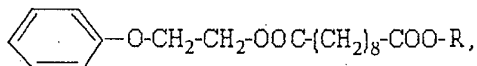


ROMANIA OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	BREVET DE INVENȚIE ⁽¹⁹⁾ RO ⁽¹¹⁾ 104394 (12) DESCRIEREA INVENȚIEI	
(21) Cerere de brevet nr.: 147682 (22) Data înregistrării : 03.06.1991 (61) Complementară la invenția brevet nr. : (45) Data publicării : 20.08.93	(51) Int. Cl. ⁴ : C 07 C 69/50; C 08 K 5/10	
(86) Cerere internațională(PCT) nr.: data: (87) Publicarea cererii internaționale nr.: data: (89)	(30) Prioritate : (32) Data : (33) Țara : (31) Certificat nr.	
(71) Solicitant: Universitatea Tehnică, Timișoara, județul Timiș (73) Titular: "Solventul" S.A., Timișoara, județul Timiș (72) Inventator: dr. ing. Mirci Liviu Eduard, Timișoara, județul Timiș		

**(54) Esteri micști ai acidului sebacic și
procedeu de obținere a acestora**

(57) Rezumat

Invenția se referă la esterii micști ai acidului sebacic, utilizați ca plastifianți pentru policlorură de vinil având structura chimică definită prin formula generală



în care substituentul R reprezintă un radical *n*-butil (C₄), un radical 2-etil-hexil (C₂₋₆), sau radical *n*-hexil (C₆) temperatura critică de solvire (TCS) fiind de 127°C, respectiv de 128,5°C și de 127,5°C și cuplul maxim de gelifiere, din plastograma

Brabender, fiind de 28,3 Nm, respectiv de 21,9 Nm și de 24,3 Nm, care se obțin prin reacția de esterificare a acidului sebacic cu un amestec echimolecular format din fenol etoxilat și un alcool alifatic monohidroxilic, ales dintre alcool *n*-butilic, 2-etil-hexanol sau *n*-hexanol, componenta alcoolică fiind luată în exces de 1 ... 5%, în prezența unui catalizator acid, cu eliminarea apei rezultate din reacție sub formă de amestec azeotrop cu solvenți aromatici ca antrenanți, cu separarea, purificarea și decolorare cu cărbune activ.

Invenția se referă la esterii micști ai acidului sebacic, utilizați ca plastifianți pentru policlorura de vinil și la un procedeu de obținere a acestora.

Esterii acidului sebacic și îndeosebi cei care au în molecula lor alcooli cu mai mult de patru atomi de carbon sînt utilizați în tehnologia prelucrării policlorurii de vinil.

Din punctul de vedere al compatibilității cu polimerul, aceștia sînt încadrați în categoria plastifianților secundari, care sînt indispensabili în atribuirea unor proprietăți fizico-mecanice adecvate compoandurilor de PVC.

Încadrarea într-o grupă tehnologică sau în alta, adică în grupa plastifianților primari respectiv secundari, se datorează în primul rînd compatibilității cu polimerul, apreciată atît prin temperatura ridicată critică de solvire (criteriul TCS), cît și prin proprietățile de gelifiere, măsurate din plastogramele Brabender.

Se remarcă din acest punct de vedere clasa o-ftalaților, ai căror termeni, în majoritate, prezintă valori de compatibilitate cu totul remarcabile.

Se consideră ca deosebit de important aportul nucleului arilic, polarizabil, care se pare că este responsabil de atribuirea acestor calități.

În acest spirit se poate întrevădea o mărire a proprietăților compatibilizatoare a esterilor acidului sebacic prin introducerea în structura lor, a unor porțiuni arilice.

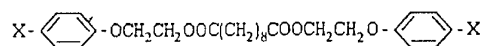
Din acest punct de vedere fenolul etoxilat îndeplinește toate condițiile avînd o structură complexă, în care apare, pe lîngă grupa hidroxilică necesară pentru realizarea reacției de esterificare, o porțiune alifatică, o punte eterică de natură alifatic-aromatic cu caracter polar și un nucleu arilic, cu aport fundamental.

Acest ansamblu de funcțiuni permite materializarea factorilor care determină, în final, o compatibilitate superioară.

Restul alifatic, dintre cele două grupe esterice, adus de scheletul acidului sebacic, poate aduce cu sine, sau poate păstra,

acele proprietăți de eficiență și în special în ceea ce privește comportarea la frig.

Sînt cunoscuți diesterii acidului sebacic cu unii fenoli etoxilați utilizați ca plastifianți pentru policlorura de vinil, avînd structura chimică definită prin formula generală:



în care substituentul X reprezintă -H sau -C(CH₃)₃, valorile parametrului de solubilitate fiind de 9,69, respectiv 9,42, valorile cuplului maxim de gelifiere, din plastograma Brabender, fiind de 23,8 Nm, respectiv de 17,9 Nm, care prezintă dezavantajul unor temperaturi de congelare superioare ce impietează asupra tehnologiei de prelucrare a P.V.C., respectiv asupra proprietăților de plastifiere.

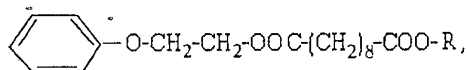
Este cunoscut un procedeu de obținere a diesterilor sebacici ai unor fenoli etoxilați prin reacția de esterificare, cu eliminarea apei sub formă de amestec azeotrop cu solvenți aromatici ca antrenanți, a acidului sebacic cu fenol etoxilat sau *p*-terț-butil-fenol etoxilat, componenta alcoolică fiind luată în exces de 15 ... 60%, de preferință 20 ... 30% catalizatorul acid fiind ales dintre acidul sulfuric, acidul benzen-sulfonic sau acidul *p*-toluen-sulfonic luați în raport molar de 1 ... 3%, față de componenta acidă, iar solvențul aromatic fiind ales dintre benzen, toluen sau xileni, la temperatura de 95 ... 140°C, de preferință 100 ... 115°C și presiunea normală, solvențul și excesul de alcool fiind îndepărtați prin stripare, separarea fiind realizată prin distilarea excesului de solvent și de alcooli, neutralizare și spălare urmată de purificare prin devolatilizare sub vid de 6 ... 7 mm col.Hg, la temperatura de blaz de 210 ... 215°C și decolorare cu cărbune activ.

Scopul invenției este de a lărgi gama sortimentală de plastifianți pentru P.V.C. și de a asigura proprietăți de plastifiere superioare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este stabilirea reactanților, a proprietăților acestora și a condițiilor de desfășurare a reacției și a prelucrării produsu-

lui final, astfel încât să se obțină compuși chimici noi cu structură complexă, având un nucleu arilic, punți eterice alifatic-aromatische și porțiuni alifatic, asigurându-se o compatibilitate sporită cu menținerea proprietăților cu privire la eficiență, în special comportarea la frig.

Produsele, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că, au structura chimică definită prin formula generală:



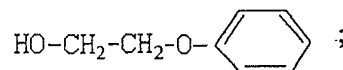
în care substituentul R reprezintă un radical *n*-butil (C_4), un radical 2-etil-hexil ($\text{C}_{2.6}$) sau un radical *n*-hexil (C_6), temperatura critică de solvire (TCS) fiind de 127°C , respectiv de $128,5^\circ\text{C}$ și de $127,5^\circ\text{C}$ iar cuplul maxim de gelifiere, din plastograma Brabender, fiind de 28,3 Nm, respectiv de 21,9 Nm și de 24,3 Nm și se obțin prin reacția de esterificare a acidului sebacic cu un amestec echimolecular format din fenol etoxilat și un alcool alifatic monohidroxilic, ales dintre alcoolul *n*-butilic, 2-etil-hexanolul sau *n*-hexanolul componenta alcoolică fiind luată în exces de 1 ... 5%, catalizatorul acid fiind ales dintre acidul sulfuric, acidul benzen-sulfonic sau acidul *p*-toluensulfonic, luat în proporție gravimetrică de 1 ... 3% de preferință 1%, față de componenta acidă, la temperatura de 160 ... 175°C și presiunea normală, solventul aromatic fiind ales dintre benzen, toluen sau xileni, luat în proporție gravimetrică de 0,05 ... 50% de preferință, 5 ... 15% față de componenta acidă, cu separarea, prin distilare, a excesului de solvent și de alcooli și purificarea prin neutralizare, spălare, devolatilizare sub vid de 8 ... 10 mm col.Hg, la o temperatură de blaz de 230 ... 240°C și decolorare cu cărbune activ.

Se dau în continuare 6 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un balon cu trei gâturi de 1000 ... 2000 ml, prevăzut cu termometru, agitator și refrigerent de reflux, la care este adaptat un cap Dean-Stark pen-

tru extragerea- separarea apei, se introduc: 1 mol (202 g) acid sebacic și 1 mol (74 g) alcool *n*-butilic, respectiv 1 mol (138 g) fenol etoxilat.

- 5 Caracteristicile fenolului etoxilat sînt:
- formula brută $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$;
- formula moleculară



- 10
- masa moleculară, $M=138$;
- densitatea $d_{20}^{20} = 1,1099 \text{ g/cm}^3$;
- indicele de refracție $n_D = 1,5380$

Se introduc după aceea 4,5 g acid *p*-toluensulfonic, drept catalizator și 25 ml toluen.

Se introduc încă 15 ml toluen, în partea de extracție (colectare-măsurare) a apei de reacție, din capul Dean-Stark. Se pornește agitarea și încălzirea, cu fierbere la reflux a amestecului de reacție și se extrag cei 36 ml de apă care rezultă teoretic, pe parcursul a 2 h, timp în care temperatura masei de reacție crește de la 106 ... 107°C (primele picături de apă extrase), pînă la 165 ... 170°C în final.

Se îndepărtează, pe instalație, excesul de toluen și de alcooli nereacționați, după care plastifiantul brut se neutralizează cu soluții apoase diluate de carbonați alcalini, la cald, se spală repetat cu apă demineralizată la cald, pînă la pH neutru și se devolatilizează sub un vid de 8 ... 10 mm.col.Hg. pe o instalație clasică, pînă la o temperatură de blaz de 230 ... 240°C , efectuîndu-se în final o decolorare cu cărbune activ, urmată de dublă filtrare.

După purificare, produsul obținut are următoarele caracteristici fizico-chimice:

- 40
- este un ester mixt static al acidului sebacic cu alcool *n*-butilic și fenol etoxilat;
- formula brută: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_5$;
- masa moleculară $M = 378$;
- punct de topire (microscop cu masă încălzitoare Boetius) = 38..... 40°C ;
45
- densitatea $D_{20}^{20} = 1,0248 \text{ g/cm}^3$;
- indicele de saponificare teoretic = 296,878 mg KOH/g, analitic 294,72 mg KOH/g;
50
- valoarea parametrului de solubilitate δ după Hildebrand calculat pe baza constan-

telor Small = 9,13.

Exemplul 2. Într-o instalație similară cu cea prezentată în exemplul 1 se introduc: 1 mol (202 g) acid sebacic, 1 mol (130 g) 2-etil-hexanol și 1 mol (138 g) fenol etoxilat.

Se introduce, după aceea, 5 g acid *p*-toluensulfonic, acid benzensulfonic sau acid sulfuric, drept catalizator și 50 ml *o*-xilen, benzen sau toluen.

Se mai introduce încă 15 ml *o*-xilen, benzen sau toluen de extracție a apei de reacție, din capul Dean-Stark.

Se pornește agitarea și încălzirea, cu extragerea celor 36 ml apă, care rezultă teoretic pe parcursul a 1,5 h, timp în care temperatura masei de reacție a crescut de la 100° - 105°C (primele picături de apă extrase) la 170 ... 175°C în final.

Plastifiantul brut se prelucrează în continuare așa cum s-a arătat la exemplul 1.

După purificare produsul obținut este un ester mixt statistic al acidului sebacic cu 2-etil-hexanolul și cu fenolul etoxilat, având următoarele caracteristici fizico-chimice:

- formula brută $C_{26}H_{42}O_5$;
- masa moleculară = 434;
- punct de topire = 40 ... 42°C;
- densitatea $d_{20}^{20} = 0,991 \text{ g/cm}^3$;
- indicele de saponificare teoretic = 258,57 mg KOH/g;
- analitic = 262,56 mg KOH/g;
- valoarea parametrului de solubilitate δ după Hildebrand, calculat pe baza constantelor Small, = 8,85.

Exemplul 3. Într-o instalație similară cu cea prezentată la exemplul 1, se introduc 1 mol (202 g) acid sebacic, 1 mol (102 g) *n*-hexanol și 1 mol (138 g) fenol etoxilat, 5 g acid benzensulfonic, acid sulfuric sau acid *p*-toluen-sulfonic, drept catalizator și 35 ml benzen.

Se introduce, după aceea, 15 ml benzen, toluen sau xileni în partea de extracție a apei de reacție, din capul Dean-Stark.

Se pornește agitarea și încălzirea și se extrag cei 36 ml de apă, care rezultă teoretic, pe parcursul a 1,5 h, timp în care

temperatura masei de reacție crește de la 98...100°C (primele picături de apă extrase) la 160 ... 165°C, în final. Plastifiantul brut se prelucrează în continuare așa cum s-a arătat la exemplul 1.

După purificare, produsul obținut care este un ester mixt statistic al acidului sebacic cu *n*-hexanolul și cu fenolul etoxilat având următoarele caracteristici fizico-chimice:

- formula brută $C_{24}H_{38}O_5$;
- masa moleculară $M=406$;
- punct de topire = 39 ... 41°C;
- densitatea $d_{20}^{20} = 0,9989 \text{ g/cm}^3$;
- indicele de saponificare teoretic = 276,403 mg KOH/g, analitic = 279,6 mg KOH/g;
- valoarea parametrului de solubilitate după Hildebrand, calculat pe baza constantelor Small : 8,94.

Exemplul 4. Într-o instalație similară cu cea prezentată la exemplul 1, se introduc 1 mol (202 g) acid sebacic, 1,1 moli (81,4 g) alcool *n*-butilic și 1,1 moli (151,8 g), fenol etoxilat, 2 g acid sulfuric concentrat ($d=1,84 \text{ g/cm}^3$), drept catalizator și 10 ml toluen precum și 15 ml toluen care se introduc în partea de extracție a apei de reacție din capul Dean-Stark.

Se pornește agitarea și încălzirea și se extrag cei 36 ml de apă, care rezultă pe parcursul a 1,3 h, timp în care temperatura masei de reacție crește progresiv de la 100...110°C (primele picături de apă extrase) spre 175 ... 180°C în final.

Plastifiantul brut se prelucrează, în continuare, așa cum s-a arătat la exemplul 1. După purificare, produsul obținut, este un ester mixt statistic al alcoolului *n*-butilic cu fenol etoxilat și are caracteristicile fizico-chimice indicate la exemplul 1.

Toluenul ca solvent, poate fi introdus în amestecul de reacție în cantitate de 8 ... 120 ml, de preferință 15 ... 30 ml.

În locul toluenului, ca solvent, se poate folosi, de asemenea benzenul sau xilenii, luați în cantități echivalente.

Acidul sulfuric concentrat, utilizat drept catalizator acid, poate fi introdus în cantitate de 2 ... 6, de preferință 2 g.

În locul acidului sulfuric concentrat, se poate utiliza de asemenea, drept catalizator acid, acidul benzen-sulfonic, sau acid p-toluen sulfonic, luați în aceeași cantitate.

Exemplul 5. Într-o instalație similară cu cea prezentată la exemplul 1, se introduc 1 mol (202 g) acid sebacic, 1 mol (130 g) 2-etil hexanol și 1 mol (138 g) fenol etoxilat, 3 g acid sulfuric, drept catalizator și 100 ml toluen, se introduc după aceea 15 ml toluen în partea de extracție a apei de reacție, din capul Dean-Stark.

Se pornește agitarea și încălzirea și se extrag cei 36 ml de apă, care rezultă teoretic pe parcursul a o oră, timp în care temperatura masei de reacție a crescut de la 97 ... 99°C (primele picături de apă extrase), la 130 ... 145°C în final.

Se decuplează încălzirea și după răcire sub 100°C se adaugă 0,05 moli (6,5 g) alcool 2-etil hexilic și 0,05 moli (6,9 g) fenol etoxilat.

Se aduce din nou la fierbere (reflux) și se rulează încă o oră, pentru desăvârșirea reacției.

Plastifiantul brut se prelucurează în continuare ca în exemplul 1.

După purificare produsul obținut este un ester mixt statistic al acidului sebacic cu 2-etil-hexanol și cu fenol etoxilat, având caracteristicile fizico-chimice indicate la exemplul 2.

Exemplul 6. Într-o instalație similară cu cea prezentată în exemplul 1, se introduc 1 mol (202 g) acid sebacic, 1,2 moli (122,4 g) *n*-hexanol și 1,2 moli (165,6 g) fenol etoxilat.

Se adaugă, de asemenea, 2,5 g acid sulfuric, 60 ml toluen, respectiv 15 ml toluen plasați în partea de extracție a apei de reacție, din capul Dean-Stark.

Se pornește agitarea și încălzirea, cu extragerea celor 36 ml de apă, care rezultă teoretic pe parcursul a 1,7 h, timp în care temperatura din masa de reacție a crescut de la 103 ... 105°C (primele picături de apă extrase) la 166 ... 169°C în final.

Plastifiantul brut se prelucurează în continuare în aceleași condiții cu cele stipulate în exemplul 1. După purificare, produsul obținut este un ester mixt statistic al acidului sebacic cu *n*-hexanol și fenol etoxilat și are caracteristicile indicate la exemplul 3.

Caracteristicile de gelifiere pe paste PVC sînt determinate în conformitate cu normele internaționale, folosind un plastograf Brabender tip PL/3S, în baza recepturii standard, formată din: PVC (suspensie, Kw = 67) (100:3)g, plastifiant (50 :3) g, stearat bazic de plumb (0,6:3) g, turație 50 rpm, cuva de 50 cm³, domeniul de măsură (1:5) x 5 și la temperatura de 150°C.

Temperatura critică de solvire (criteriul TCS) este determinată cu ajutorul microscopului Boetius cu masă încălzitoare, folosind un PVC suspensie, Kw=67, în acord cu DIN 53408-67.

Pentru evaluarea eficienței și permanenței se execută prin vâluire un compound conform recepturii tip, format din 100 părți PVC (suspensie, Kw-67), 50 părți plastifiant, 2 părți stearat de Ba-Cd, prin vâluire încă 5 min după prinderea pe val, la o temperatură de 160 ... 165°C și un coeficient de fricțiune de 1:1,2.

Folia brută se aduce la dimensiunile standard de 200 x 200 mm și la grosimea de 1 mm, prin presare cu o forță de 47 ... 50 kgf/cm², la 165/170°C timp de 5 min după o preîncălzire de 10 min și o răcire în presă de 10 ... 20 min pînă la 50°C.

Modul de pregătire al epruvetelor se face conform STAS 6642-73, cu determinarea durității Shore A conform STAS 8643-70 a rigidității la torsiune, funcție de temperatură, conform STAS 9594-74 (metoda Clash-Berg), a comportării la agenți chimici conform STAS 5690-80 și STAS 6339-80, comportarea la migrare, conform STAS 6807-63, respectiv determinarea conținutului de produse volatile față de cărbune activ, după STAS 6216-80.

În tabelul 1, se dau valorile acestor teste, în comparație cu cele măsurate pentru di-octil-sebacat, respectiv pentru di-2-etil-hexil-ftalat.

Valorile încercărilor de caracterizare a proprietăților specifice de plastifiant

Tabelul 1

Plastifiant	DOS	Sebacat de fenol etoxilat			Di-2-etil hexilftalat
Determinare		alcool <i>n</i> -butilic	2-etil- hexanol	<i>n</i> -hexanol	
Criteriul TCS, °C	157	127	128,5	127,5	117
Puterea de gelifiere (Plastograma Brabender)					
- cuplu maxim, Nm	14,7	23,8	21,9	24,3	24,1
- timp de gelifiere, minute	3,3	0,35	0,5	0,45	0,10
Duritate Shore A, °Sh 3"	80	82	83,5	82	83,5
10"	78	80	81	80	81,5
Comportarea mecanică					
- modul la 100% alungire, daN/cm ²	71	87	90	69	102
- alungirea la rupere, %	232	267	240	288	198
- rezistența la rupere, daN/cm ²	189	199	178	193	159
Comportarea la frig (testul Clash-Berg), °C					
- 931 MPa (T _F)	-	- 42	- 52	- 44	- 34
- 310 MPa (T _S)	-	- 27	- 32	- 30	- 19
- 69 MPa	-36	- 6	- 8	- 9	+ 1,5
Migrarea față de cauciuc 70°C/24 h, %	3,26	2,27	0,87	1,41	1,89
Volatilitate (față de cărbune activ 100°C/24 h, %)	0,41	0,2	0,31	0,52	0,31
Stabilitatea față de apă,					
- absorbție, %+	0,23	0,48	0,3	0,33	0,11
- extracție, %-	0,037	0,28	0,13	0,21	0,08

Produsele, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- au o mare putere de gelifiere, asigurându-se o bună plastifiere a compound-urilor de P.V.C.;

- au o bună rezistență la frig;

- se pot folosi în compound-urile de P.V.C. fără conjuncție de plastifianți primari, asigurându-se o reducere a consumurilor specifice de materiale;

- se obțin cu conversii ridicate, asigurându-se mărirea randamentului și a gra-

dului de puritate;

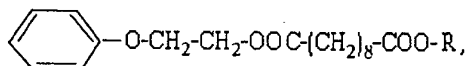
- se obțin utilizând instalațiile existente în industria chimică și petrochimică.

5

Revendicări

10

1. Esteri micști ai acidului sebacic, caracterizați prin aceea că, în scopul lărgirii gamei sortimentale și al asigurării unor proprietăți de plastifiere superioare, au structura chimică definită prin formula generală:



în care substituentul R reprezintă un radical *n*-butil (C_4), un radical 2-etil-hexil ($\text{C}_{2,6}$) sau un radical *n*-hexil (C_6), temperatura critică de solvire (TCS) fiind de 127°C , respectiv de $128,5^\circ\text{C}$ sau de $127,5^\circ\text{C}$ iar cuplul maxim de gelifiere, din plastograma Brabender fiind de 28,3 Nm, respectiv de 21,9 Nm și de 24,3 Nm.

2. Procedeu de obținere a esterilor micști ai acidului sebacic, conform revendicării 1, prin reacția de esterificare, în prezența unui catalizator acid, cu eliminarea apei rezultate din reacții sub forma unui amestec azeotrop, cu solvenți organici ca antrenanți, urmată de separarea produsului brut și purificare, caracterizat prin aceea că reacția de esterificare are

loc între acidul sebacic și un amestec echimolecular din fenol etoxilat și un alcool monohidroxilic ales dintre alcoolul *n*-butilic, 2-etil-hexanol sau *n*-hexanol, componenta alcoolică fiind luată în exces de 1...5%, catalizatorul acid fiind ales dintre acidul sulfuric, acidul benzensulfonic sau acidul *p*-toluensulfonic, luat în proporție gravimetrică de 1...3% de preferință 1%, față de componenta acidă, la temperatura de $160\text{...}175^\circ\text{C}$ și presiunea normală, solventul aromatic fiind ales dintre benzen, toluen sau xileni, luat în proporție gravimetrică de 0,05...50%, de preferință 5...15% față de componenta acidă, cu separarea prin distilarea excesului de solvent și de alcooli, neutralizare, spălare, urmată de purificare prin devolatilizare sub vid de 8...10 mm col.Hg, la o temperatură de blaz de $230\text{...}240^\circ\text{C}$ și decolorare cu cărbune activ.

(56)Referințe bibliografice

Brevet RO nr.150153

Președintele comisiei de invenții: ing.Marin Elena
Examinator: ing.Ioanițescu Traian