



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00944

(22) Data de depozit: 06.10.2010

(41) Data publicării cererii:
30.05.2012 BOPI nr. 5/2012

(71) Solicitant:
• OLTCHIM S.A., STR.UZINEI NR.1,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• IONESCU MIHAIL, STR. IANI BUZOIANI
NR. 11-13, AP. 5, ET. 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• ROIBU CONSTANTIN,
STR. TUDOR VLADIMIRESCU NR. 22, BL.3,
SC. A, AP. 6, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• PREOTEASA VERONICA,
CALEA LUI TRAIAN NR. 82, BL. S9, SC. D,
AP. 2, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• CĂPITANU STANCA, STR. ONCESCU
NR.2B, BL. 101, SC. 1, AP. 30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BEJENARIU IONEL,
STR. LUCEAFĂRULUI NR. 13, BL. A18,
SC. E, AP. 6, RÂMNICU-VÂLCEA, VL, RO;
• OLARU NICOLE RADU,
STR. MATEI BASARAB NR.26, BL.114,
SC.B, AP.18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• TĂTARU ELENA, ALEEA DOINEI NR. 3,
BL. N2, SC. B, AP. 10, RÂMNICU-VÂLCEA,
VL, RO;
• TEODORESCU CONSTANTIN,
STR.DACIA NR.1, BL.18, SC.B, AP.7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A POLIETER POLIOLILOR PE
BAZĂ DE SORBITĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor polieter polioli pe bază de sorbită, cu un control riguros al indicelui de hidroxil al polieterului finit și minimizarea reacțiilor secundare de eterificare internă a sorbitei, utilizați pentru obținerea unor spume poliuretane rigide. Procedeu conform invenției constă din distilarea la vid de 2...200 mmHg și la o temperatură de 90...110°C, în absența catalizatorilor, a unei soluții 70% de sorbită, singură sau în amestec cu alți polioli, până la un conținut de apă de 0,2...1%, după care se adaugă catalizator alcalin, sub formă de alcoolat de potasiu al

poliolului, care este amestecat cu sorbita, și amestecul rezultat se alcoxilează cu alchilenoxizi la o temperatură de 100...130°C și o presiune de 2...5 bari, reacția se perfectează timp de 1...4 h la 115...125°C, masa de reacție se degazează la un vid de 2...200 mm Hg, polieterul alcalin brut se purifică în mod uzual, pentru îndepărtarea ionului de potasiu, din care rezultă un produs cu un indice de hidroxil de 350...550 mg KOH/g.

Revendicări: 5

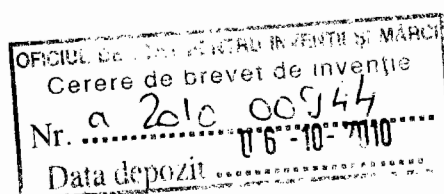


PROCEDEU DE OBTINERE A POLIETERILOR POLIOLI PE BAZA DE SORBITA

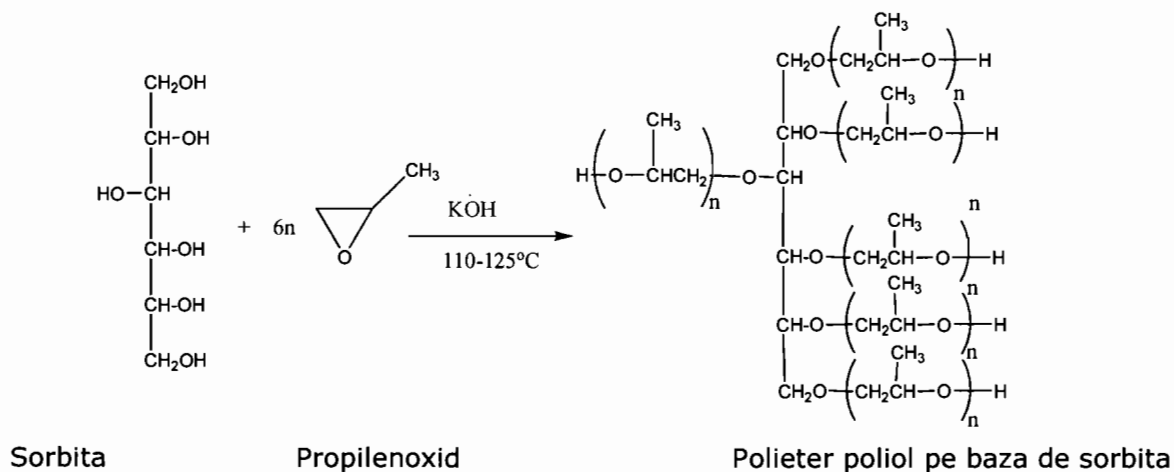
Prezenta inventie se refera la un procedeu de obtinere a unor polieteri polioli pe baza de sorbita prin propoxilarea sorbitei sau amestecurilor de sorbita cu alti polioli, in prezenta unor catalizatori alcalini sub forma alcoolatilor de potasiu ai polioliilor utilizati in amestec cu sorbita, cu un indice de hidroxil de 350-550 mg KOH/g, riguros controlat, destinati obtinerii de spume poliuretane rigide.

Sorbita este unul dintre cei mai importanti initiatori de lant pentru sinteza polieterilor polioli pentru spume poliuretane rigide. Prin propoxilarea sorbitei sau a amestecurilor sorbitei cu diferiti polioli (propilen glicol, dipropilenglicol, glicerina, trietanolamina, dietilenglicol, zaharoza etc.) se obtin polieteri polioli cu functionalitatea 4-6 grupe hidroxil/mol si viscozitati de 4000-40000 mPas. Polieterii din sorbita sunt cei mai universali polioli pentru spume poliuretane rigide, practic nu este aplicatie in care acesti polioli sa nu fie utilizati: termoizolatii frigidera, conducte, rezervoare si utilaje pentru industria chimica si alimentara, termoizolatii constructii, panouri sandwich, inlocuitori de lemn, materiale de flotatie etc.

Polieterii pe baza de sorbita sau pe baza de amestecuri ale sorbitei cu alti polioli sunt descrisi in numeroase brevete precum : polieteri pe baza de sorbita in US3267047 si FR 1542280), polieteri pe baza de sorbita-etilenglicol in DE 2549449, polieteri pe baza de sorbita-trietanolamina in GB 1104733, NL 6606898 si US 3332934, polieteri pe baza de sorbita-zaharoza in US 3369014 si GB 1008121, polieteri pe baza de sorbita-dietilenglicol in US 3277076, polieteri pe baza de sorbita-glicerina in EP 408048, US 5091438, DE 69019075 si DE 2459900, polieteri pe baza de sorbita-toluilendiamina in US 4469822, polieteri pe baza de sorbita si 1,2 butilenoxid in US 3169934. Polieterii pe baza de sorbita sau pe baza de amestecuri sorbita cu alti polioli sunt de asemenea descrisi in cartea "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", de Mihail Ionescu, editata de RAPRA (Anglia) in 2005, pag. 343-346. Sorbita se obtine prin hidrogenarea glucozei, care la randul ei se obtine prin hidroliza amidonului de porumb, cartofi sau grau. Este deci un produs bazat pe materii prime nepetrochimice, regenerabile. Sorbita este un indulcitor pentru diabetici, iar esterii sorbitei si sorbitanilor ciclici cu acizii grasi (sorbitan monopalmitat, sorbitan monooleat, sorbitan trioleat, sorbitan monolaurat etc.) sunt importante substante tensioactive. Dintre cele mai importante caracteristici ale sorbitei mentionam: are o functionalitate ridicata $f=6$ grupe hidroxil / mol, are un punct de topire scazut $p.t.=98-100$ °C fiind deci lichida la temperaturile de alcoxilare de 110-130 °C, ceea ce face a nu fi nevoie de solventi la faza de sinteza, este o materie prima regenerabila, accesibila, produsa industrial la tonaje ridicate. In general pentru sinteza polieterilor polioli din sorbita se prefera solutiile apoase de sorbita de concentratie 70%, care au un pret mult mai mic decat sorbita cristalizata la acelasi continut de masa solida fiind mult mai usor de vehiculat. Aceasta concentratie de 70% are calitatea de a nu fermenta, aceasta solutie fiind mult mai stabila spre deosebire de concentratiile mai mici. Evident, pentru a minimaliza formarea de dioli prin reactia apei cu alchilenoxizii, apa din solutiile de sorbita trebuie indepartata prin distilare la vid inainte de faza de propoxilare. Diolii scad functionalitatea polieterilor cu efecte negative asupra caracteristicilor spumelor poliuretane rigide. Asa dupa cum se

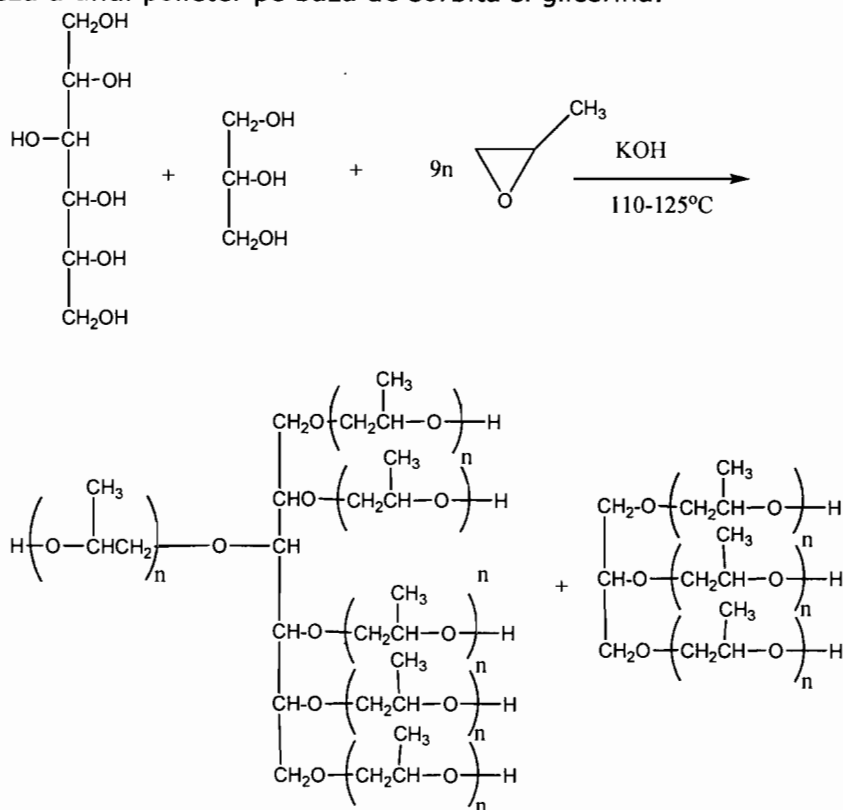


stie, polieterii pentru spume poliuretaneice rigide, inclusiv cei pe baza de sorbita, au doua caracteristici importante: functionalitate ridicata ($f = 3-8$ grupe hidroxil / mol, preferabil 4-6 grupe hidroxil / mol), iar lanturile derivate de la o grupa hidroxil sunt scurte, 1-2 unitati de propilenoxid. Reactia de sinteza a polieterilor pe baza de sorbita se prezinta in SCHEMA 1.



SCHEMA I. Reactia generala de sinteza polieterilor pe baza de sorbita

Daca se utilizeaza un amestec de sorbita cu un al doilea polioli in urma reactiei de propoxilare se obtine un amestec al celor doi polioli propoxilati. In SCHEMA II se prezinta reactia de sinteza a unui polieter pe baza de sorbita si glicerina.



SCHEMA II. Reactia generala de sinteza a unui polieter pe baza de sorbita-glicerina

Prin analogie, prin propoxilarea unui amestec de sorbita-apa sau sorbita dipropilenglicol sau dietilenglicol se obtine un amestec de polieter hexol cu polieter diol functionalitatea echivalenta fiind intre functionalitatile celor doi polioli depinzand ca valoare de concentratia celor doi polioli in amestec. Functionalitatea echivalenta (f_e) a unui amestec de polioli se calculeaza cu formula (1):

$$f_e = x_1 \cdot f_1 + x_2 \cdot f_2$$

unde: f_e = functionalitatea echivalenta a amestecului de polioli

f_1 = functionalitatea polioliului 1

f_2 = functionalitatea polioliului 2

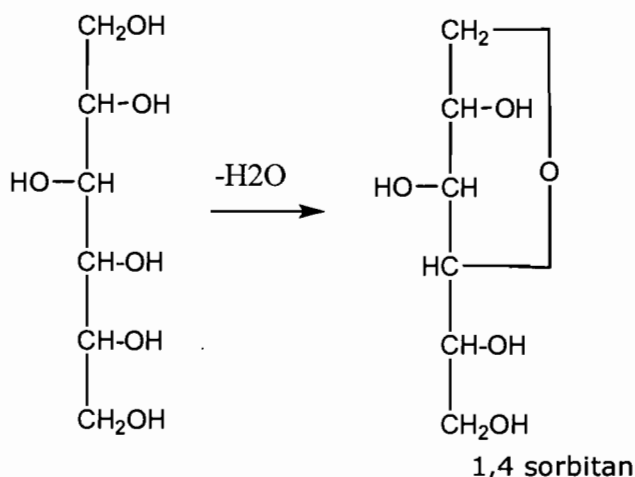
x_1 = fractia molară a polioliului 1

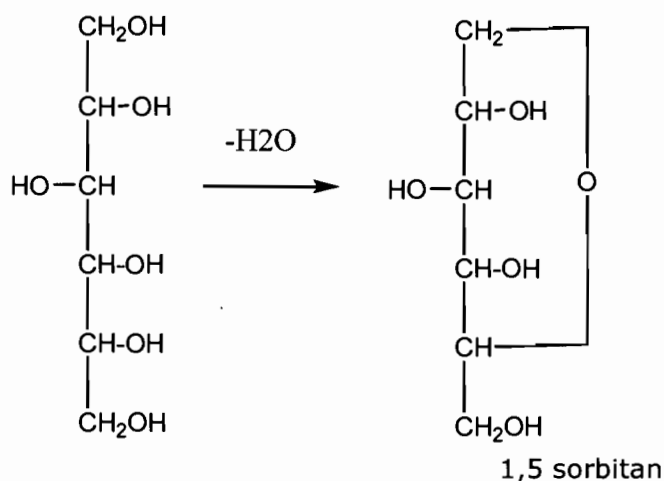
x_2 = fractia molară a polioliului 2

De exemplu functionalitatea echivalenta a unui amestec echimolecular de sorbita cu glicerina (fractiile molare sunt $x_1=0.5$ si $x_2=0.5$) este:

$$f_e = 0.5 \cdot 6 + 0.5 \cdot 3 = 3 + 1.5 = 4.5 \text{ grupe hidroxil/mol}$$

Asa cum s-a mentionat anterior, apa din solutiile de sorbita 70% trebuie distilata la vid inainte de faza de propoxilare. Sorbita are o caracteristica nefavorabila: in timpul distilarii la vid are loc o eterificare interna cu formarea de sorbitani ciclici, cu functionalitatea mai mica decat a sorbitei datorita pierderii a doua grupe hidroxil. Aceasta eterificare interna cu formarea de sorbitani ciclici are loc in prezenta catalizatorilor (in special a celor acizi dar in mai mica masura si a catalizatorilor bazici), fiind cu atat mai importanta cu cat temperature de distilare a apei este mai ridicata. In SCHEMA III se prezinta structura 1,4 sorbitanilor si ciclici a 1,5 sorbitanilor ciclici formati prin eterificarea interna a grupelor hidroxil ale sorbitei cu eliminare de apa.





SCHEME III. Formarea sorbitanilor ciclici prin eterificarea interna a sorbitei

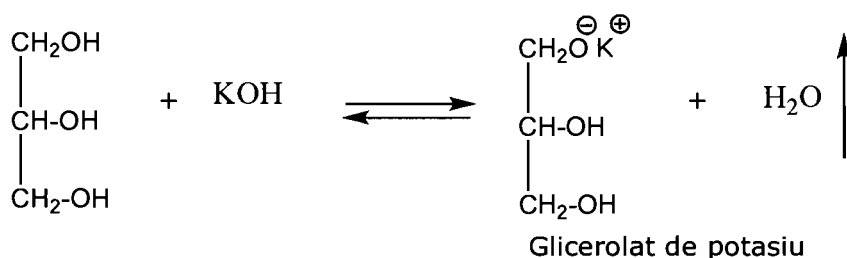
Ca o consecinta a formarii sorbitanilor ciclici intotdeauna indicele de hidroxil al polieterului din sorbita finit este mai mic decat indicele de hidroxil asteptat (calculat teoretic) datorita pierderii de grupe hidroxil ale sorbitei in timpul distilarii apei. Evident prin pierderea de grupe hidroxil si funtionalitatea polieterilor rezultati este mai mica decat cea calculata teoretic.

Prezenta inventie se refera la o metodologie privind un control mult mai riguros al indicelui de hiroxil final si la minimalizarea formarii de sorbitani ciclici.

Astfel, pentru un control riguros al indicelui de hidroxil, dupa alimentarea a 50-90% din propilenoxidul necesar teoretic, se opreste alimentarea cu propilenoxid si dupa o perfectare a reactiei, si se recolteaza o proba. Proba respectiva se degazeaza rapid in vid pentru eliminarea propilenoxidului ramas nereactionat si se efectueaza o determinare a indicelui de hidroxil. Cunoscand valoarea indicelui de hidroxil la etapa respectiva se recalculeaza cantitatea de propilenoxid necesara pentru realizarea indicelui de hidroxil dorit. Deoarece nu mai are loc nici o distilare si nu exista nici un fel de pericol de pierdere de grupe hidroxil, cunoscand valoarea intermediara a indicelui de hidroxil, cantitatea de propilenoxid calculata necesara de adaugat de la aceasta faza intermediara, conduce fara exceptie la indicele de hidroxil calculat teoretic, permitand un control foarte riguros al indicelui de hidroxil al polieterului finit, cu o foarte buna reproductibilitate. Daca nu se determina acest indice de hidroxil intermediar, indicele de hidroxil al polieterului finit este fara exceptie cu 50-100 mg KOH/g mai mic decat indicele hidroxil dorit, fiind in afara domeniului pentru tipul respectiv de polieter. In momentul in care s-a depasit indicele de hidroxil nu se mai poate face nimic pentru corectie, doar sa se amestece polieterul cu indicele hidroxil mic cu un polieter cu un indice de hidroxil mai mare (pentru a readuce amestecul de polieteri in domeniul de indice de hidroxil dorit), ceea ce presupune o noua complicatie prin sinteza unui polieter cu un indice de hidroxil marit, in afara domeniului conform caracteristicilor produsului finit.

Conform prezentului proces de sinteza a polieterilor din sorbita o alta masura pentru minimalizarea formarii de sorbitani ciclici este aceea de a efectua distilarea apei din solutia de sorbita 70% sau din amestecul de sorbita 70% cu un al doilea poliol (de exemplu glicerina) in absenta oricarui catalizator. In acest fel reactia de formare a sorbitanilor ciclici

nu este catalizata si are loc intr-o proportie redusa. Dupa terminarea distilarii apei (continut in apa 0.1-0.8% preferabil 0.5-0.8%) se aditioneaza drept catalizator un glicerolat de potasiu (alcoolatul de potasiu al glicerinei), produs utilizat la sinteza polieterilor pentru spume poliuretane flexibile. Glicerolatul de potasiu se sintetizeaza prin distilarea apei dintr-un amestec de glicerina cu o solutie de hidroxid de potasiu 40-50%. Atat apa din solutia de KOH cat si apa de reactie a KOH cu glicerina se distila la vid si o temperature de 120-140 °C. Glicerina este foarte rezistenta in conditiile de reactie mentionate si singurul produs este cel dorit: glicerolatul; de potasiu (SCHEMA IV).



SCHEMA IV. Sinteza glicerolatului de potasiu

Glicerolatul de potasiu se adauga direct la sorbita sau la amestecul sorbita cu un al doilea poliol, dupa faza de distilare a apei, fara a mai efectua nici o distilare ulterioara, trecandu-se direct la aditia de propilenoxid. Cantitatea de propilenoxid necesara a se adauga se calculeaza cu urmatoarea formula (2)

$$Q_1 \cdot \text{OH}_1 + Q_2 \cdot \text{OH}_2 = (Q_1 + Q_2 + Q_{\text{PO}}) \cdot \text{OH}_f \quad (2)$$

unde:

Q_1 = cantitatea de sorbita;

Q_2 = cantitatea din al doilea poliol;

OH_1 = indicele de hidroxil al sorbitei (1849 mg KOH/g);

OH_2 = indicele de hidroxil al celui de al doilea poliol;

Q_{PO} = cantitatea de PO aditionata amestecului $Q_1 + Q_2$;

OH_f = indicele de hidroxil final calculat theoretic;

Cantitatea de propilenoxid necesara a se adauga la amestecul $Q_1 + Q_2$ pentru a obtine indicele de hidroxil dorit OH_f (formula 3) se deduce usor din formula (2).

$$Q_{\text{PO}} = \frac{Q_1 \cdot \text{OH}_1 + Q_2 \cdot \text{OH}_2}{\text{OH}_f} - (Q_1 + Q_2) \quad (3)$$

Conform prezentului proces de sinteza a polieterilor din sorbita, o masura de a minimaliza formarea de sorbitani ciclici este de a efectua distilarea la vid (10-150 mmHg) a

apei din solutia de sorbita la temperaturi cat mai joase , (90-110 °C, preferabil 100-105 °C) chiar daca timpul de distilare este mai lung.

Foarte important pentru obtinerea unor polioli din sorbita deschisi la culoare (galben deschis la incolor) este utilizarea unei sorbite cu un continut cat mai redus de zaharuri reducatoare (de exemplu D-glucoza). Zaharurile reducatoare in prezenta catalizatorilor alcalini (in cazul nostru KOH), datorita degradarilor care au loc in mediu alcalin conduc la produși inchisi la culoare si la compusi acizi (acizi zaharinici, acid formic etc.). Compusii acizi formati consuma din catalizatorul alcalin transformandu-l in saruri neutre fara activitate catalitica sau cu o activitate catalitica redusa. Drept consecinta, vitezele de aditie a propilenoxidului la sorbita sunt substantial diminuate datorita scaderii concentratiei de catalizator alcalin. In concluzie, polioli din sorbita deschisi la culoare, avand o inalta reactivitate la faza de poliaditie a propilenoxidului, se obtin numai daca continutul de zaharuri reducatoare ale sorbitei utilizate sunt mici , in general sub 0.5 % preferabil 0.05-0.2%. O sorbita cu un continut de peste 1% zaharuri reducatoare conduce la polieteri foarte inchisi la culoare (brun inchis), fara valoare comerciala.

Procedeul de obtinere a polieterilor polioli pe baza de sorbita de functionalitate 4-6 grupe hidroxil/mol si indici de hidroxil final de 300-650 mg KOH/g de preferinta 400-550 mg KOH/g, consta in aceea ca o solutie de sorbita de 70% concentratie, cu continut de zaharuri reducatoare de 0.05-0.5% preferabil 0.05-0.2% sau amestecuri din aceeasi sorbita solutie 70% cu alti polioli, este supusa distilarii in vid de 2-200 mmHg, preferabil 50-150 mm Hg si temperaturi joase de 90-110 °C preferabil 100-105 °C, in absenta catalizatorilor, pana la un continut in apa de 0.2-1% preferabil 0.5-0.8%, urmata de aditia catalizatorului alcalin sub forma alcoolatului de potasiu al polioliului utilizat in amestec cu sorbita urmata de alcoxilarea amestecului rezultat cu alchilenoxizi la temperaturi de 100-130 °C, preferabil 115-125 °C si presiuni de 2-5 bari, preferabil 3.5-4 bari, urmata de perfectarea reactiei timp de 1-4 ore, preferabil 1.5-2 ore la 115-125 °C, urmata de degazarea masei de reactiei la vid de 2-200 mmHg, de preferinta 50-150 mmHg, urmata de purificarea polieterului brut alcalin pentru indepartarea ionului de potasiu prin procedee uzuale precum tratarea cu adsorbanti (bentonite, silicat de magneziu), schimbatori de ioni sau neutralizarea cu acizi, cristalizarea sarurilor de potasiu formate si filtrarea acestora.

Pentru un control riguros al indicelui de hidroxil al polieterului finit, dupa alimentarea a 50-90%, preferabil 80-90% din propilenoxidul necesar, se opreste alimentarea cu monomer si dupa o perfectare de 1-2 ore se efectueaza o determinare intermediara de indice de hidroxil, functie de care se recalculeaza cantitatea de propilenoxid necesara a mai fi adaugata pana la obtinerea indicelui de hidroxil dorit.

Monomerul utilizat este din grupa alchilenoxizilor precum propilenoxidul, etilenoxidul, amestecuri de propilenoxid-etilenoxid, 1,2 butilenoxid sau amestecuri de 1,2 butilenoxid-propilenoxid, amestecuri 1,2 butilenoxid-etilenoxid, alil glicidil eter, fenilglicidileter.

Poliolul din amestec este ales dintre glicerina, trimetilolpropan, trietanolamina, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, zaharoza in concentratie de 0-70% preferabil 25-50%, procentele fiind exprimate in greutate.

Catalizatorul este alcoolatul de potasiu al polioliului utilizat in amestec cu sorbita precum glicerolat de potasiu, propilenglicoolat de potasiu, dipropilenglicoolat de potasiu, etilenglicoolat de potasiu, dietilenglicoolat de potasiu, alcoolatul de potasiu al trietanolaminei sau hidroxidul de potasiu solid care se adauga amestecului de polioli numai dupa distilarea in vid a apei.

Procedeul conform inventiei are urmatoarele avantaje:

- permit un control riguros al indicelui de hidroxil finit;
- prin efectuarea distilarii apei la temperature mai joase, in absenta catalizatorilor alcalini si aditionarea de catalizator alcalin sub forma alcoolatului de potasiu al polioliului utilizat impreuna cu sorbita se minimalizeaza deshidratarea sorbitei cu furnarea de eteri ciclici (sorbitani ciclici);
- polioli rezultati conform inventiei au o functionalitate mai ridicata decat polioli din sorbita la care distilarea se face in prezenta catalizatorului alcalin sau la temperature de peste 130 °C.
- polioli conform inventiei se pot utiliza pentru obtinerea tuturor tipuri de spume poliuretane rigide pentru termoizolatii frigidere, camere frigorifice, tevi si aparatura pentru industria chimica si alimentara, termoizolatii cladiri, panouri sandwich, inlocuitori de lemn, ambalaje.

Bazat pe considerentele mentionate mai sus se prezinta mai jos un proces de sinteza a polieterilor polioli pe baza de sorbita, cu un continut redus in sorbitani ciclici, cu caracteristici precum functionalitatea si indici de hidroxil perfect controlate si de culori foarte deschise, ca rezultat al ansamblului de parametrii utilizati in process. Procesul de sinteza a polieterilor din sorbita mentionat este ilustrat de urmatoarele exemple care nu sunt limitative.

In exemplele 1-3 se propune a sintetiza un polieter pe baza de sorbita-glicerina de functionalitate $f=5$ grupe hidroxil/mol si un indice de hidroxil de 500 +/- 20 mg KOH/g

Exemplul 1 (comparativ)

Intr-un reactor de polimerizare, din otel inoxidabil, se incarca 4640 kg de solutie de sorbita 70% si 1045 Kg de glicerina si 80Kg de KOH solutie 50%. Se distila apa din amestecul mentionat, la vid de 60-150 mmHg si 130-135 °C pana cand continutul in apa devine 0.5-0.8%. Dupa distilarea apei si efectuarea a 3-4 purjari cu azot si realizarea unei perne protectoare de azot de 0.1-0.2 bari se alimenteaza 11800 kg de propilenoxid, la 115-125 °C si presiuni de 3.5-4 bari, timp de 10 ore. Dupa alimentarea intregii cantitati de propilenoxid se perfecteaza reactia mentinand reactorul la temperatura de reactie de 115-125 °C timp de 1.5-2 ore, interval de timp in care presiunea scade de la 3.5-4 bari la 0.8-1 bar. Dupa perfectare se degazeaza masa de reactie la vid pentru indepartarea propilenoxidului ramas nereactionat. Indicele de hidroxil asteptat, calculat teoretic, este de 500 mg KOH /g. Determinarea experimentală a indicelui de hidroxil a polieterului brut a condus la valoarea de 415 mg KOH/g, mult sub valoarea calculata teoretic. Acest fapt se explica prin formarea de sorbitani ciclici in timpul distilarii apei, insotita cu pierderea de grupe hidroxil prin eterificarea interna a sorbitei, datorita temperaturii prea mari de distilare si a prezentei catalizatorului alcalin. Polieterul obtinut se purifica prin procedeele uzuale utilizate la sinteza de polieteri polioli precum: neutralizare cu acizi organici sau anorganici, cristalizarea sarurilor de potasiu formate si filtrarea acestora sau tratarea cu adsorbanti

anorganici precum silicatul de magneziu sau silicati de aluminiu naturali (bentonita, bentonite activate, montmorillonit etc.) sau purificare cu schimbatori de ioni. Purificarea polieterilor polioli este descrisa in multe brevete precum: RO 75733, RO 83584, GB 1467970, CA 1197264, EP 0102508, US4507475, JP 4197407 etc.

Indicele de hidroxil al polieterului purificat a fost de 408 mg KOH/g mult sub valoarea dorita de 500 mg KOH/g. Acest polieter nu mai poate fi corectat. El poate fi utilizat numai adaugandu-l la un polieter conform in proportie de maxim 10% sau prin amestec cu un polieter polioli similar cu un indice de hidroxil mai mare de exemplu de 540-550 mg KOH/g. Evident in ambele cazuri distributia de mase moleculare este perturbata, mai larga, comparativ cu un polieter a carui indice de hidroxil se obtine direct din sinteza.

Exemplul 2

Intr-un reactor de polimerizare din otel inoxidabil se incarca 4640 Kg de sorbita cu continut de zaharuri reducatoare de 0.15% si 715 Kg de glicerina. Se distila apa din amestecul mentionat, la vid de 60-150 mmHg si 130 °C, pana cand continutul in apa este de 0.5-0.8%. Anhidrizarea s-a realizat in absenta catalizatorului alcalin. Dupa terminarea anhidrizarii se adauga catalizatorul alcalin: 330 Kg de glicerolat de potasiu (continand 12 % KOH). Dupa efectuarea purjarilor cu azot si realizarea unei perne remanente de azot de 0.1-0.2 bari, s-au aditionat 9440 Kg de propilenoxid (cca 80% din propilenoxidul necesar) in aceleasi conditii ca in exemplul 1. Dupa o perfectare a reactiei de cca 1 ora, se recolteaza o proba care se degazeaza in laborator la vid si se determina indicele de hidroxil intermediar. Se obtine un indice de hidroxil de 510 mg KOH/g, mai mic decat cel asteptat de 580 mg KOH/g. Luand in calcul acest indice de hidroxil determinat s-a calculat ca mai sunt de adaugat numai 270 Kg de PO pentru a obtine indicele de hidroxil de 500 mg KOH/g, in total 9710 Kg PO. Daca s-ar fi adaugat cantitatea teoretica de cca 11800 Kg de PO s-ar fi obtinut un indice de hidroxil mult depasit de 430 mg KOH/g.

Exemplul 3

Se efectueaza reactia absolut identic ca in exemplul 2 cu diferenta ca se efectueaza distilarea apei din solutia de sorbita la o temperatura mai joasa de 100-105 °C, pana la obtinerea aceleiasi valori de 0.5-0.8% apa in produs dupa distilarea apei. Se adauga drept catalizator aceeasi cantitate de 330 Kg de glicerolat de potasiu, dupa care se alimenteaza in aceleasi conditii 9440 Kg de propilenoxid, mai putin decat cantitatea teoretica necesara. Se obtine un indice de hidroxil intermediar de 565 mg KOH/g. Functie de acest rezultat s-au mai adaugat 1785 Kg de PO obtinandu-se in final un polioli de indice de hidroxil dorit de cca. 500 mg KOH/g. Ca o observatie este faptul ca prin conducerea distilarii apei din solutia de sorbita la o temperatura mai joasa de 100-105 °C (in loc de 130 °C ca in exemplul 1) cantitatea de PO necesara pentru atingerea indicelui de hidroxil dorit este mult mai aproape de cantitatea teoretica necesara. Continutul remanent in apa dupa faza de distilare are si ea un efect asupra indicelui de hidroxil, pe care il mareste functie de continutul remanent in apa. Este cunoscut faptul ca apa, cu un indice de hidroxil foarte mare de 6234 mg KOH/g, conduce prin reactie cu PO la polieteri dioli. Determinarea intermediara a indicelui de hidroxil are avantajul ca este rezultatul care controleaza indicele de hidroxil real ca o consecinta a doua efecte contrare: scaderea de indice de hidroxil (fata de indicele de

hidroxil teoretic) datorita reactiilor de ciclizare ale sorbitei si cresterea de indice de hidroxil datorita prezentei apei remanente, dupa faza de distilare. Cu rezultatul determinarii intermediare de indice de hidroxil se poate calcula cu suficienta precizie cantitatea de PO necesara pentru atingerea indicelui de hidroxil dorit.

In exemplele 4-5 se propune a se realiza un polieter pe baza de sorbita-glicerina cu o functionalitate de 4 grupe hidroxil/mol si un indice de hidroxil de 500+/-20 mg KOH/g.

Exemplu 4

Se incarca in reactorul de polimerizare 2160 Kg de solutie sorbita 70% si 1380 Kg de glicerina. Se efectueaza distilarea apei la 130 °C si vid de 60-150 mmHg, la fel ca in exemplul 1. Dupa distilarea apei se adauga 220 Kg de glicerolat de potasiu si dupa efectuarea purjarilor cu azot se adauga la fel ca in exemplul 1, 6500 Kg PO (aproximativ 80% din PO necesar). Dupa o perfectare de cca. 1 ora se determina indicele de hidroxil intermediar de 550 mg KH/g, mai mic decat cel asteptat, de 596 mg KOH/g. Functie de acest rezultat intermediar s-au mai adaugat numai 962 Kg de PO in loc de 1847 Kg de PO. Dupa purificare se obtine un polieter finit cu un indice de hidroxil de 498 Mg KOH/g, in domeniul cerut. Aceasta determinare intermediara de indice de hidroxil a permis un foarte bun control al indicelui de hidroxil al polieterului finit. Daca nu s-ar fi efectuat aceasta determinare intermediara polieterul final ar fi avut un indice de hidroxil de 460 mg KOH/g, mult sub valoarea dorita de 500 +/- 20 mg KOH/g.

Exemplul 5.

Se efectueaza sinteza polioliului din sorbita absolut identic ca in exemplul 4 cu diferenta ca distilarea apei din solutia de sorbita se efectueaza la 100-105 °C. O proba intermediara dupa aditia a 6500 kg PO reprezentand aproximativ 80% din PO necesar conduce la o valoare de 575 mg KOH/g mult mai aproape de valoarea teoretica de 598 mg KOH/g. Luand in calcul aceasta valoare intermediara de indice de hidroxil, s-au mai adaugat 1560 Kg PO obtinandu-se in final dupa purificarea polieterului finit un indice de hidroxil de 492 mg KOH/g, in domeniul solicitat de 500+/- 20 mg KOH/g.

Exemplul 6 (poliol de functionalitate ridicata pe baza de sorbita-zaharoza)

In reactorul de polimerizare din otel inoxidabil se incarca 2000 Kg de solutie sorbita 70% si 2615 Kg de zaharoza, ambii polioli cu continut de zaharuri reducatoare sub 0.5%. Se distila apa la vid de 50-150 mmHg si temperatururi de 100-105 °C pana cand continutul in apa al amestecului de polioli este sub 0.8%. La amestecul de polioli anhidrizat se adauga 41 Kg de KOH solid (neavand un al doilea polioli pentru a realiza un alcoolat, se prefera KOH solid) si se alimenteaza 7000 Kg de propilenoxid la 110-120 °C si presiuni de 3.5-4 bari. Dupa o scurta perfectare se recolteaza o proba si se determina indicele de hidroxil de 510 mg KOH/g. Se continua alimentarea cu inca 4500 Kg de propilenoxid in aceleasi conditii, urmata de perfectare, degazare si purificarea polieterului brut prin procedee conventionale. Se obtine un polieter polioli pe baza de sorbita-zaharoza de functionalitate inalta, $f = 7$

grupe hidroxil / mol, indice de hidroxil 365 mg KOH/g si viscozitate de 35000 mPa.s la 25 °C.

Exemplele 1-6 nu sunt limitative. Bazat pe principiile mentionate:

- Adaugarea catalizatorului alcalin dupa distilarea apei sub forma de glicerolat de potasiu sau alcoolat de potasiu al poliului utilizat in combinatie cu sorbita;
- Efectuarea distilarii apei din solutia de sorbita la temperature mai joase de 100-105 °C;
- Efectuarea unei determinari intermediare de indice de hidroxil dupa aditia a 50-90% din propilenoxidul necesar si functie de rezultat recalcularea cantitatii necesare de propilenoxid:

se pot obtine cu un control riguros al indicelui de hidroxil cele mai variate combinatii posibile pentru sinteza polioliilor din sorbita precum:

- Polioli numai din sorbita;
- Polioli din sorbita-glicerina cu functionalitati 4- 5 grupe OH/mol
- Polioli din sorbita si propilenglicol, dipropilenglicol sau oligomeri dioli rezultati la distilarea propilenglicolului cu functionalitate 4-5 grupe OH/mol. Etilenglicolul, dietilenglicolul si polietilenoxidii oligomerici de masa moleculara mica pot substitui propilenglicolii omologi.
- Polioli din sorbita-trietanolamina cu functionalitati 4-5 grupe OH/mol;
- Polioli din sorbita-zaharoza cu functionalitati ridicate de 6-7 grupe OH/mol.
- Polioli din sorbita cu oricare din polioli mentionati, copolimeri propilenoxid-etilenoxid cu 5-20% etilenoxid distribuit statistic sau bloc. Polioli continand etilenoxid au viscozitati mai mici decat polioli bazati exclusive pe propilenoxid.

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a polieterilor polioli pe baza de sorbita de functionalitate 4-6 grupe hidroxil/mol si indici de hidroxil final de 300-650 mg KOH/g de preferinta 400-550 mg KOH/g, **caracterizat prin aceea** ca o solutie de sorbita de 70% concentratie, cu continut de zaharuri redcatoare de 0.05-0.5%, preferabil 0.05-0.2%, sau amestecuri din aceeaasi sorbita solutie 70% cu alti polioli, este supusa distilarii in vid de 2-200 mmHg, preferabil 50-150 mm Hg si temperaturi joase de 90-110°C, preferabil 100-105 °C, in absenta catalizatorilor, pana la un continut in apa de 0.2-1%, preferabil 0.5-0.8%, urmata de aditia catalizatorului alcalin sub forma alcoolatului de potasiu al polioliului utilizat in amestec cu sorbita, urmata de alcoxilarea amestecului rezultat cu alchilenoxizi la temperaturi de 100-130 °C, preferabil 115-125 °C si presiuni de 2-5 bari, preferabil 3.5-4 bari, urmata de perfectarea reactiei timp de 1-4 ore, preferabil 1.5-2 ore la 115-125 °C, urmata de degazarea masei de reactiei la vid de 2-200 mmHg, de preferinta 50-150 mmHg, urmata de purificarea polieterului brut alcalin pentru indepartarea ionului de potasiu prin procedee uzuale precum tratarea cu adsorbanti (bentonite, silicat de magneziu),schimbatori de ioni sau neutralizarea cu acizi, cristalizarea sarurilor de potasiu formate si filtrarea acestora.

2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** pentru un control riguros al indicelui de hidroxil al polieterului finit, dupa alimentarea a 50-90%, preferabil 80-90% din propilenoxidul necesar, se opreste alimentarea cu monomer si dupa o perfectare de 1-2 ore se efectueaza o determinare intermediara de indice de hidroxil, functie de care se recalculeaza cantitatea de propilenoxid necesara a mai fi adaugata pana la obtinerea indicelui de hidroxil dorit.

3. Procedeu conform revendicarii 1 **caracterizat prin aceea ca** monomerul utilizat este din grupa alchilenoxizilor precum propilenoxidul, etilenoxidul, amestecuri de propilenoxid-etilenoxid, 1,2 butilenoxid sau amestecuri de 1,2 butilenoxid-propilenoxid, amestecuri 1,2 butilenoxid-etilenoxid, alil glicidil eter, fenilglicidileter.

4. Procedeu conform revendicarii 1 **caracterizat prin aceea ca** polioliul din amestec este ales dintre glicerina, trimetilolpropan, trietanolamina, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, zaharoza in concentratie de 0-70% preferabil 25-50%, procentele fiind exprimate in greutate.

5. Procedeu conform revendicarii 1 **caracterizat prin aceea ca** catalizatorul este alcoolatul de potasiu al polioliului utilizat in amestec cu sorbita precum glicerolat de potasiu, propilenglicoolat de potasiu, dipropilenglicoolat de potasiu, etilenglicoolat de potasiu, dietilenglicoolat de potasiu, alcoolatul de potasiu al trietanolaminei sau hidroxidul de potasiu solid care se adauga amestecului de polioli numai dupa distilarea in vid a apei.