



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00971

(22) Data de depozit: 29.09.2011

(41) Data publicării cererii:
30.10.2013 BOPI nr. 10/2013

(71) Solicitant:
• 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;

• VULUGA ZINA,
ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D34,
SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• RADOVICI CONSTANTIN,
CALEA VICTORIEI NR. 2 SC. B, ET. 1 AP. 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PANAITESCU DENIS MIHAELA,
STR.PIAȚA M. KOGĂLNICEANU NR 8,
SC. B, AP. 35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• IORGA MICHAELA DOINA,
STR. AGATHA BARSESCU NR.10, BL.V19,
AP.8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) OLIGOESTERI IONOMERI DIN DEȘEURI DE
POLIETILENTEREFTALAT, UTILIZABILI CA AGENȚI DE
DISPERSARE PENTRU NANOCOMPOZITE, ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la oligoesteri ionomeri utilizați ca agenți de dispersare pentru nanocompozite polimerice, și la un procedeu pentru obținerea acestora. Oligoesterii conform invenției sunt constituiți, în procente molare, din unități structurale de acid tereftalic 50...83%, acid izoftalic 5-sulfonat de sodiu 5...17%, și acid lauric sau alți acizi monocarboxilici alifatici C12 ...C18 saturați până la 35% față de total componente acide, precum și etilenglicol 50...65%, și dietilenglicol sau alți dioli sau polioxiolchilendioli alifatici 35...50%, față de total componente diolice. Procedeu conform invenției constă în transesterificarea degradativă a unor deșeuri de polietilen tereftalat cu diesteri ai acidului izoftalic 5-sulfonat de sodiu cu un diol sau polioxiolchilendiol alifatic obținut *in situ*, în prezență

de tetraizopropil titanat sau alt catalizator de transesterificare, la o temperatură de 190...220°C, timp de 4 h, opțional îndepărtarea parțială a diolilor liberi, prin distilare la 140...150°C și vid maxim 10 mmHg, urmată de esterificarea produșilor cu acizi monocarboxilici alifatici saturați, la o temperatură de 150...220°C, timp de 5 h, sub un vid maxim 10 mmHg, rezultând oligoesteri cu indici de aciditate de maximum 3 mg/KOH/g, indici de hidroxil de 10...130 mg/KOH/g, viscozități de 0,07...0,25dl/g și mase moleculare de 900...3000g/mol.

Revendicări: 5
Figuri: 1

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).



OLIGOESTERI IONOMERI DIN DESEURI DE POLIETILENTEREFTALAT, UTILIZABILI CA AGENTI DE DISPERSARE PENTRU NANOCOMPOZITE, SI PROCEDEU DE OBTINERE

DOMENIUL TEHNIC IN CARE POATE FI FOLOSITA INVENTIA

Inventia se refera la o serie de oligoesteri ionomeri, continand in structura chimica grupari anionice sulfonat de sodiu, segmente polare si segmente nepolare, care pot fi utilizati drept componente in nanocompozite polimerice pentru marirea compatibilitatii la interfata, cresterea gradului de intercalare a plateletelor de filosilicati hidratati utilizati ca nanofileri precum si dispersarea acestora in rasinile termoplastice, in special poliolefine si bloc-copolimeri butadien-stirenici, in scopul obtinerii de proprietati fizico-mecanice imbunatatite, specifice materialelor nanocompozite, precum si la un procedeu de obtinere a acestora din deseuri de polietilentereftalat (PET), care constituie in acelasi timp si un procedeu de reciclare a acestor deseuri polimerice.

STADIUL ANTERIOR AL TEHNICII

Proprietatile speciale ale materialelor polimerice nanocompozite, rezultand din combinarea proprietatilor umpluturilor anorganice cu cele ale polimerilor matrice, sunt o consecinta a faptului ca dimensiunile mici, de ordinul nanometrilor, ale particulelor de umplutura conduc la o crestere dramatica a suprafetelor interfaciale, ceea ce creaza o fractie de volum semnificativa a polimerului de la interfata, cu proprietati diferite de cele ale restului masei polimerului, chiar la concentratii foarte mici ale nanoumpluturii.

Dispersarea omogena a nanoparticulelor in matricea polimerica este insa o sarcina dificila, datorita puternicii tendinte a nanoparticulelor de a se aglomera.

In ulimii ani, cercetarea privind obtinerea de materiale compozite polimerice s-a concentrat pe incorporarea filosilicatilor exfoliati in diferiti polimeri termorigizi sau termoplastici.

O procedura tipica de preparare a nanocompozitelor de acest tip este tratarea filosilicatilor cu compusi organici continand un ion de amoniu sau fosfoniu, care sufera un transfer de ioni cu cationii metalici legati de suprafetele interioare ale filosilicatilor, conducand la intercalarea moleculelor organice intre straturile de silicat. Acest proces are ca efect expandarea spatiilor interstraturi ale filosilicatului, straturile putand fi apoi exfoliate in prezenta polimerilor cu care

moleculele organice intercalate sunt compatibile. Aceasta abordare a fost foarte eficace in exfolierea filosilicailor in anumite clase de polimeri.

Este cunoscut faptul ca filosilicatii au suprafete extrem de mari, incat comportarea acestora este dominata de un echilibru complex al fortelor care actioneaza la suprafata. Majoritatea cercetarilor anterioare s-au concentrat pe modificarea suprafetelor bazale ale filosilicailor, considerand ca ele reprezinta peste 95 % din suprafata totala a acestora si ca, in concluzie, influenta suprafetelor laterale (muchiiilor) asupra echilibrului hidrofil-lipofil si, in consecinta a comportarii la dispersare a silicailor ar fi nesemnificativa. Totusi, tendinta filosilicailor de a se aglomera in retele ordonate, plachete, denota faptul ca, inainte de exfoliere, contributia suprafetelor muchiiilor nu este nesemnificativa.

Surfactanti care modifica suprafetele laterale ale filosilicailor si nu suprafetele bazale sunt molecule organice anionice, stiut fiind faptul ca muchiile poarta o sarcina pozitiva. Acesti surfactanti sunt superiori dispersantilor polimerici care sunt utilizati in mod curent pentru dispersarea nanosilicailor. Dispersantii polimerici sunt binecunoscuti in domeniu si includ in principal poliacrilati, poliacrilamide si altii asemenea.

In **US Pat 5877248 / 1999 Beall; G. W. et al** se descrie obtinerea unor nanocompozite polimerice prin utilizarea ca intercalanti pentru filosilicatii a unor oligomeri (definiti ca avand moleculele formate din 2-15 unitati monomerice recurente) sau polimeri (definiti ca avand peste 15 unitati monomerice recurente), continand grupari functionale polare cum sunt: carbonil, carboxil, hidroxil, amina, amida, eter, ester, sulfat, sulfonat, fosfat, fosfonat, fosfinat, etc, sau inele aromatice, care conduc la formarea unor legaturi complexe de tip chelat intre grupari functionale ale uneia sau mai multor molecule ale intercalantului si cationii metalici legati de suprafetele interioare ale filosilicailor. Intercalantii pot fi solubili in apa (polivinilpirolidona, alcool polivinilic, poliacrilati, polimetacrilamida, poliviniloxazolona, copolimeri: acid butilbenzoic/anhidrida ftalica/trimetiloletan; butil ester de etilena/ anhidrida maleica, polistiren sulfonat de sodiu; copolimer stiren/acrilat/PEG-10 dimaleat de sodiu; esteri si eteri de celuloza sau insolubili in apa (poliolefine, poliepozizi, poliamide, polialchilamide, poliuretani, polieteri, policarbonati, poliesteri ca: polietilenazelat, polietilen -1,5-naftalat, poli-1,4-ciclohexandimetilentereftalat, polietilenoxibenzoat, poli-para-hidroxi benzoat, poli-1,4-ciclohexilidendimetilentereftalat), polietilentereftalat, polibutilentereftalat, etc, si amestecuri ale

acestor clase de polimeri). Polimeri termoplastici matrice in nanocompozite pot fi: poliolefine, poliesteri, poliamide, polivinilimine, si amestecuri ale acestora continand poliesteri.

Deosebirea fata de prezenta inventie consta in aceea ca oligomerii utilizati nu contin grupari functionale ionice si nu provin din destructia chimica a polietilentereftalatului.

U S Pat. 6384121/2002, Barbee, R et. al prezinta obtinerea unor nanocompozite polimerice cu unpluturi anorganice cu structura stratificata cum sunt: montmorilonit, hectorit, mica, bentonit, etc prin prepararea unor concentrate ale acestora in oligomeri functionalizati compatibili cu matricea polimerica si continand o grupare functionala oniu (amoniu) care, in unele variante, pot fi obtinuti prin aminoglicoliza policaprolactonei, polietilen-co-1,4-ciclohexandimetilentereftalatului, unui poliester continand grupari functionale sulfonat de sodiu AQ 55 de la Eastman Chemical Company, polietilenadipatului, etc si amestecarea concentratelor, in topitura, cu matricea polimerica formata din poliesteri, polieteresteri, poliamide, poliesteramide, poliuretani, poliimide, polieterimide, poliuree, poliamidimide, polifenilenoxizi, rasini fenoxi, rasini epoxi, poliolefine, poliacrilati, polistiren, sau amestecuri ale acestora.

Deosebirea fata de prezenta inventie consta in aceea ca oligomerii utilizati sunt, in principal, cationici, iar procedeele descrise nu se refera la obtinerea respectivilor oligomeri din deseuri de polietilentereftalat.

U.S Pat. 6,790,896/2004, Chaiko descrie materiale nanocompozite obtinute prin dispersarea unor filosilicati modificati prin tratare cu surfactanti anionici, care interactioneaza cu muchiile straturilor de silicat si, in unele variante, si cu alti agenti modificali care influenteaza echilibrul hidrofil-lipofil (HLB) interactionand cu suprafetele straturilor de silicat, amestecati cu ceruri semicristaline, in polimeri matrice care sunt, in special, poliolefine si elastomeri.

Surfactantii anionici sunt compusi organofosforici (acizi fosfonici, acizi fosfinici, acizi difosfinici, esterii ai acidului fosforic, diesterii ai acidului pirofosforic) si organosulfurici (acizi tiofosfonici si ditionofosfonici). Respectivii compusi contin radicali organici care pot fi: alchil sau hidroxi alchil cu 1-50 atomi de carbon, aril sau hidroxi aril cu 6-12 atomi de carbon sau oligomeri continand doua sau mai multe specii chimice, de exemplu: polietilena / polietilenglicol, polietilena / polipropilena, polistiren / polibutadiena.

Agentii modificali care actioneaza asupra suprafetelor planelor filosilicatilor pentru a le conferi hidrofobicitate sunt surfactanti cationici care interactioneaza cu silicatul prin transfer de ioni si care pot fi, dupa cum este cunoscut, saruri de amoniu, fosfoniu, etc

Deosebirea fata de prezenta inventie consta in aceea ca surfactantii oligomerici anionici utilizati nu au structura poliesterica (provenind de la acizi carboxilici).

Composites science and Technology 68 (2008) 1328-1337 Anne Ammala, Carmen Bell, Katherine Dean

S-au utilizat poliesteri ionomeri (PET continand grupari ionice sulfonat de sodiu) pentru tratarea unor filossilicati modificati si nemodificati. S-a constatat ca interactiile ionice intre gruparile sulfonat incarcate negativ prezente in ionomer si sarcinile pozitive prezente pe muchiile filossilicatului, impiedica reasocierea straturilor de silicat, facilitand exfolierea acestora in matricea poliesterica a nanocompozitului.

Deosebirea fata de prezenta inventie consta in aceea ca ionomerii utilizati sunt polimerici, nu provin din destructia chimica a polietilentereftalatului si sunt investigati numai in nanocompozite in care matricea polimerica este poliesterica.

EP 2 231 762 B1/ 2011, Kannan, G et al se refera la obtinerea unui material nanocompozit prin exfolierea unui filossilicat netratat sau organofilizat prin metodele cunoscute (de exemplu tratarea cu saruri cuaternare de amoniu) prin amestecarea acestuia in topitura cu un copoliester ionomer format din unitati non-ionomerice si unitati ionomerice continand grupari ionice sulfonat de sodiu in proportie de 0,05-5 moli % fata de total unitati esterice ale poliesterului ionomer, de preferinta unitati structurale butilentereftalat, etilentereftalat, propilentereftalat, etc, care poate fi telechelic si poate fi obtinut din deseuri de polietilentereftalat, un poliester non-ionomer, un compus epoxidic si un compus catalitic sub forma unei sari metalice a unui acid organic.

Deosebirea fata de prezenta inventie consta in aceea ca poliesterul ionomer are masa moleculara mare si este proiectat pentru a favoriza exfolierea si dispersarea filossilicatului intr-o matrice poliesterica. Patentul nu descrie procedeul de sinteza a copoliesterului ionomer.

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.

Sunt cunoscute numeroase metode de reciclare a PET. Printre acestea, reciclarea chimica este intens investigata in ultimii ani, datorita faptului ca este in cea mai mare masura in concordanta cu principiile sustenabilitii.. Reciclarea PET-ului este deasemenea importanta pentru conservarea resurselor de petrol. Structura chimica a catenei de PET poate fi modificata utilizand comonomeri adecvati, astfel incat sa rezulte oligomeri si polimeri cu structura chimica si proprietati dirijate.

O metoda de obtinere a unor surfactanti anionici din deseuri de PET este descrisa in **U S Pat. 6,576,716/2003, Wo.** Se prezinta obtinerea a unui poliester sulfonat prin reactia unui acid mono sau dicarboxilic aromatic sulfonat sub forma de sare a unui metal alcalin, sare de amoniu sau tetrabutilfosfoniu cu un diol alifatic sau cicloalifatic la temperatura de 130-230 °C si in prezenta de catalizatori de esterificare-transesterificare, pentru formarea unui mono sau diester cu grupari functionale terminale hidroxil, utilizat apoi la transesterificarea degradativa a polietilentereftalatului la temperatura de 230 °C, urmata de policondensare la temperatura de 260°C si vid de 4 mm Hg. Rezulta un poliester sulfonat utilizabil ca agent antimurdarire sau agent de tratare a materialelor textile.

Deosebirea fata de prezenta inventie consta in aceea ca metoda de sinteza conduce la obtinerea unui polimer si cuprinde etape succesive de obtinere a esterilor acizilor sulfonati si transesterificare degradativa a PET, ceea ce impune un timp de reactie mai lung.

EXPUNEREA INVENTIEI

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia

Inventia furnizeaza o serie de oligoesteri ionomeri care pot fi utilizati pentru marirea compatibilitatii la interfata in nanocompozite polimerice, pot produce cresterea gradului de intercalare a plateletelor de filosilicati hidratati utilizati ca nanofileri precum si dispersarea acestora in poliiolefine si bloc-copolimeri butadien stirenici, prin faptul ca au o anumita masa moleculara si un caracter hidrofil-lipofil conferit de structura chimica compusa din grupari functionale anionice, segmente cu caracter polar si segmente cu caracter nepolar. Procedul de sinteza a oligomerilor utilizeaza ca materie prima deseuri polimerice (deseuri de polietilentereftalat) si asigura realizarea simultana a unor procese chimice, ceea ce conduce la scurtarea timpului de reactie si simplificarea operatiilor.

Solutiile de rezolvare a problemelor

Oligoesterii ionomeri conform inventiei rezolva problemele mentionate prin aceea ca au in structura chimica segmente polare constand in: nuclee aromatice provenind din PET sau acizi dicarboxilici aromatici modificatori, grupari terminale hidroxil provenind din destructia chimica a PET, grupari functionale esterice provenind din PET sau rezultate in urma esterificarii gruparilor hidroxil cu acizi dicarboxilici aromatici (sau derivati) sau acizi monocarboxilici alifatici saturati si grupari functionale ionice sulfonat de sodiu pendante precum si segmente nepolare, constand in unitati structurale alifatiche derivand de la diolii prezenti in PET sau utilizati la destructia chimica a acestuia sau de la acizii monocarboxilici alifatici modificatori (acizi grasi saturati), intr-o anumita proportie, si anume sunt constituiti din: 50 – 83 % molar fata de total componente acide unitati structurale de acid tereftalic (AT) provenind din PET, 5 -17 % molar fata de total componente acide unitati structurale de acid izoftalic 5-sulfonat de sodiu, 0 – 35 % molar fata de total componente acide unitati structurale de acizi monocarboxilici alifatici saturati C12-C18, de preferinta acid lauric (AL), 50 -65 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale de etilenglicol (EG) provenit din PET si 35 – 50 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale provenind de la alti dioli sau polioxiialchilenglicoli alifatici utilizati la destructia chimica a PET, care pot fi: 1,2 propandiol, 1,3 propandiol, 1,4 butandiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, etc, de preferinta dietilenglicol (DEG).

Procedeul de sinteza conform inventiei rezolva problemele mentionate prin aceea ca rezida in : (1) transesterificarea degradativa a deseurilor de PET cu diesteri ai acidului izoftalic 5-sulfonat de sodiu cu un diol sau polioxiialchilen-diol alifatic, obtinuti in situ din dimetilizoftalat 5-sulfonat de sodiu (DMIS) si respectivul diol sau oxialchilendiol, care de preferinta este dietilenglicol, la un raport molar AT : DMIS de 1 : 0,06- 0,2 si PET : DEG de 1 : 0,5- 1 in prezenta unui catalizator de transesterificare, de preferinta tetraizopropil titanat, in raport de 0,05-0,1 % gravimetric fata de PET, la temperaturi cuprinse intre 190- 220°C, timp de 4 ore, ceea ce asigura realizarea simultana a proceselor chimice de transesterificare intre toate speciile chimice prezente in masa de reactie care participa la acest tip de reactii, conducand la scaderea timpului de reactie necesar, incorporarea gruparilor functionale anionice in structura chimica a oligoesterilor, obtinerea raportului urmarit intre segmentele polare si nepolare prezente in produsii finali, obtinerea maselor moleculare dorite prin atingerea unui anumit grad de scindare a polietilentereftalatului; (2) –optional - indepartarea din mediul de reactie prin distilare a unei

parti a diolilor liberi, la temperaturi cuprinse între 140 -150 °C și vid max 10 mm Hg, timp de max. 2 ore, asigură omogenitatea produsilor finali de reacție prin îndepărtarea diolilor liberi cu masă moleculară mică fără a produce deplasarea echilibrului chimic spre specii cu masă moleculară mai mare, dioli liberi care, reacționând cu acidul gras saturat introdus în reacție în etapa următoare, ar putea conduce la formarea unor specii chimice suplimentare; (3) esterificarea produsilor de reacție obținuți cu un acid monocarboxilic alifatic saturat C12-C18, de preferință acid lauric la un raport molar AT : AL de 1 : 0- 0,6, la temperaturi cuprinse între 150 – 220^{oC}, timp de 5 ore, cu aplicarea unui vid progresiv de max. 10 mm Hg., asigură incorporarea în structura chimică a oligoesterilor ionomeri a segmentelor nepolare provenind din catena alifatică a acestor acizi, esterificarea quasicompletă a grupărilor funcționale carboxil provenite de acizii grași saturați cu grupări funcționale hidroxil prezente în masa de reacție, implicit obținerea unui indice de aciditate sub 3 mg KOH/g, obținerea raportului urmărit între segmentele polare și nepolare prezente în produsii finali precum și obținerea maselor moleculare dorite ale oligoesterilor, implicit obținerea indicelui de hidroxil și a viscozității urmărite ale oligoesterilor ionomeri finali.

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- realizarea unor oligoesteri ionomeri care pot fi utilizați drept componente în nanocompozite polimerice pentru mărirea compatibilității la interfață, creșterea gradului de intercalare a platelețelor de filossilici hidratați utilizați ca nanofileri precum și dispersarea acestora în matricea polimerică, în special în poliolefine și elastomeri butadien-stirenici;
- scăderea cheltuielilor cu materiile prime, prin utilizarea unui deșeu polimeric;
- consumarea și valorificarea unei cantități semnificative (28-60 % gravimetric din compoziția finală a oligoesterilor ionomeri) de deșeu polimeric de PET, care se acumulează în cantități foarte mari și nu este biodegradabil;
- reducerea consumului de materii prime derivând din prelucrarea petrolului;
- reducerea consumurilor energetice, prin utilizarea unui procedeu de sinteză care permite realizarea simultană a mai multor procese chimice, ceea ce conduce la scurtarea timpului de reacție.

2

PREZENTAREA DETALIATA A INVENTIEI

Principiul tratării cu surfactanți a filosilicailor constă în adsorbția preferențială a grupărilor polare ale surfactantului pe suprafața silicailor, prin interacții electrostatice, ceea ce conduce la reducerea interacțiilor fizice între particulele de silicat, facilitând dispersarea acestora în matricea polimerică.

S-a descoperit că modificarea suprafeței bazale a filosilicailor, în asociere cu modificarea muchiilor, prin tratare cu surfactanți anionici, conduce la îmbunătățirea substanțială a dispersării silicailor în matricea polimerică. Motivul pentru care modificarea muchiilor conduce la rezultate pozitive ar fi acela că suprafața muchiilor are o contribuție semnificativă la suprafața totală a filosilicailor. S-a emis ipoteza că plachetele ordonate în care se aglomerează particulele de silicat, prezintă bariere energetice la marginile galeriilor, care blochează prima etapă a exfolierii și anume intercalarea moleculelor de polimeri în galeriile silicailor. Modificarea muchiilor silicailor favorizează depășirea acestei bariere energetice inițiale, facilitând dispersarea filosilicailor.

În cazul oligoesterilor ionomeri care fac obiectul prezentei invenții, s-a avut în vedere faptul că prezența grupelor anionice sulfonate ar conduce la apariția unor interacții electrostatice între acestea și muchiile încărcate pozitiv ale filosilicailor hidratate, având ca efect organofilizarea acestora prin segmentele nepolare prezente în molecula oligoesterilor ionomeri și, în consecință, favorizarea dispersării filosilicailor în matricea polimerică nepolară (poliolefinică); prezența nucleelor aromatice ar crește compatibilitatea filosilicailor cu componenta stirenică a blocopolimerului butadien-stirenic, iar prezența grupelor polare hidroxilice și esterice ar favoriza formarea unor legături complexe de tip chelat între grupări funcționale ale uneia sau mai multor molecule ale oligoesterilor și cationii metalici legați de suprafețele interioare ale filosilicailor hidratate, contribuind astfel la creșterea gradului de intercalare a plachetelor.

Procedeu de sinteză a oligoesterilor ionomeri din deseuri de polietilentereftalat, descris de prezenta invenție, este un procedeu de esterificare- transesterificare- policondensare în topitură.

Pentru caracterizarea fizico-chimică a oligoesterilor ionomeri au fost utilizate următoarele metode:

- Indicele de aciditate (I_A) s-a determinat conform ASTM D-4662 -98

- Indicele de hidroxil (I_{OH}) s-a determinat conform ASTM-D4274-
- Temperatura de inmuiere a fost determinata utilizand metoda inel si bila.
- Viscozitatea inerenta s-a determinat conform ASTM D4603-03, pe un viscozimetru Ubbelohde cu capilara I B , utilizand o solutie de 0,5 g oligotereftalati in 100 cm^3 de amestec fenol:tetracloretan 3:2 (g/g), la 25°C .
- Masa moleculara medie a oligoesterilor a fost calculata dupa metoda grupelor terminale;
- Stabilitatea termica a probelor a fost evaluata in regim dinamic printr-o tehnica combinata SDT-MS, utilizand pentru DSC-TGA simultane un aparat TA Instruments SDT Q600 cuplat cu un spectrometru de masa Pfeiffer ThermoStar.
- Tensiunea superficiala a fost determinata prin metoda inelului Du Nouy, datele au fost obtinute cu un tensiometru Krüss EasyDyne, cu o eroare de $\pm 0.1 \text{ mN/m}$
- Unghiul de contact a fost determinat pe un aparat Krüss EasyDrop, cu o eroare de masurare de $\pm 0,1^\circ$
- S-a utilizat difracția de raze X pentru determinarea spațiului bazal. Difractogramele au fost înregistrate în regim automat utilizând un difractometru DRON-UM, cu goniometru orizontal. S-a folosit radiația CoK_α ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$) filtrată cu Fe pentru îndepărtarea componentei k_β , în sistemul Bragg-Brentano (prin reflexie).
- Proprietatile mecanice s-au determinat in concordanta cu ISO 527, pe epruvete injectate tip IB, utilizand o masina universala de incercare Instron 3382, in conditii standard de temperatura si umiditate: 25°C si 50% umiditate relativa.

Exemplul 1

Intr-o autoclava de policondensare din otel inoxidabil, cu capacitatea de 1000 cm^3 , prevazuta cu manta cu difil incalzit cu rezistente electrice, cu regulator de temperatura, agitator ancora cu turatia 60 – 70 rotatii / min, racord la atmosfera inerta, inregistrator de temperatura, manometru, sistem de refrigerenti ascendent – descendent de reflux partial, din otel inoxidabil, prevazut cu posibilitatea mentinerii refrigerentului ascendent la temperatura cu ajutorul unui termostat, legat la un vas de colectare a distilatului racordat la pompa de vid, s-au incarcat 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 $254\text{-}260^\circ\text{C}$, I_{OH} , 2,5 – 3 mg KOH /g, umiditate < 0,2 %, 60,4 g (0,204 moli) dimetilizoftalat sulfonat de sodiu (DMIS) produs comercial, 74,2 g (0,7 moli) dietilenglicol (DEG) produs

comercial si 0,096 g (0,1 ml) (0,05 % gravimetric / PET) tetraizopropiltitanat catalizator. S-a ridicat treptat temperatura la 220 °C, mentinandu-se masa de reactie intre 190-220°C, timp de 4 ore. In acest timp au distilat 14 ml metanol si glicoli antrenati. S-a oprit incalzirea si temperatura a fost scazuta la 150 °C, cand a fost aplicat un vid progresiv de max. 10 mm Hg, timp de 1 ora, interval in care au distilat aprox. 13 ml amestec de glicoli. Au rezultat aprox. 290 g oligoester ionomer P 1, cu aspect de solid amorf la temperatura ambianta, de culoare gri-brun deschis.

Exemplul 2

S-a repetat procedura descrisa in exemplul 1, cu deosebirea ca s-au utilizat 0,192 g (0,2 ml) (0,1 % gravimetric fata de PET) catalizator, iar dupa incheierea etapei de distilare a glicolilor in exces s-au incarcat, pentru esterificarea partiala gruparilor hidroxil prezente in masa de reactie, 80 g (0,4 moli) acid lauric. S-a aplicat treptat un vid progresiv de max. 10 mm Hg, in timp ce temperatura a fost ridicata 220 °C, etapa de esterificare a durat in total 6 ore, timp in care a distilat o cantitate de aproximativ 8 ml de apa, refrigerentul ascendent mentinandu-se la temperatura de 105°C. Au rezultat aproximativ 370 g oligoester ionomer P 2, cu aspect de solid amorf la temperatura ambianta, de culoare gri deschis.

Exemplul 3

S-a repetat procedura descrisa in exemplul 2, cu deosebirea ca s-au folosit la esterificare 120 g (0,6 moli) acid lauric. Au distilat aproximativ 11 ml de apa si au rezultat aproximativ 400 g oligoester ionomer P 3, cu aspect de solid amorf la temperatura ambianta, de culoare gri deschis. Produsii obtinuti au fost caracterizati conform metodelor descrise mai sus. Caracteristicile fizico-chimice sunt prezentate in tabelul nr. 1

Tabelul nr. 1

Cod oligo-ester	Proprietati fizico-chimice					Stabilitate termica, DSC	
	Indice de aciditate, mg KOH/g	Indice de hidroxil, mg KOH/g	Viscozitate inerenta $[\eta]_{inh}$, dl/g	Temperatura de inmuiere °C	Masa molec. medie calc.	Pierderi pana la 200 °C %	Pierderi pana la 400 °C, %
P 1	0,8	119	0,092	55	935	7	68
P 2	0,9	38	0,088	48	1191	<2	38
P 3	2,86	10	0,075	46	1320	<2	35

M

Pentru determinarea caracterului de surfactant al oligoesterilor ionomeri au fost efectuate masuratori de tensiune superficiala precum si determinari ale unghiului de contact, conform metodelor descrise anterior. Reprezentarea dependentei tensiunii superficiale de concentratia solutiilor apoase ale oligoesterilor ionomeri a permis determinarea concentratiei micelare critice si a valorii tensiunii superficiale la respectiva concentratie..

Valorile obtinute sunt prezentate in Tabelul nr. 2

Tabelul nr. 2

Cod Oligo- ester	Raport molar OH/COOH acid gras	CMC, (%) (det. tensiunii superficiale)	Tensiunea superficiala La CMC, (mN/m)	Unghiul de contact, θ			
				θ° /sticla (hidrofil)		θ° /Teflon (hidrofob)	
				0.1% g.	1% g.	0.1% g.	1% g.
P 1	1 : 0	4×10^{-1}	53,0	28,97	28,94	86,39	83,58
P 2	1 / 0,6	4×10^{-1}	37,0	34,81	35,97	78,41	73,05
P 3	1 : 0,9	2×10^{-1}	40,5	33,88	36,21	84,92	79,02

Evaluarea eficientei oligoesterilor ionomeri in amestecuri PP/ SEBS/ silicat stratificat organofilizat.

Exemplu comparativ

Intr-un amestecator rotativ se amesteca 77,3% polipropilena (PP) homopolimer Moplen HP400R (Bassell Polyolefines, Italia), caracterizata prin indice de curgere in topitura ICT: 25 g/10 min (230°C; 2,16 kg) si densitate: 0,900 g/cm³, cu 12,4% tribloc copolimer liniar hidrogenat (SEBS-Kraton Polymers, USA) caracterizat printr-un continut de stiren de 92%, Mn: 79100 si densitate 0,91 g/ cm³ si cu 10,3% silicat stratificat modificat (organofilizat) cu sare cuaternara de dimetil, diseu amoniu (D67), cu denumirea comerciala Dellite 67G (Laviosa Chimica Mineraria, Italia), caracterizat prin spatiul bazal d_{001} : 32,7 Å. Amestecul PP/ SEBS/ D67 este omogenizat in topitura intr-un extruder dublu sneec DSE 20 Brabender, la 180°C si 220 rpm. Produsul obtinut sub forma de granule este caracterizat fizico mecanic.

Exemplul 4

Se lucreaza ca in exemplul comparativ cu deosebirea ca se amesteca 80 g PP, cu 13 g SEBS si cu 7 g silicat stratificat modificat (organofilizat) cu oligoester ionomer (MMTP1). In prealabil,

silicatul stratificat hidratat (Na montmorilonit), cu denumirea comerciala Dellite HPS (Laviosa Chimica Mineraria, Italia), caracterizat prin spatiul bazal d_{001} : 12,6 Å este modificat cu oligoester ionomer P1, obtinut conform exemplului 1, prin procedeul de intercalare din solutie. Intr-o suspensie de 2% silicat in apa se introduce sub agitare oligoesterul P1 si se continua agitarea 1 ora la 80°C. Amestecul obtinut se centrifugheaza, 30 min la 500rpm. Sedimentul se usuca 72 ore la 70°C, dupa care se macina, obtinandu-se o pulbere cu dimensiunea particulelor < 60 µm si o structura lamelara intercalata dezordonata, cu trei tipuri de intercalate (fig. 1). Raportul silicat stratificat:oligoester ionomer P1 este de 1:0,3 gravimetric. Amestecul PP/ SEBS/ MMTP1 este omogenizat in topitura intr-un extruder dublu snec DSE 20 Brabender, la 180°C si 220 rpm. Produsul obtinut este sub forma de granule si fata de amestecul PP/ SEBS/ D67 prezinta proprietati imbunatatite in ceea ce priveste rezistenta la soc Izod si alungirea la rupere (o crestere cu aprox. 30% si respectiv cu aprox. 240%), cu mentinerea aprox. constanta a rezistentei la tractiune si o scadere cu aprox. 15% a modulului de elasticitate Young.

Exemplul 5

Se lucreaza ca in exemplul 5 cu deosebirea ca, in prealabil, Dellite HPS este modificat cu oligoester ionomer P2 , obtinut conform exemplului 2, prin procedeul de intercalare din solutie. Amestecul PP/ SEBS/ MMTP2 este omogenizat in topitura intr-un extruder dublu snec DSE 20 Brabender, la 180°C si 220 rpm. Produsul obtinut este sub forma de granule si fata de amestecul PP/ SEBS/ D67 prezinta proprietati imbunatatite in ceea ce priveste rezistenta la soc Izod si alungirea la rupere (o crestere cu aprox. 10% si respectiv cu aprox. 120%), cu scaderea cu aprox. 10% a rezistentei la tractiune si cu aprox. 30% a modulului de elasticitate Young.

Exemplul 6

Se lucreaza ca in exemplul 5 cu deosebirea ca, in prealabil, Dellite HPS este modificat cu oligoester ionomer P3 , obtinut conform exemplului 3, prin procedeul de intercalare din solutie. Amestecul PP/ SEBS/ MMTP3 este omogenizat in topitura intr-un extruder dublu snec DSE 20 Brabender, la 180°C si 220 rpm. Produsul obtinut este sub forma de granule si fata de amestecul PP/ SEBS/ D67 prezinta proprietati imbunatatite in ceea ce priveste rezistenta la soc Izod, rezistenta la tractiune si alungirea la rupere (o crestere cu aprox. 10%, aprox. 5% si respectiv cu aprox. 250%), cu scaderea aprox. 7% a modulului de elasticitate Young.

REVENDICARI

1. Oligoesteri ionomeri, **caracterizati prin aceea ca** pot fi utilizati drept componente in nanocompozite polimerice pentru marirea compatibilitatii la interfata, pot produce cresterea gradului de intercalare a plateletelor de filosilicati hidratati utilizati ca nanofileri precum si dispersarea acestora in rasinile termoplastice.
2. Oligoesteri ionomeri conform revenicarii 1, **caracterizati prin aceea ca** au structuri chimice continand segmente cu caracter polar, constand in : nuclee aromatice, grupari terminale hidroxil, grupari functionale esterice si grupari functionale ionice sulfonat de sodiu pendante precum si segmente cu caracter nepolar, constand in unitati structurale alifatic;
3. Oligoesteri ionomeri conform revenicarii 1, **caracterizati prin aceea ca** sunt constituiti din: 50 – 83 % molar fata de total componente acide unitati structurale de acid tereftalic (AT) provenind din PET, 5 -17 % molar fata de total componente acide unitati structurale de acid izoftalic 5-sulfonat de sodiu, 0 – 35 % molar fata de total componente acide unitati structurale de acizi monocarboxilici alifatici saturati C12-C18, de preferinta acid lauric (AL), 50 -65 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale de etilenglicol (EG) provenit din PET si 35 – 50 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale provenind de la alti dioli sau polioxialchilenglicoli alifatici utilizati la destructia chimica a PET, care pot fi: 1,2 propandiol, 1,3 propandiol, 1,4 butandiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, etc, de preferinta dietilenglicol (DEG).
4. Oligoesteri ionomeri conform revenicarii 1. **caracterizati prin aceea ca** prezinta indici de aciditate sub 3 mg KOH/g, indici de hidroxil cuprinsi intre 10-160 mg KOH/g, viscozitati increte cuprinse intre 0,07 si 0,25 dl/g. si mase moleculare cuprinse intre 900 si 3.000 .
5. Un procedeu de obtinere a unor oligoesteri ionomeri conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** rezida in : (1) transesterificarea degradativa a deseurilor de PET cu diesteri ai acidului izoftalic 5-sulfonat de sodiu cu un diol sau polioxialchilen-diol alifatic, obtinuti in situ din dimetilizoftalat 5-sulfonat de sodiu (DMIS) si respectivul diol sau oxialchilendiol, care de preferinta este dietilenglicol, la un raport molar AT : DMIS de 1 : 0,06- 0,2 si PET : DEG de 1 : 0,5- 1 in prezenta unui catalizator de transesterificare, de

preferinta tetraizopropil titanat, in raport de 0,05- 0,1 % gravimetric fata de PET, la temperaturi cuprinse intre 190- 220°C, timp de 4 ore ; (2) – optional- indepartarea din mediul de reactie prin distilare a unei parti a diolilor liberi, la temperaturi cuprinse intre 140- 150 °C si vid max. 10 mm Hg, timp de max. 2 ore, (3) esterificarea produsilor de reactie obtinuti cu un acid monocarboxilic alifatic saturat C12-C18, de preferinta acid lauric, la un raport molar AT : AL de 1 : 0- 0,6, la temperaturi cuprinse intre 150– 220°C, timp de 5 ore, cu aplicarea unui vid progresiv de max. 10 mm Hg.

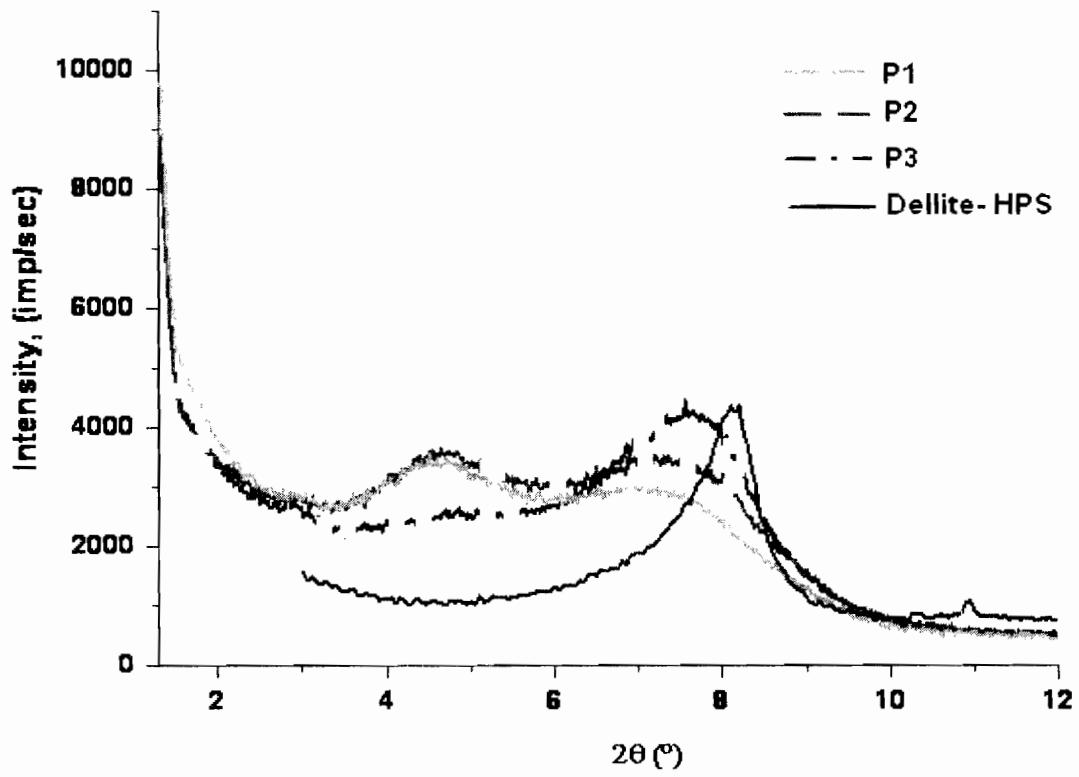


Figura nr.1