încât să distrugă cristalinitatea polimerului. Echilibrul între porțiunile polare și nepolare ale moleculei este critic pentru controlul efectului de solubilizare.	7
Exemple de componente polare pot fi grupările carbonil ale funcțiunilor esterice și, într-o măsură mai mică, nucleeele aromatice; porțiunea nepolară poate fi o catenă laterală alifatică a unui ester sau poliester.	9
Plastifianții puternic solvatanți au polaritate și/sau aromaticitate mai mare.	11
Plastifianții care prezintă proprietăți îmbunătățite la temperatura joasă sunt mai puțin solvatanți și au difuzivitate mai mare, au o structură chimică cu polaritate slabă (raport mic unități structurale polare/nepolare, sunt, în general, alifatici)	13
Esterii dibazici alifatici prezintă proprietăți excepționale la temperatură joasă. Alcoolii cu masa moleculară mai mică sunt utilizați cu acizi cu masa moleculară mai mare, și invers, astfel încât conținutul total de carbon/moleculă să fie cuprins în intervalul C ₁₈ - C ₂₆ . Acest interval menține raportul nepolar/polar necesar pentru asigurarea compatibilității cu PVC-ul, alături de proprietățile la temperatură joasă. Structurile liniar alchilice conduc la performanțe la temperatură joasă ca și la volatilitate scăzută, în timp ce structurile alchilice ramificate sunt utilizate în aplicații la temperatură joasă care necesită o difuzivitate mai slabă.	15
Sub aspectul negativ, plastifianții pentru temperaturi joase au o compatibilitate slabă pentru PVC și o pierdere mare, datorată difuziei în produsele finite.	17
Plastifianții cu volatilitate mică, au, în general, mase moleculare mari, care se reflectă de asemenea în presiunea de vapori mică. Dimpotrivă, plastifianții cu masa moleculară mică sunt mai volatili. În unele cazuri, de exemplu, în cazul ftalaților, creșterea masei moleculare crește raportul funcționalităților nepolare/polare, până la apariția scăderii compatibilității la mase moleculare mai mari.	19
Două familii chimice sunt utilizate ca plastifianți cu volatilitate mică: trimelitații și poliesterii.	21
Plastifianții puternic solvatanți prezintă o difuzivitate slabă, datorită interacțiilor puternice cu matricea polimerică. Difuzivitatea slabă este de asemenea determinată de masa moleculară mare și structura izomerică puternic ramificată.	23
Cu cât viscozitatea plastifiantului este mai mare, cu atât permanența acestuia este mai mare.	25
Polaritatea sau raportul O/C are influență și asupra rezistenței la extracție a compoundurilor polimerice. Materialele cu polaritate mai mică prezintă o rezistență mai bună față de fluidele polare, cum ar fi apa cu săpun.	27
Plastifianții poliesterici conferă, pe lângă volatilitate slabă, difuzivitate slabă și stabilitate.	29
Procedeul de sinteză din deșeuri de polietilentereftalat a unor plastifianți oligoesterici pentru PVC, descris de prezenta invenție, este un procedeu de alcooliză - esterificare în topitură.	31

RO 128212 B1

1 Pentru caracterizarea fizico-chimică și structurală a oligoesterilor obținuți conform
invenției, au fost utilizate următoarele metode:

- 3 - 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;
- 5 - conținutul de apă (%) s-a determinat prin metoda Karl - Fischer, conform ASTM-D4672-05.

7 Viscositatea dinamică a oligoesterilor s-a determinat pe un viscozimetru rotativ cu
cilindri coaxiali, tip Rheotest 2, la temperatura de 25°C și, după caz, la temperatura de 50°C,
9 la diferiți gradienti de forfecare; din valorile determinate, s-a calculat viscositatea dinamică
medie (η).

11 Spectrele $^1\text{H-RMN}$ și ale probelor au fost înregistrate pe un spectrofotometru Varian
Gemini 300 cu magnet supraconductor.

13 Cromatografia pe coloană
Probele de plastifiant obținute au fost separate prin cromatografiere pe coloană de silicagel,
15 eluenți eter de petrol: clorură de metilen = 4:1, eter etilic: clorură de metilen = 1:1.

Pentru caracterizarea fizico-mecanică a probelor de PVC cu conținut de plastifianți
17 obținuți conform invenției, s-au utilizat următoarele determinări:

- 19 - duritate Shore A, pe epruvete decupate din plăci de minimum 6 mm grosime, cu
durometrul Shore A, conform STAS 868/1995;

- stabilitate termică la 180°C, cu Roșu Congo, conform STAS 182-1/1998;

- 21 - pierdere de plastifiant prin volatilizare la 70°C cu cărbune activ, pe epruvete sub
formă de disc, cu diametrul de 50 mm \pm 1 mm și grosime de 1,0 mm \pm 1 mm, conform STAS
23 176/2000;

- extensia la rupere, rezistența la rupere la tracțiune și rezistența la alungire la rupere
25 s-au determinat cu ajutorul aparatului de încercări fizico-mecanice INSTRON, viteza de
încercare de 200 mm/min, pe epruvete de tip II, conform STAS 527-1/2000 și 527-2/2000.

27 Se dau, în continuare, șase exemple de realizare a plastifianților oligoesterici obținuți
prin procedeul conform invenției.

29 **Exemplul 1.** Într-o autoclavă de policondensare din oțel inoxidabil, cu capacitate de
1000 cm, prevăzută cu manta cu difil încălzit cu rezistențe electrice, cu regulator de tem-
31 peratură, agitator ancoră cu turația 60...70 rot/min, racord la atmosferă inertă, înregistrator
de temperatură, manometru, sistem de refrigerenți ascendent - descendent de reflux parțial,
33 din oțel inoxidabil, legat la un vas de colectare a distilatului, racordat la pompa de vid, s-au
încărcat: 156 g (1,2 moli) 2-etilhexanol (2-EH) - produs comercial și 0,81 g - 0,65 ml (0,1%
35 molar față de total acizi) octoat stanos - produs comercial, catalizator. S-a pornit încălzirea
în mantaua refrigerentului ascendent, până la o temperatură de 100...120°C și, sub
37 atmosferă inertă (azot), s-a încălzit masa de reacție la 100°C, când s-au încărcat 192 g
(1 mol) polietilentereftalat (PET) deșeu provenit din butelii post consum tăiate, cu granulație
39 ~ 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 și umiditate < 0,2 %.

41 Sub atmosferă inertă (N_2), s-a ridicat temperatura și s-a menținut timp de trei ore la
180...200°C, la reflux total. După coborârea temperaturii la 140°C, s-au introdus 148 g (1
43 mol) anhidridă ftalică (AF) - produs comercial. S-a menținut o temperatură de 140...180°C,
timp de două ore, până la atingerea unui indice de aciditate al masei de reacție de 115 mg
45 KOH/g. Se adaugă 156 g (1,2 moli) 2-etilhexanol (2-EH) și se continuă încălzirea la
180...250°C, timp de trei ore, când distilează aproximativ 15 ml apă și 4 ml 2-etilhexanol
47 antrenat, indicele de aciditate al produșilor de reacție fiind de aproximativ 15 mg KOH/g. S-a
aplicat apoi un vid progresiv de maximum 50 mm Hg, timp de o oră, menținând temperatura
49 la 250°C. S-au distilat sub vid 12,5 ml amestec apă și etilenglicol și 33 ml 2-etilhexanol.

RO 128212 B1

S-au obținut aproximativ 570 g oligoester final P1, lichid de culoare brun-verzui deschis. După evacuare, oligoesterul a fost filtrat pe o sită metalică de 0,75 mm. Proprietățile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate în tabelul 1. Prin coroborarea informațiilor obținute în urma separării prin cromatografie pe coloană și spectroscopie RMN a probei de oligoester, s-a evidențiat următoarea compoziție a acesteia: alcoolii liberi: 1,5% molar față de total alcoolii (raport EG/2-EH = 1/1,1, monomeri: 18% molar față de total acizi (raport aproximativ dioctilftalat/dioctiltereftalat = 1/1,5, dimeri: 79% molar față de total acizi, oligomeri superiori: 3% față de total acizi.

Exemplul 2. S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că alcoolul utilizat la alcooliza PET a fost n-decilaalcoolul, în cantitate de 237,42 g (1,5 moli), reacția de alcooliză a avut loc la temperatura de 190...220°C, timp de patru ore, catalizatorul de alcooliză a fost octoatul stanos, în cantitate de 1,62 g - 1,3 ml (0,2% molar față de total acizi), acidul carboxilic modificator a fost anhidrida trimelitică în cantitate de 192 g (1 mol), alcoolul suplimentar adăugat pentru esterificarea totală a anhidridei trimelitice a fost n-decilaalcoolul, în cantitate de 269 g (1,7 moli), în cursul reacției de esterificare la presiune atmosferică, s-au distilat aproximativ 32 ml apă și 7 ml alcool n-decilic, iar în etapa de aplicare a vidului, s-au distilat 13,5 ml amestec apă și etilenglicol și 19 ml alcool n-decilic.

S-au obținut aproximativ 780 g oligoester final P2, solid, de culoare brun deschis.

Proprietățile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate în tabelul 1.

Exemplul 3. S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că s-a utilizat tetraizopropoxid de titan, drept catalizator în alcooliză, în cantitate de 0,5 g, 0,55 ml (0,1% molar față de total acizi), acidul carboxilic modificator a fost acidul adipic în cantitate de 146 g (1 mol). În cursul reacției de esterificare a primei grupări carboxil a acidului modificator, s-au distilat 17,5 ml de apă și 4,5 ml 2 - etilhexanol. 2-Etilhexanolul suplimentar adăugat pentru esterificarea totală a acidului adipic a fost în cantitate de 130 g (1 mol). În cursul reacției de esterificare la presiune atmosferică a celei de-a doua grupări carboxilice a acidului adipic, s-au distilat aproximativ 15,5 ml apă și 3,5 ml 2-etilhexanol, iar în etapa de aplicare a vidului, s-au distilat 12,5 ml amestec de apă și etilenglicol și 17 ml 2-etilhexanol.

S-au obținut aproximativ 535 g oligoester final P3, lichid de culoare brun deschis.

Proprietățile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate în tabelul 1.

Exemplul 4. S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că acidul carboxilic modificator a fost anhidrida ftalică, în cantitate de 59,2 g (0,4 moli), nu s-a mai adăugat 2-etilhexanol suplimentar, iar reacția de esterificare a celei de-a doua grupări carboxil a acidului ftalic la presiune atmosferică a condus la distilarea a 6,5 ml apă și a 1,5 ml 2-etilhexanol antrenat, iar în etapa de aplicare a vidului, s-au distilat 12 ml amestec de apă și etilenglicol și 32 ml 2-etilhexanol.

S-au obținut aproximativ 318 g oligoester final P4, solid, de culoare gri-brun deschis.

Proprietățile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate în tabelul 1.

Exemplul 5. S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că, la alcooliza PET, s-au utilizat 143 g (1,1 moli) 2-etilhexanol, catalizatorul utilizat a fost tetraizopropoxidul de titan, în cantitate de 1,19 g, 1,28 ml (0,3% molar față de total acizi), acidul carboxilic modificator a fost acidul adipic, în cantitate de 58,4 g (0,4 moli), reacția de esterificare a acidului adipic la presiune atmosferică 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 a 4 ml 2-etilhexanol antrenat, iar în etapa de aplicare a vidului, s-au distilat 11 ml apă și 24 ml 2-etilhexanol.

S-au obținut aproximativ 312 g oligoester final P5, lichid vâscos, de culoare brun deschis.

RO 128212 B1

1 Proprietățile fizico-chimice ale oligoesterului sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Cod oligoester	Structură oligoester	I _A (mgKO H/g)	I _{OH} (mgKO H/g)	Umiditate %	Aspect la temperatura ambiantă	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°C
P2	T _{0,5} Tr _{0,5} E _{0,24} DA _{0,76}	4,9	9,8	0,0125	solid brun deschis	147/ 50°C
P3	T _{0,65} A _{0,3} E _{0,31} EH _{0,69}	4,7	10,2	0,0087	lichid brun deschis	750/25°C
P4	T _{0,71} F _{0,29} E _{0,45} EH _{0,55}	4,1	11,9	0,0135	solid, gri-brun deschis	2350/50°C
P5	T _{0,71} A _{0,29} E _{0,48} EH _{0,52}	3,8	11,4	0,0092	lichid vâscos, brun deschis	2560/25°C

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

17 **Exemplul 6.** Oligoesterii obținuți prin procedeele descrise în exemplele 1, 2 și 3 au
19 fost testați ca plastifianți la aditivarea PVC-ului.

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

Tabelul 2

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

31 S-a lucrat cu PVC k-wert 70. S-a urmărit comportarea la prelucrare a noilor recepturi;
33 s-au cântărit pe balanța analitică, cu precizie de 0,001 g, cantitățile de aditivi conform
recepturilor.

35 Amestecurile, formate din PVC-S, stabilizatori și plastifianți, s-au omogenizat într-o
capsulă din porțelan, la temperatura camerei și au fost supuse vâlțuirii pe valț de laborator,
37 în următoarele condiții: temperatura cilindrilor: 145...150°C; turația șnecurilor: 30 rot/min;
coeficient de fricțiune: 1:1; timp de prelucrare pe valț: 5 min. S-au obținut folii de PVC cu
grosimea de 1 mm.

39 Toate probele de compounduri de PVC aditivat cu plastifianții obținuți conform invenției
au prezentat o comportare corespunzătoare la prelucrarea pe valțul de laborator.

41 Foliile obținute au fost caracterizate din punct de vedere al proprietăților fizico-
mecanice.

43 Epruvetele supuse la încercări s-au confecționat din plăci de diferite grosimi. Aceste
plăci au fost obținute, la presa de laborator, din foliile prelucrate anterior pe valțul de laborator,
45 în următoarele condiții: temperatura de presare: 160°C; timp de preîncălzire: 3...5 min; timp
de presare, în funcție de grosimea plăcii: 3...5 min; timp de răcire de la 160 la 50°C:
47 15...30 min; presiune de lucru: 250 atm.

Din plăcile obținute, s-au decupat epruvetele supuse testării.

49 Rezultatele testării epruvetelor din PVC plastifiat cu oligoesteri conform invenției,
comparativ cu epruvete obținute din PVC plastifiat cu DOF, obținute în aceleași condiții și
51 considerate ca etalon, sunt prezentate în tabelul 3.

RO 128212 B1

Tabelul 3

Nr. epru- vetă	Determinare (UM) Cod probă	Duritate Shore A (grade)	Stabilitate termică la 180°C cu Roșu Congo (min)	Pierdere de plastifiant (%)	Extensie la rupere (mm)	Rezistență la rupere la tracțiune (N/mm ²)	Rezistența la alungire la rupere (%)
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 invenției au prezentat caracteristici fizico-mecanice similare sau superioare diociltalatalului, iar pierderile de plastifiant au fost inferioare acestuia.

Revendicări

1

3 1. Plastifianți oligoesterici pentru policlorură de vinil, PVC, **caracterizați prin aceea**
5 **că** sunt constituiți din: 50...75%, procente molare față de total componentă acidă, unități
7 structurale tereftalice provenind din polietilentereftalat, PET; 25...50%, procente molare față
9 de total componentă acidă, unități structurale derivând de la alți acizi dicarboxilici sau
policarboxilici, alifatici sau aromatici; 20...52%, procente molare față de total componentă
diolică, unități structurale de etilenglicol provenind din polietilentereftalat, PET; 48...80%,
procente molare față de total componentă alcoolică, unități structurale de alcooli
monohidroxicilici, alifatici, liniari sau ramificați.

11 2. Plastifianți oligoesterici pentru policlorură de vinil, PVC, conform revendicării 1, **carac-**
13 **terizați prin aceea că** prezintă un indice de hidroxil < 12 mg KOH/g și un indice de aciditate
< 5 mg KOH/g.

15 3. Procedeu de obținere a unor plastifianți oligoesterici pentru policlorură de vinil, PVC,
17 **caracterizat prin aceea că** se realizează în mai multe etape, constând din: (1) alcooliza
deșeurilor de butelii alimentare din polietilentereftalat, PET, cu alcooli monohidroxicilici alifatici
19 cu masă moleculară mare, cu catenă liniară sau ramificată, la un raport molar alcool: PET de
1...1,2 : 1, în funcție de gradul de scindare urmărit al polietilentereftalatului, în prezență de
21 catalizatori de esterificare-transesterificare în proporție de 0,05...0,3% procente molare față
de total acizi, la temperaturi de 180...220°C și presiune atmosferică, timp de 2...4 h; (2)
23 esterificarea unor acizi di- sau policarboxilici, alifatici sau aromatici sau derivați ai acestora,
selecțaiți dintre anhidride, cu produșii obținuți în etapa (1), la un raport molar acid: PET cuprins
25 între 0,4 și 1 : 1, la temperaturi de 140... 180°C și presiune atmosferică, timp de două ore, până
la atingerea unui indice de aciditate corespunzător esterificării complete a unei grupări
27 funcționale carboxil; (3) esterificarea produșilor obținuți în etapa (2) cu alcooli monohidroxicilici,
alifatici, cu catena liniară sau ramificată, la un raport molar alcool monohidroxicilic: acid di- sau
29 policarboxilic de 0... 1,7 : 1, la temperaturi de 180...250°C, timp de patru ore, până la distilarea
cantității stoichiometrice de apă rezultată din reacțiile de esterificare, și (4) distilarea alcoolilor
31 liberi neesterificați și creșterea masei moleculare prin aplicarea unui vid maxim de 50 mm Hg,
timp de 1...2 h, la temperatura de 250°C, până la atingerea unui indice de hidroxil < 12 mg
KOH/g și un indice de aciditate < 5 mg KOH/g.

33 4. Procedeu de obținere a unor plastifianți oligoesterici, conform revendicării 3,
35 **caracterizat prin aceea că** alcoolii monohidroxicilici, alifatici, utilizați pentru alcooliza deșeurilor
de polietilentereftalat și, opțional, pentru esterificarea completă a acizilor di- sau policarboxilici
37 modificatori, sunt selecțaiți dintre: n-hexanol, n-octanol, n- decanol, 2-etilhexanol, izononanol,
izodecanol sau amestecuri ale acestora; catalizatorii de esterificare - transesterificare sunt
39 selecțaiți, de preferință, dintre tetraizopropil sau tetrabutil titanat sau octoat stanos; acizii di-
sau policarboxilici sunt selecțaiți dintre acid adipic, anhidridă ftalică, anhidridă trimelitică sau
amestecuri ale acestora.

