



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00971**

(22) Data de depozit: **29/09/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2016** BOPI nr. **8/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2013 BOPI nr. **10/2013**

(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;**

• **VULUGA ZINA,
ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D 34,
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,
PIAȚA MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.8,
SC.B, AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **IORGA MICHAELA DOINA,
STR.AGATHA BĂRSESCU NR.10, BL.V 19,
AP.8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5877248; US 6384121 B1

(54) **OLIGOESTERI IONOMERI DIN DEȘEURI DE
POLIETILENTEREFTALAT ȘI PROCEDU DE PREPARARE
A ACESTORA**



1 Invenția se referă la o serie de oligoesteri ionomeri, conținând în structura chimică unități
structurale provenind din polietilentereftalat, grupări anionice sulfonat de sodiu, segmente polare
3 și segmente nepolare, care pot fi utilizați drept componente în nanocompozite polimerice, pentru
mărirea compatibilității la interfață, creșterea gradului de intercalare a plateletelor de filosilicați
5 hidratați utilizați ca nanofileri, precum și dispersarea acestora în rășinile termoplastice, în
special poliolefine și bloc-copolimeri butadien-stirenici, în scopul obținerii de proprietăți fizico-
7 mecanice îmbunătățite, specifice materialelor nanocompozite, precum și la un procedeu de
obținere a acestora din deșeuri de polietilentereftalat (PET), care constituie în același timp și
9 un procedeu de reciclare a acestor deșeuri polimerice.

Proprietățile speciale ale materialelor polimerice nanocompozite, rezultând din
11 combinarea proprietăților umpluturilor anorganice cu cele ale polimerilor matrice, sunt o
consecință a faptului că dimensiunile mici, de ordinul nanometrilor, ale particulelor de umplură
13 conduc la o creștere dramatică a suprafețelor interfaciale. Acest fenomen creează la interfață,
chiar la concentrații foarte mici ale umpluturii, o fracție de volum semnificativă a polimerului cu
15 proprietăți diferite de cele ale restului masei acestuia.

Dispersarea omogenă a nanoparticulelor în matricea polimerică este însă o sarcină
17 dificilă, din cauza puternicei tendințe a acestora de a se aglomera.

În ultimii ani, cercetarea privind obținerea de materiale nanocompozite polimerice s-a
19 concentrat pe încorporarea filosilicaților exfoliați în diferiți polimeri termorigizi sau termoplastici.

O procedură tipică de preparare a nanocompozitelor de acest tip este tratarea
21 filosilicaților cu compuși organici conținând un ion de amoniu sau fosfoniu, care suferă un
transfer de ioni cu cationii metalici legați de suprafețele interioare ale filosilicaților, conducând
23 la intercalarea moleculelor organice între straturile de silicat. Acest proces are ca efect
expandarea spațiilor interstraturi ale filosilicatului, straturile putând fi apoi exfoliate în prezența
25 polimerilor cu care moleculele organice intercalate sunt compatibile. Această abordare a fost
foarte eficace în exfolierea filosilicaților în anumite clase de polimeri.

Deoarece filosilicații au suprafețe extrem de mari, comportarea acestora este dominată
27 de un echilibru complex al forțelor care acționează la suprafață. Majoritatea cercetărilor
anterioare s-au concentrat pe modificarea suprafețelor bazale ale filosilicaților, considerând că
29 ele reprezintă peste 95% din suprafața totală a acestora și că, în concluzie, influența
suprafețelor laterale (muchiilor) asupra echilibrului hidrofил-lipofil și, în consecință, a comportării
31 la dispersare a silicatului ar fi neesențială. Totuși, tendința filosilicaților de a se aglomera
în rețele ordonate, plachete, denotă faptul că, înainte de exfoliere, contribuția suprafețelor
33 muchiilor nu este neesențială.

Principiul tratării cu surfactanți a filosilicaților constă în adsorbția preferențială a
35 grupărilor polare ale surfactantului pe suprafața silicatului, prin interacții electrostatice, ceea ce
conduce la reducerea interacțiilor fizice între particulele de silicat, facilitând dispersarea
37 acestora în matricea polimerică. S-a descoperit că modificarea suprafeței bazale a filosilicatului,
în asociere cu modificarea muchiilor, conduce la îmbunătățirea substanțială a dispersării
39 silicatului în matricea polimerică. Se presupune că motivul pentru care modificarea muchiilor
conduce la rezultate pozitive ar fi acela că plachetele ordonate, în care se aglomerează
41 particulele de silicat, prezintă bariere energetice la marginile galeriilor, care blochează prima
etapă a exfolierii, și anume, intercalarea moleculelor de polimeri în galeriile silicatului.
43 Modificarea muchiilor silicatului favorizează depășirea acestei bariere energetice, facilitând
dispersarea filosilicatului.

Surfactanții care modifică suprafețele laterale ale filosilicaților, și nu suprafețele bazale,
47 sunt molecule organice anionice, știut fiind faptul că muchiile poartă o sarcină pozitivă. Acești
surfactanți sunt superiori dispersanților polimerici care sunt utilizați în mod curent pentru
49 dispersarea nanosilicatului. Dispersanții polimerici sunt binecunoscuți în domeniu și includ în
principal poli-acrilati, poli-acrilamide și alții asemenea.

RO 128907 B1

Brevetul **US 6384121**, **Barbee, R et al.**, prezintă obținerea unor nanocompozite polimerice cu umpluturi anorganice cu structură stratificată, cum sunt: montmorilonit, hectorit, mică, bentonit etc., prin prepararea unor concentrate ale acestora în oligomeri funcționalizați compatibili cu matricea polimerică, și conținând o grupare funcțională oniu (amoniu), care, în unele variante, pot fi obținuți prin aminoglicoliza policaprolactonei, polietilen-co-1,4-ciclohexandimetilentereftalatului, unui poliester conținând grupări funcționale sulfonat de sodiu AQ 55 de la Eastman Chemical Company, polietilenadipatului etc., și amestecarea concentratelor, în topitură, cu matricea polimerică formată din poliesteri, polieteresteri, poliamide, poliesteramide, poliuretani, poliimide, polieterimide, poliuree, poliamidimide, polifenilenoxizi, rășini fenoxi, rășini epoxi, poliolefine, poliacrilați, polistiren sau amestecuri ale acestora.

Deosebirea față de prezenta invenție constă în aceea că oligomerii utilizați sunt, în principal, cationici, iar procedeele descrise nu se referă la obținerea respectivilor oligomeri prin transesterificarea degradativă a deșeurilor de polietilentereftalat.

Brevetul **US 5877248** se referă la nanocompozite încorporând, ca intercalanți pentru filossilicați, oligomeri sau polimeri, eventual solubili în apă, conținând grupări funcționale polare, ca hidroxil, carboxil etc., ce conduc la formarea unor legături complexe, de tip chelat, între grupările funcționale ale uneia sau mai multor molecule ale intercalantului și cationii metalici ai filossilicaților.

Brevetul **US 6790896**, **Chaiko**, descrie materiale nanocompozite obținute prin dispersarea unor filossilicați modificați prin tratare cu surfactanți anionici, care interacționează cu muchiile straturilor de silicat și în unele variante, și cu alți agenți modificatori care influențează echilibrul hidrofil-lipofil (HLB), interacționând cu suprafețele straturilor de silicat, amestecați cu ceruri semicristaline, în polimeri matrice care sunt, în special, poliolefine și elastomeri. Surfactanții anionici sunt compuși organofosforici (acizi fosfonici, acizi fosfinici, acizi difosfinici, esterii ai acidului fosforic, diesterii ai acidului pirofosforic) și organosulfurici (acizi tiofosfonici și ditiofosfonici).

Respectivii compuși conțin 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 conținând două sau mai multe specii chimice, de exemplu: polietilenă/polietilenglicol, polietilenă/ poli-propilenă, polistiren/polibutadienă. Agenții modificatori care acționează asupra suprafețelor planelor filossilicaților pentru a le conferi hidrofobitate sunt surfactanți cationici care interacționează cu silicatul prin transfer de ioni și care pot fi, după cum este cunoscut, săruri de amoniu, fosfoniu etc.

Deosebirea față de prezenta invenție constă în aceea că surfactanții oligomerici anionici utilizați nu au structură poliesterică (provenind de la acizi dicarboxilici).

Publicația **Composites science and Technology 68 (2008) 1328-1337** **Anne Ammala, Carmen Bell, Katherine Dean** prezintă poliesteri ionomeri (PET conținând grupări ionice sulfonat de sodiu), utilizați pentru tratarea unor filossilicați modificați și nemodificați. S-a constatat că interacțiile ionice între grupările sulfonat încărcate negativ prezente în ionomer și sarcinile pozitive, prezente pe muchiile filossilicatului, împiedică reasocierea straturilor de silicat, facilitând exfolierea acestora în matricea poliesterică a nanocompozitului.

Deosebirea față de prezenta invenție constă în aceea că ionomerii utilizați sunt polimerici, nu provin din destrucția chimică a polietilentereftalatului și sunt investigați numai în nanocompozite în care matricea polimerică este poliesterică.

Brevetul **EP 2231762 B1**, **Kannan, G et al.**, se referă la obținerea unui material nanocompozit prin exfolierea unui filossilicat netratat sau organofilizat prin metodele cunoscute (de exemplu, tratarea cu săruri cuaternare de amoniu), prin amestecarea acestuia în topitură cu un copoliester ionomer format din unități non-ionomerice și unități ionomerice conținând grupări

RO 128907 B1

1 ionice sulfonat de sodiu în proporție de 0,05...5 moli % față de total unități esterice ale
2 poliesterului ionomer, de preferință unități structurale butilentereftalat, etilentereftalat, pro-
3 polientereftalat etc, care poate fi telechelic și poate fi obținut din deșeuri de polietilentereftalat,
4 un poliester non-ionomer, un compus epoxidic și un compus catalitic sub forma unei sări
5 metalice a unui acid organic.

6 Deosebirea față de prezenta invenție constă în aceea că poliesterul ionomer are masă
7 moleculară mare și este proiectat pentru a favoriza exfolierea și dispersarea filossilicatului într-o
8 matrice poliesterică. Brevetul EP 2231762 nu descrie procedeul de sinteză a copoliesterului
9 ionomer.

10 Polietilentereftalatul este un poliester aromatic cu excelente proprietăți termice și
11 mecanice, și remarcabile proprietăți chimice, folosit în cantități de milioane de tone pe an, între
12 altele, la fabricarea de ambalaje, în special butelii pentru lichide alimentare și nealimentare.
13 Utilizarea pe scară largă a acestui polimer și faptul că nu este biodegradabil creează cantități
14 imense de deșeuri. De aceea, o problemă cheie în ultimii ani o constituie conversia deșeurilor
15 de PET în materiale reutilizabile.

16 Sunt cunoscute numeroase metode de reciclare a PET. Printre acestea, reciclarea
17 chimică este intens investigată în ultimii ani, datorită faptului că este în cea mai mare măsură
18 în concordanță cu principiile sustenabilității. Reciclarea PET este, de asemenea, importantă
19 pentru conservarea resurselor de petrol. Structura chimică a catenei de PET poate fi modificată
20 utilizând comonomeri adecvați, astfel încât să rezulte oligomeri și polimeri cu structură chimică
21 și proprietăți dirijate.

22 O metodă de obținere a unor surfactanți anionici din deșeuri de PET este descrisă în
23 Brevetul US 6576716, Wo. Se prezintă obținerea unui poliester sulfonat prin reacția unui acid
24 mono sau dicarboxilic aromatic sulfonat sub formă de sare a unui metal alcalin, sare de amoniu
25 sau tetrabutilfosfoniu cu un diol alifatic sau cicloalifatic la temperatura de 130...230°C și în
26 prezență de catalizatori de esterificare-transesterificare, pentru formarea unui mono- sau diester
27 cu grupări funcționale terminale hidroxil, utilizat apoi la transesterificarea degradativă a
28 polietilentereftalatului la temperatura de 230°C, urmată de policondensare la temperatura de
29 260°C și vid de 4 mm Hg. Rezultă un poliester sulfonat utilizabil ca agent antimurdărire sau
30 agent de tratare a materialelor textile.

31 Deosebirea față de prezenta invenție constă în aceea că surfactanții anionici descriși
32 sunt polimerici, nu conțin unități structurale alifatiche derivând de la acizii monocarboxilici alifatici
33 modificatori, și nu sunt utilizați drept componente în nanocompozite polimerice, iar procedeul
34 de sinteză cuprinde etape succesive de obținere a esterilor acizilor sulfonați și transesterificare
35 degradativă a PET, ceea ce impune un timp de reacție mai lung.

36 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor oligoesteri
37 ionomeri care să determine mărirea compatibilității la interfață între rășinile termoplastice, în
38 special poliolefine și bloc-copolimeri butadien-stirenici și filossilicați hidratați, favorizând astfel
39 creșterea gradului de intercalare a plateletelor de filossilicați utilizați ca nanofileri și dispersarea
40 acestora în matricea polimerică, în scopul obținerii de proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite,
41 specifice materialelor nanocompozite, precum și stabilirea unui procedeu de sinteză a
42 oligoesterilor ionomeri care utilizează ca materie primă deșeuri polimerice (PET) și asigură
43 realizarea simultană a unor procese chimice, ceea ce conduce la scurtarea timpului de reacție
44 și simplificarea operațiilor.

45 Într-un prim aspect invenția se referă la o serie de oligoester ionomeri care au o masă
46 moleculară medie de 900...3000 g/mol și structuri chimice conținând segmente cu caracter polar
47 constând în: nuclee aromatice, provenind din PET sau acizi dicarboxilici aromatici modificatori,
în proporție de 55...100% molar față de total componente acide, grupări terminale hidroxil,

RO 128907 B1

provenind din reacții de transesterificare sau glicoliză, în proporție de 0,2...2 moli/mol oligoesteri, grupări funcționale esterice, provenind din PET sau rezultate în urma esterificării grupărilor hidroxil cu acizi dicarboxilici aromatici (sau derivați) sau acizi monocarboxilici alifatici saturați, în proporție de 6...15 moli/mol oligoesteri, și grupări funcționale ionice sulfonat de sodiu pendante, în proporție de 0,20...1,5 moli/mol oligoesteri, precum și segmente cu caracter nepolar, constând în unități structurale alifatiche, derivând de la diolii prezenți în PET sau utilizați la destrucția chimică a acestuia, în proporție de 50...100% molar față de total componente diolice, sau de la acizii monocarboxilici alifatici modificatori (acizi grași saturați), în proporție de 0...1,8 moli/mol oligoester.

Într-un aspect preferat, oligoesterii ionomeri conform invenției sunt constituiți din: 50...83% molar față de total componente acide unități structurale de acid tereftalic (AT) provenind din PET, 5...17% molar față de total componente acide unități structurale de acid izoftalic 5-sulfonat de sodiu, 0...35% molar față de total componente acide unități structurale de acizi monocarboxilici alifatici saturați C12-C18, de preferință acid lauric (AL), 50...65% molar față de total componentă diolică unități structurale de etilenglicol (EG) provenit din PET și 35...50% molar față de total componentă diolică unități structurale provenind de la alți dioli sau polioxialchilenglicoli alifatici utilizați la destrucția chimică a PET, care pot fi: 1,2 propandiol, 1,3 propandiol, 1,4 butandiol, dietilenglicol, dipropilenglicol etc., de preferință dietilenglicol (DEG).

Într-un alt aspect preferat, oligoesterii ionomeri conform invenției prezintă indici de aciditate mai mici de 3 mg KOH/g, indici de hidroxil cuprinși între 10...130 mg KOH/g, viscozități inerente cuprinse între 0,07...0,25 dl/g.

Într-un alt aspect preferat, oligoesterii ionomeri conform invenției pot fi utilizați drept componente în nanocompozite polimerice, în special poliolefine și bloc-copolimeri butadien-stirenici, pentru mărirea compatibilității la interfață, producând creșterea gradului de intercalare a plateletelor de filosilicați hidratați utilizați ca nanofileri precum și dispersarea acestora în rășinile termoplastice, în scopul obținerii de proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite, specifice materialelor nanocompozite.

Oligoesterii ionomeri conform invenției rezolvă problema menționată prin aceea că au o anumită masă moleculară și un caracter hidrofil-lipofil conferit de structura chimică compusă, în anumite proporții din: segmente cu caracter polar, constând în nuclee aromatice, grupări funcționale esterice, grupări terminale hidroxil; grupări funcționale anionice sulfonat de sodiu pendante; segmente cu caracter nepolar, constând în unități structurale alifatiche. S-a avut în vedere faptul că 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 filosilicaților hidratați, contribuind astfel la creșterea gradului de intercalare a plateletelor, prezența grupelor anionice sulfonat ar conduce la apariția unor interacții electrostatice cu muchiile încărcate pozitiv ale filosilicatului hidratat, având ca efect organofilizarea acestora prin segmentele nepolare prezente în molecula oligoesterilor ionomeri și, în consecință, favorizarea dispersării filosilicatului în matrici polimerice nepolare (poliolefinice), în timp ce prezența nucleelor aromatice ar crește compatibilitatea filosilicatului cu componenta stirenică a bloc-copolimerului butadien-stirenic.

Într-un al doilea aspect invenția se referă la un procedeu de preparare a oligoester-ionomerilor definiți mai sus, care este un procedeu de esterificare-transesterificare în topitură și constă din următoarea succesiune de etape: (1) transesterificarea degradativă a deșeurilor de PET cu diesteri ai acidului izoftalic 5-sulfonat de sodiu cu un diol sau polioxialchilen-diol alifatic, obținuți *in situ* din dimetilizoftalat 5-sulfonat de sodiu (DMIS) și respectivul diol sau oxialchilendiol, care, de preferință, este DEG, la un raport molar AT: DMIS de 1:0,1...0,2 și

RO 128907 B1

PET:DEG de 1:0,5...1, în prezența unui catalizator de transesterificare, de preferință, tetraizopropil titanat, în raport de 0,05...0,1% gravimetric față de PET, la temperaturi cuprinse între 190...220°C, timp de 4 h; (2) - opțional - îndepărtarea din mediul de reacție prin distilare a unei părți a diolilor liberi, la temperaturi cuprinse între 140...150°C și vid maximum 10 mm Hg, timp de maximum 2 h; (3) esterificarea produșilor 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°C, timp de 5 h, cu aplicarea unui vid progresiv de maximum 10 mm Hg.

Procedeele de preparare a oligoesterilor ionomeri conform invenției rezolvă problemele menționate prin aceea că succesiunea de etape, rapoartele reactanților și parametrii de reacție descriși anterior asigură: realizarea simultană a proceselor chimice de transesterificare între toate speciile chimice care participă la acest tip de reacții prezente în masa de reacție, conducând la scăderea timpului de reacție necesar, obținerea maselor moleculare dorite prin atingerea unui anumit grad de scindare a polietilentereftalatului, încorporarea grupărilor funcționale anionice, precum și a segmentelor nepolare provenind din catena alifatică a acidului gras saturat în structura chimică a oligoesterilor, obținerea raportului urmărit între grupările funcționale anionice, segmentele polare și nepolare prezente în produșii finali, omogenitatea produșilor 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, ar putea conduce la formarea unor specii chimice suplimentare; esterificarea cvasicompletă a grupărilor funcționale carboxil provenite de acizii grași saturați cu grupări funcționale hidroxil prezente în masa de reacție, implicit obținerea unui indice de aciditate convenabil, precum și obținerea valorilor urmărite ale celorlalte proprietăți fizico-chimice (indice de hidroxil și viscozitate) ale oligoesterilor ionomeri finali.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- realizarea unor oligoesteri ionomeri care pot fi utilizați drept componente în nano-compozite polimerice pentru mărirea compatibilității la interfață, creșterea gradului de intercalare a plachetelor de filossilicați 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.

În figură sunt redate difractogramele de raze X ale silicatului stratificat modificat (organofilizat) cu oligoesteri ionomeri (P1, P2, P3), comparativ cu silicatul stratificat hidrofil (Dellite-HPS). Difractogramele corespunzătoare silicatului stratificat organofilizat cu oligoesteri ionomeri indică o structură lamelară intercalată dezordonată, cu trei tipuri de intercalate.

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

- indicele de aciditate (Ia) s-a determinat conform ASTM-D4662-98;
- indicele de hidroxil (Iqh) s-a determinat conform ASTM-D4274-11;
- temperatura de înmuiere a fost determinată utilizând metoda inel și bilă;
- viscozitatea inerentă s-a determinat conform ASTM D4603-03, utilizând o soluție de 0,5 g oligotereftalați în 100 cm³ de amestec fenol: tetracloretan 3:2 (g/g), la 25°C pe un viscozimetru Ubbelohde cu capilara I B;

RO 128907 B1

- masa moleculară medie a oligoesterilor a fost calculată după metoda grupelor terminale; 1
- stabilitatea termică a probelor a fost evaluată în regim dinamic printr-o tehnică combinată SDT-MS, utilizând pentru DSC-TGA simultane un aparat TA Instruments SDT Q600 cuplat cu un spectrometru de masa Pfeiffer ThermoStar; 3
- tensiunea superficială a fost determinată prin metoda inelului Du Nouy, datele au fost obținute cu un tensiometru Kruss EasyDyne, cu o eroare de $\pm 0,1$ mN/m; 5
- unghiul de contact s-a determinat pe un aparat Kruss EasyDrop, cu o eroare de $\pm 0,1^\circ$; 7
- 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 CoKa ($A = 1,79021 \text{ \AA}$) filtrată cu Fe pentru îndepărtarea componentei k_β , în sistemul Bragg-Brentano (prin reflexie); 9
- proprietățile mecanice s-au determinat în concordanță cu ISO 527, pe epruvete injectate tip IB, utilizând o mașină universală de încercare Instron 3382, în condiții standard de temperatură și umiditate: 25°C și 50% umiditate relativă. 11

Exemplul 1

Într-o autoclavă de policondensare din oțel inoxidabil, cu capacitatea de 1000 cm^3 , prevăzută cu manta cu difil încălzit cu rezistențe electrice, cu regulator de temperatură, agitator ancoră cu turația 60...70 rot/min, racord la atmosferă inertă, înregistrator de temperatură, manometru, sistem de refrigerenți ascendent-descendent de reflux parțial, din oțel inoxidabil, prevăzut cu posibilitatea menținerii refrigerentului ascendent la temperatură cu ajutorul unui termostat, legat la un vas de colectare a distilatului racordat la pompa de vid, s-au încărcat 192 g (1 mol) polietilentereftalat (PET) deșeu provenit din butelii postconsum tăiate, granulație $\sim 5/5$ mm, cu următoarele caracteristici fizico-chimice principale: masa moleculară ~ 40000 , interval de topire $254...260^\circ\text{C}$, 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 și 0,096 g (0,1 ml) (0,05% gravimetric/PET) tetraizopropiltitanat catalizator. S-a ridicat treptat temperatura la 220°C , menținându-se masa de reacție între $190...220^\circ\text{C}$, timp de 4 h. În acest timp au distilat 14 ml metanol și glicoli antrenați. S-a oprit încălzirea și temperatura a fost scăzută la 150°C , când a fost aplicat un vid progresiv de maximum 10 mm Hg, timp de 1 h, interval în care au distilat aproximativ 13 ml amestec de glicoli. Au rezultat aproximativ 290 g oligoester ionomer P 1, cu aspect de solid amorf la temperatura ambiantă, de culoare gri-brun deschis. 17

Exemplul 2

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că s-au utilizat 0,192 g (0,2 ml) (0,1% gravimetric față de PET) catalizator, iar după încheierea etapei de distilare a glicolilor în exces s-au încărcat, pentru esterificarea parțială a grupărilor hidroxil prezente în masa de reacție, 80 g (0,4 moli) acid lauric. S-a aplicat treptat un vid progresiv de maximum 10 mm Hg, în timp ce temperatura a fost ridicată la 220°C ; etapa de esterificare a durat în total 6 h, timp în care a distilat o cantitate de aproximativ 8 ml de apă, refrigerentul ascendent menținându-se la temperatura de 105°C . Au rezultat aproximativ 370 g oligoester ionomer P2, cu aspect de solid amorf la temperatura ambiantă, de culoare gri deschis. 19

Exemplul 3

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 2, cu deosebirea că s-au folosit la esterificare 120 g (0,6 moli) acid lauric. Au distilat aproximativ 11 ml de apă și au rezultat aproximativ 400 g oligoester ionomer P3, cu aspect de solid amorf la temperatura ambiantă, de culoare gri deschis. Producții obținuți au fost caracterizați conform metodelor descrise mai sus. Caracteristicile fizico-chimice sunt prezentate în tabelul 1. 21

Tabelul 1

Cod oligo ester	Proprietăți fizico-chimice					Stabilitate termică, DSC	
	Indice de aciditate, mg KOH/g	Indice de hidroxil, mg KOH/g	Viscozitate inerentă $[\eta]_{inh}$, dl/g	Temperatură înmuiere, °C	Masa mol. medie calc., g/mol	Pierderi 200 °C, %	Pierderi 400 °C, %
P 1	0,8	119	0,092	55	943	7	68
P 2	0,9	38	0,088	48	1181	< 2	38
P 3	2,86	10	0,075	46	1122	< 2	35

Pentru determinarea caracterului de surfactant al oligoesterilor ionomeri au fost efectuate măsurători de tensiune superficială, precum și determinări ale unghiului de contact, conform metodelor descrise anterior. Reprezentarea dependenței tensiunii superficiale de concentrația soluțiilor apoase ale oligoesterilor ionomeri a permis determinarea concentrației micelare critice și a valorii tensiunii superficiale la respectiva concentrație.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Cod Oligoester	Raport molar OH/COOH acid gras	CMC, (%) (det. tensiunii superficiale)	Tensiunea superficială La CMC, (mN/m)	Unghiul de contact, θ			
				θ° /sticlă (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 eficienței oligoesterilor ionomeri în amestecuri PP/SEBS/silicat stratificat organofilizat

Exemplu comparativ

Într-un amestecător rotativ se amestecă 77,3% polipropilena (PP) homopolimer Moplen HP400R (Bassell Polyolefines, Italia), caracterizată prin indice de curgere în topitură ICT: 25 g/10 min (230°C; 2,16 kg) și densitate: 0,900 g/cm³, cu 12,4% tribloc-copolimer liniar hidrogenat (SEBS-Kraton Polymers, USA), caracterizat printr-un conținut de stiren de 92%, Mn: 79100 și densitate 0,91 g/cm³ și cu 10,3% silicat stratificat modificat (organofilizat) cu sare cuatamară de dimetil, diseu amoniu (D67), cu denumirea comercială Dellite 67G (Laviosa Chimica Mineraria, Italia), caracterizat prin spațiul bazal d_{001} : 32,7 Å. Amestecul PP/SEBS/D 67 este omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnecc DSE 20 Brabender, la 180°C și 220 rot/min. Produsul obținut sub formă de granule este caracterizat fizico-mecanic.

Exemplul 4

Se lucrează ca în exemplul comparativ, cu deosebirea că se amestecă 80 g PP cu 13 g SEBS și cu 7 g silicat stratificat modificat (organofilizat) cu oligoester ionomer (MMTP1). În prealabil, silicatul stratificat hidratat (Na montmorilonit), cu denumirea comercială Dellite HPS (Laviosa Chimica Mineraria, Italia), caracterizat prin spațiul bazai d_{001} : 12,6 Å, este modificat cu oligoester ionomer P1, obținut conform exemplului 1, prin procedeul de intercalare din soluție.

RO 128907 B1

Într-o suspensie de 2% silicat în apă se introduce sub agitare oligoesterul P1 și se continuă agitarea 1 h la 80°C. Amestecul obținut se centrifughează 30 min la 500 rot/min. Sedimentul se usucă 72 h la 70°C, după care se macină, obținându-se o pulbere cu dimensiunea particulelor <60 μm și o structură lamelară intercalată dezordonată, cu trei tipuri de intercalate (figură). Raportul silicat stratificat:oligoester ionomer P1 este de 1:0,3 gravimetric. Amestecul PP/SEBS/MMT P1 este omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec DSE 20 Brabender, la 180°C și 220 rot/min. Produsul obținut este sub formă de granule și, față de amestecul PP/SEBS/D67, prezintă proprietăți îmbunătățite în ceea ce privește rezistența la șoc Izod și alungirea la rupere (o creștere cu aproximativ 30% și, respectiv, cu aproximativ 240%), cu menținerea aproximativ constantă a rezistenței la tracțiune și o scădere cu aproximativ 15% a modulului de elasticitate Young. 11

Exemplul 5

Se lucrează ca în exemplul 4, cu deosebirea că, în prealabil, Dellite HPS este modificat cu oligoester ionomer P2, obținut conform exemplului 2, prin procedeul de intercalare din soluție. Amestecul PP/SEBS/MMT P2 este omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec DSE 20 Brabender, la 180°C și 220 rpm. Produsul obținut este sub formă de granule și, față de amestecul PP/SEBS/D67, prezintă proprietăți îmbunătățite în ceea ce privește rezistența la șoc Izod și alungirea la rupere (o creștere cu aproximativ 10% și, respectiv, cu aproximativ 120%), cu scăderea cu aproximativ 10% a rezistenței la tracțiune, și cu aproximativ 30% a modulului de elasticitate Young. 19

Exemplul 6

Se lucrează ca în exemplul 5, cu deosebirea că, în prealabil, Dellite HPS este modificat cu oligoester ionomer P3, obținut conform exemplului 3, prin procedeul de intercalare din soluție. Amestecul PP/SEBS/MMT P3 este omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec DSE 20 Brabender, la 180°C și 220 rot/min. Produsul obținut este sub formă de granule și, față de amestecul PP/SEBS/D67, prezintă proprietăți îmbunătățite în ceea ce privește rezistența la șoc Izod, rezistența la tracțiune și alungirea la rupere (o creștere cu aproximativ 10%, aproximativ 5% și, respectiv, cu aproximativ 250%), cu scăderea cu aproximativ 7% a modulului de elasticitate Young. 29

RO 128907 B1

Revendicări

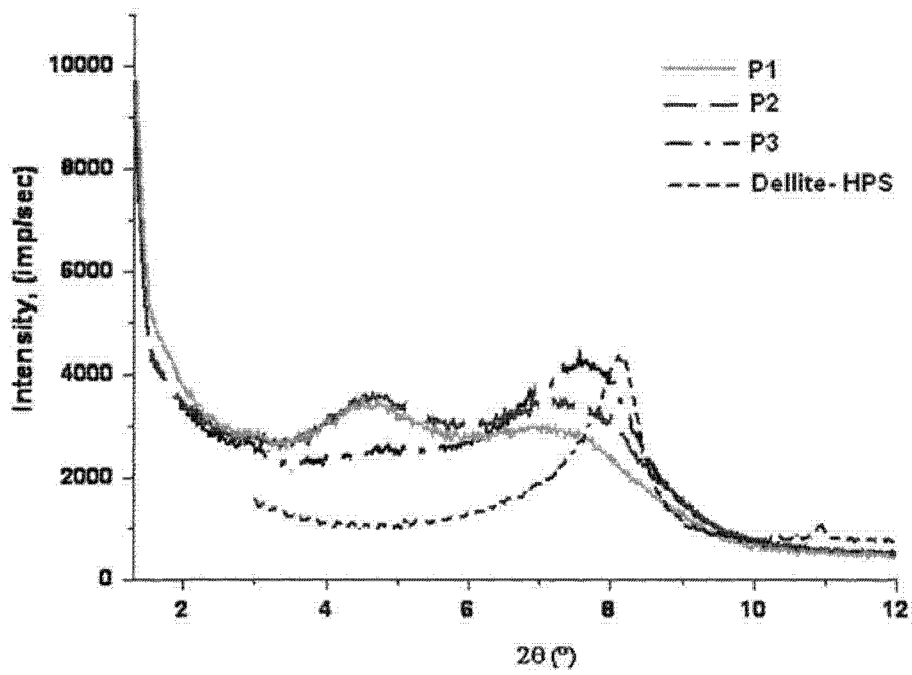
1
3 1. Oligoesteri ionomeri din deșeuri de polietilentereftalat, utilizabili ca agenți de
dispersare pentru nanocompozite, **caracterizați prin aceea că** au o masă moleculară medie
5 de 900...3000 g/mol și structuri chimice conținând segmente cu caracter polar, constând în:
7 nuclee aromatice provenind din polietilentereftalat sau acizi dicarboxilici aromatici, modificatori,
9 în proporție de 55...100% molar față de total componente acide, grupări terminale hidroxil,
provenind din reacții de transesterificare sau glicoliză în proporție de 0,2...2 moli/mol oligoesteri,
11 grupări funcționale esterice, provenind din polietilentereftalat sau rezultate în urma esterificării
13 grupărilor hidroxil cu acizi dicarboxilici aromatici sau derivați ai acestora, sau cu acizi
15 monocarboxilici alifatici saturați în proporție de 6...15 moli/mol oligoesteri, și grupări funcționale
ionice sulfonat de sodiu pendante în proporție de 0,20...1,5 moli/mol oligoesteri, precum și
17 segmente cu caracter nepolar, constând în unități structurale alifatiche, derivând de la diolii
prezenți în polietilentereftalat sau utilizați la destrucția chimică a acestuia, în proporție de
19 50...100% molar față de total componente diolice, sau de la acizii monocarboxilici alifatici
21 saturați modificatori, în proporție de 0...1,8 moli/mol oligoester.

2. Oligoesteri ionomeri, conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că** sunt
constituiți din: 50...83% molar față de total componente acide unități structurale de acid tereftalic
provenind din polietilentereftalat, 5...17% molar față de total componente acide unități
structurale de acid izoftalic 5-sulfonat de sodiu, 0...35% molar față de total componente acide
unități structurale de acizi monocarboxilici alifatici saturați C12-C18, de preferință acid lauric,
50...65% molar față de total componentă diolică unități structurale de etilenglicol provenit din
polietilentereftalat, și 35...50% molar față de total componentă diolică unități structurale
provenind de la alți dioli sau polioxialchilenglicoli alifatici utilizați la destrucția chimică a
polietilentereftalatului, care pot fi: 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, dietilenglicol,
dipropilenglicol, de preferință, dietilenglicol.

3. Oligoesteri ionomeri, conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că** prezintă
indici de aciditate mai mici de 3 mg KOH/g, indici de hidroxil cuprinși în intervalul 10...130 mg
KOH/g, viscozități inerente cuprinse în intervalul 0,07...0,25 dl/g.

4. Oligoesteri ionomeri, conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că** pot fi utilizați
drept componente în nanocompozite polimerice, în special poliiolefine și bloc-copolimeri
butadien-stirenici, pentru mărirea compatibilității la interfață, producând creșterea gradului de
intercalare a plateletelor de filosilicați hidratați, utilizați ca nanofileri, precum și dispersarea
acestora în rășinile termoplastice, în scopul obținerii de proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite,
specifice materialelor nanocompozite.

5. Procedeu de preparare a unor oligoesteri ionomeri definiți în revendicarea 1,
caracterizat prin aceea că este constituit din următoarele etape: 1) transesterificarea
degradativă a deșeurilor de polietilentereftalat cu diesteri ai acidului izoftalic 5-sulfonat de sodiu
cu un diol sau polioxialchilen-diol alifatic, obținuți *in situ* din dimetilizoftalat 5-sulfonat de sodiu
și respectivul diol sau oxialchilendiol, care, de preferință, este dietilenglicol, la un raport molar
acid tereftalic:dimetilizoftalat 5-sulfonat de sodiu de 1:0,1...0,2 și polietilentereftalat:dietilenglicol
de 1:0,5...1, în prezența unui catalizator de transesterificare, de preferință, tetraizopropil titanat,
în raport de 0,05...0,1% gravimetric față de polietilentereftalat, la temperaturi cuprinse în
intervalul 190...220°C și presiune atmosferică, timp de 4 h; 2) opțional - îndepărtarea din mediul
de reacție prin distilare a unei părți a diolilor liberi, la temperaturi cuprinse în intervalul
140...150°C și vid de maximum 10 mm Hg, timp de maximum 2 h; 3) esterificarea produșilor de
reacție obținuți cu un acid monocarboxilic alifatic saturat C12-C18, de preferință, acid lauric, la
un raport molar acid tereftalic:acid lauric de 1:0...0,6, la temperaturi cuprinse în intervalul
150...220°C, timp de 5 h, cu aplicarea unui vid progresiv de maximum 10 mm Hg.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 383/2016