



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00944**

(22) Data de depozit: **06.10.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2013** BOPI nr. **4 /2013**

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

(73) Titular:
• **OLTCHIM S.A.**,
STR.UZINEI NR.1, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO

(72) Inventatori:
• **IONESCU MIHAIL**, STR.IANI BUZOIANI
NR.11-13, ET.2, AP.5, SECTOR 1,
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.S 9, SC.D,
AP.2, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3169934; US 4469822 A; US 3369014;
US 3277076

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



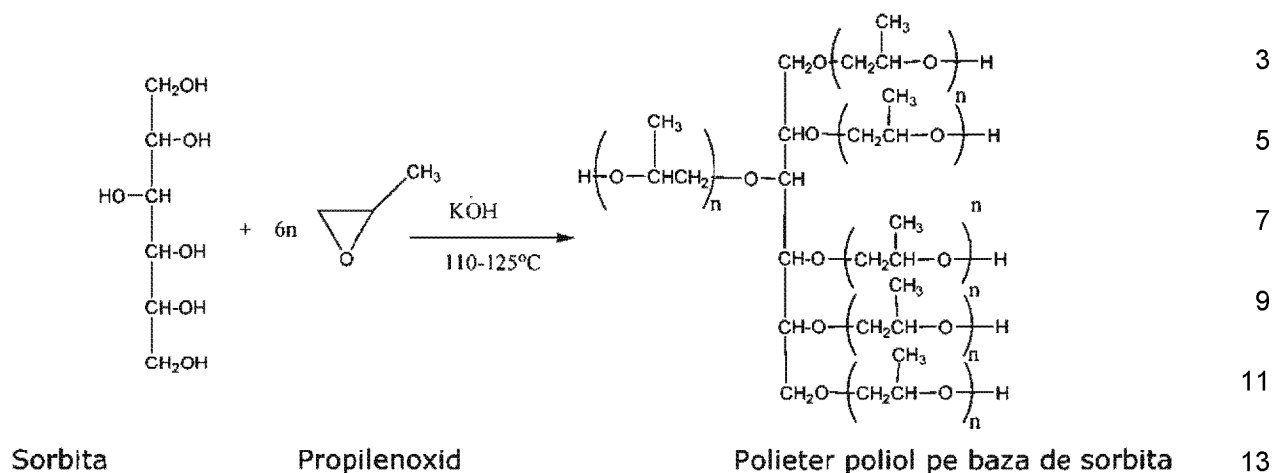
RO 127401 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor polieteri polioli pe bază de sorbită, destinați obținerii de spume poliuretanică rigide.

3 Sorbita este unul dintre cei mai importanți inițiatori de lanț, pentru sinteza polieter polioliilor pentru spume poliuretanică rigide. Prin propoxilarea sorbitei sau a amestecurilor sorbitei cu diferiți polioli (propilenglicol, dipropilenglicol, glicerină, trietanolamină, dietilenglicol, zaharoză etc.), se obțin polieteri polioli cu funcționalitatea 4...6 grupe hidroxil/mol și viscozități de 4000...40000 mPas. Polieter polioli din sorbită sunt cei mai universali pentru spume poliuretanică rigide, practic nu este aplicație în care acești polioli să nu fie utilizați: termoizolații frigidere, conducte, rezervoare și utilaje pentru industria chimică și alimentară, termoizolații construcții, panouri sandvici, înlocuitori de lemn, materiale de flotație etc.

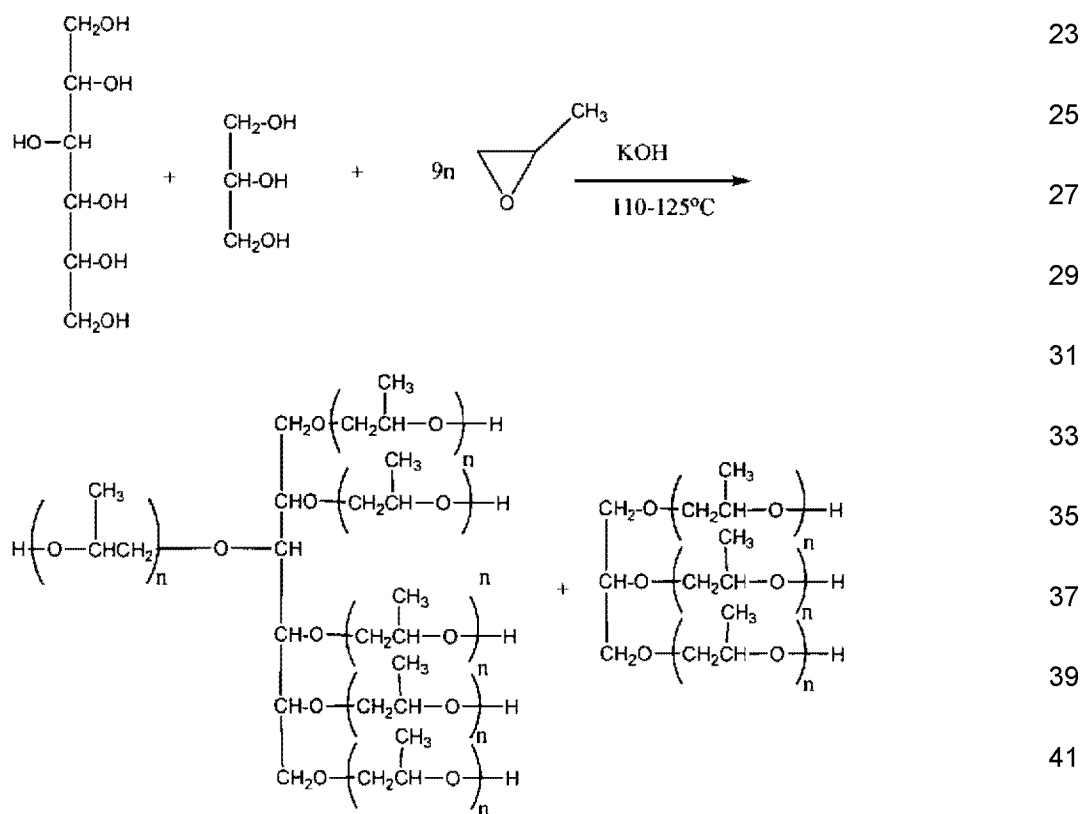
13 Polieterii pe bază de sorbită sau pe bază de amestecuri ale sorbitei cu alți polioli sunt descriși în numeroase brevete precum: polieteri pe bază de sorbită, în **US 3267047** și **FR 1542280**, polieteri pe bază de sorbită-etilenglicol, în **DE 2549449**, polieteri pe bază de sorbită-trietanolamină, în **GB 1104733**, **NL 6606898** și **US 3332934**, polieteri pe bază de sorbită-zaharoză, în **US 3369014** și **GB 1008121**, polieteri pe bază de sorbită-dietilenglicol, în **US 3277076**, polieteri pe bază de sorbită-glicerină, în **EP 408048**, **US 5091438**, **DE 69019075** și **DE 2459900**, polieteri pe bază de sorbită-toluilendiamină, în **US 4469822**, polieteri pe bază de sorbită și 1,2 butilenoxid, în **US 3169934**. Polieterii pe bază de sorbită sau pe bază de amestecuri sorbită cu alți polioli sunt de asemenea descriși în cartea *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, de Mihail Ionescu, editată de RAPRA (Anglia) în 2005, pp. 343...346.

23 Sorbita se obține prin hidrogenarea glucozei, care, la rândul ei, se obține prin hidroliza amidonului de porumb, cartofi sau grâu. Este deci un produs bazat pe materii prime nepetrochimice, regenerabile. Sorbita este un îndulcitor pentru diabetici, iar esterii sorbitei și ai sorbitanilor ciclici cu acizii grași (sorbitan monopalmitat, sorbitan monooleat, sorbitan trioleat, sorbitan monolaurat etc.) sunt importante substanțe tensioactive. Dintre cele mai importante caracteristici ale sorbitei, menționam: o funcționalitate ridicată $f=6$ grupe hidroxil/mol, are un punct de topire scăzut p. t. = 98-100°C, fiind deci lichidă la temperaturile de alcoxilare de 110...130°C, ceea ce face să nu fie nevoie de solvenți la faza de sinteză, este o materie primă regenerabilă, accesibilă, produsă industrial, la tonaje ridicate. În general, pentru sinteza polieterilor polioli din sorbită, se preferă soluțiile apoase de sorbită de concentrație 70%, care au un preț mult mai mic decât sorbita cristalizată, la același conținut de masă solidă, fiind mult mai ușor de vehiculat. Această concentrație de 70% are calitatea de a nu fermenta, această soluție fiind mult mai stabilă, spre deosebire de concentrațiile mai mici. Evident, pentru a minimaliza formarea de dioli prin reacția apei cu alchilenoxizii, apa din soluțiile de sorbită trebuie îndepărtată prin distilare la vid, înainte de faza de propoxilare. Diolii scad funcționalitatea polieterilor, cu efecte negative asupra caracteristicilor spumelor poliuretanică rigide. Așa după cum se știe, polieterii pentru spume poliuretanică rigide, inclusiv, cei pe bază de sorbită, au două caracteristici importante: funcționalitate ridicată ($f=3...8$ grupe hidroxil/mol, preferabil 4...6 grupe hidroxil/mol), iar lanțurile derivate de la o grupă hidroxil sunt scurte, 1...2 unități de propilenoxid. Reacția de sinteză a polieterilor pe bază de sorbită se prezintă în schema 1.



Schema 1. Reacția generală de sinteză a polieterilor pe bază de sorbită.

Dacă se utilizează un amestec de sorbită cu un al doilea poliol, în urma reacției de propoxilare, se obține un amestec al celor doi poliooli propoxilați. În schema 2, se prezintă reacția de sinteză a unui polieter pe bază de sorbită și glicerină.



Schema 2. Reacția generală de sinteză a unui polieter pe bază de sorbită-glicerină.

Prin analogie, prin propoxilarea unui amestec de sorbită-apă sau sorbită dipropilenglicol sau dietilenglicol, se obține un amestec de polieter hexol cu polieter diol, funcționalitatea echivalentă fiind între funcționalitățile celor doi polioli, depinzând, ca valoare, de concentrația celor doi polioli în amestec. Funcționalitatea echivalentă (f_e) a unui amestec de polioli se calculează cu formula 1:

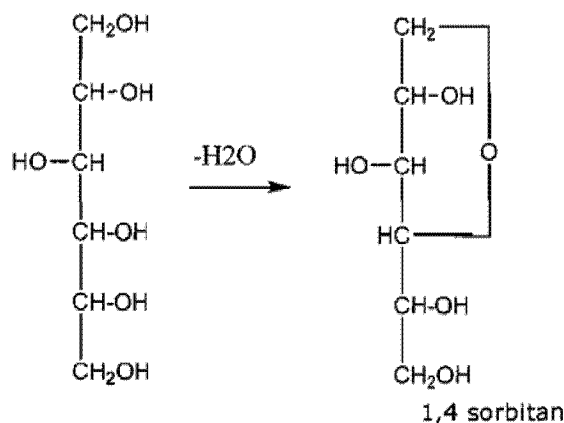
$$f_e = x_1 \cdot f_1 + x_2 \cdot f_2$$

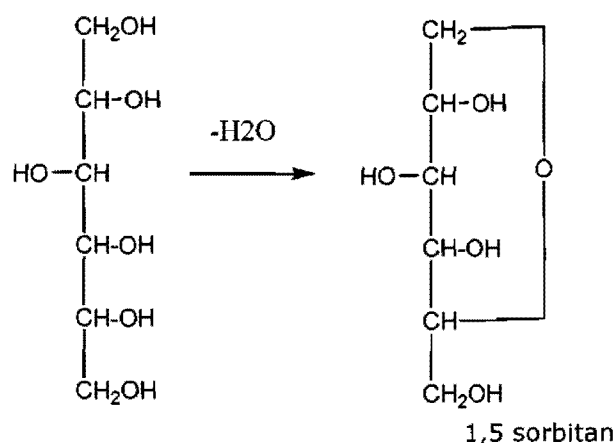
unde: - f_e = funcționalitatea echivalentă a amestecului de polioli,
 - f_1 = funcționalitatea poliolului 1,
 - f_2 = funcționalitatea poliolului 2,
 - x_1 = fracția molară a poliolului 1,
 - x_2 = fracția molară a poliolului 2.

De exemplu, funcționalitatea echivalentă a unui amestec echimolecular de sorbită cu glicerină (fracțiile molare sunt $x_1 = 0,5$ și $x_2 = 0,5$) este:

$$f_e = 0,5 \cdot 6 + 0,5 \cdot 3 = 3 + 1,5 = 4,5 \text{ grupe hidroxil/mol}$$

Așa cum s-a menționat anterior, apa din soluțiile de sorbită 70% trebuie distilată la vid, înainte de faza de propoxilare. Sorbita are o caracteristică nefavorabilă: în timpul distilării la vid, are loc o eterificare internă, cu formarea de sorbitani ciclici, cu funcționalitatea mai mică decât a sorbitei, datorită pierderii a două grupe hidroxil. Această eterificare internă, cu formarea de sorbitani ciclici, are loc în prezența catalizatorilor (în special, a celor acizi, dar în mai mică măsură și a catalizatorilor bazici), fiind cu atât mai importantă, cu cât temperatura de distilare a apei este mai ridicată. În Schema 3, se prezintă structura 1,4 sorbitanilor ciclici și a 1,5 sorbitanilor ciclici, formați prin eterificarea internă a grupelor hidroxil ale sorbitei, cu eliminare de apă.





Schema 3. Formarea sorbitanilor ciclici prin eterificarea internă a sorbitei.

Ca o consecință a formării sorbitanilor ciclici, întotdeauna indicele de hidroxil al polieterului din sorbită finit este mai mic decât indicele de hidroxil așteptat (calculat teoretic), datorită pierderii de grupe hidroxil ale sorbitei, în timpul distilării apei. Evident, prin pierderea de grupe hidroxil și funcționalitatea polieterilor rezultați este mai mică decât cea calculată teoretic.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este de realizare a unui procedeu de obținere a unor polieteri polioli, printr-o succesiune de etape de procedeu care să ducă la obținerea de polioli cu funcționalitate mai ridicată față de cei cunoscuți până în prezent și la cantități minime de sorbitani ciclici.

Procedeul conform invenției, de obținere a polieterilor polioli pe bază de sorbită de funcționalitate 4...6 grupe hidroxil/mol și indici de hidroxil final de 300...650 mg KOH/g, de preferință, de 400...550 mg KOH/g, constă în aceea că o soluție de sorbită cu 70% concentrație, cu conținut de 0,05...0,5%, de preferință, de 0,05...0,2% zaharuri reducătoare sau amestecuri cu alți polioli, este supusă distilării în vid de 2...200 mmHg, de preferință, de 50...150 mm Hg, și temperaturi joase de 90...110°C, de preferință, de 100...105°C, în absența catalizatorilor, până la un conținut în apă de 0,2...1%, de preferință, de 0,5...0,8%, urmată de adăugarea catalizatorului alcalin sub forma alcoolatului de potasiu al polioliului utilizat în amestec cu sorbită, urmată de alcoxilarea amestecului rezultat cu alchilenoxizi, la temperaturi de 100...130°C, de preferință, de 115...125°C, și presiuni de 2...5 bari, de preferință, de 3,5...4 bari, urmată de perfectarea reacției timp de 1...4 h, de preferință, de 1,5...2 h, la 115...125°C, urmată de degazarea masei de reacției la vid de 2...200 mmHg, de preferință, de 50...150 mmHg, urmată de purificarea polieterului brut alcalin, pentru îndepărtarea ionului de potasiu, prin procedee uzuale precum tratarea cu adsorbanti aleși dintre bentonite, silicat de magneziu, schimbători de ioni sau neutralizarea cu acizi, cristalizarea sărurilor de potasiu formate și filtrarea acestora.

Pentru un control riguros al indicelui de hidroxil al polieterului finit, după alimentarea a 50...90%, de preferință, a 80...90% din propilenoxidul necesar, se oprește alimentarea cu monomer și, după o perfectare de 1...2 h, se efectuează o determinare intermediară de indice de hidroxil, în funcție de care se recalculează cantitatea de propilenoxid necesară a mai fi adăugată, până la obținerea 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.

1 Poliolul din amestec este ales dintre glicerină, trimetilolpropan, trietanolamină,
propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, zaharoză în
3 concentrație de 0...70%, de preferință, de 25...50%, procentele fiind exprimate în greutate.

Catalizatorul este alcoolatul de potasiu al polioliului, utilizat în amestec cu sorbită
5 precum glicerolat de potasiu, propilenglicoolat de potasiu, dipropilenglicoolat de potasiu,
etilenglicoolat de potasiu, dietilenglicoolat de potasiu, alcoolatul de potasiu al trietanolaminei
7 sau hidroxidul de potasiu solid, care se adaugă amestecului de polioli, numai după distilarea
în vid a apei.

9 Procedul conform invenției are următoarele avantaje:

- permite un control riguros al indicelui de hidroxil finit;
11 - prin efectuarea distilării apei la temperaturi mai joase, în absența catalizatorilor
alcalini și adăugarea de catalizator alcalin sub forma alcoolatului de potasiu al polioliului
13 utilizat împreună cu sorbită se minimizează deshidratarea sorbitei cu formarea de eteri
ciclici (sorbitani ciclici);

15 - polioli rezultă conform invenției au o funcționalitate mai ridicată decât polioli din
sorbită la care distilarea se face în prezența catalizatorului alcalin sau la temperatură de
17 peste 130°C;

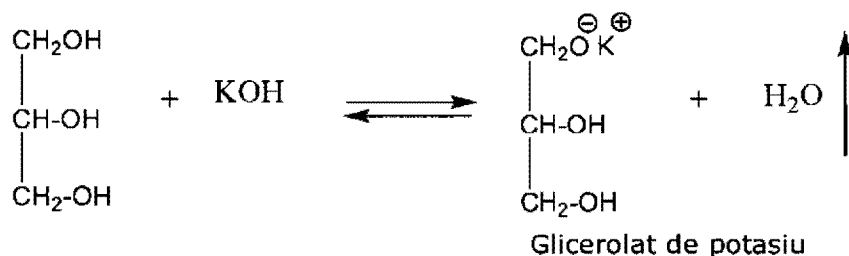
- polioli conform invenției se pot utiliza pentru obținerea tuturor tipurilor de spume
19 poliuretane, rigide, pentru termoizolații frigide, camere frigorifice, țevi și aparatură pentru
industria chimică și alimentară, termoizolații clădiri, panouri sandvici, înlocuitori de lemn,
21 ambalaje.

Prezența invenției se referă la un procedeu prin care se realizează un control mult mai
23 riguros al indicelui de hidroxil final și se minimizează formarea de sorbitani ciclici.

Astfel, pentru un control riguros al indicelui de hidroxil, după alimentarea a 50...90%
25 din propilenoxidul necesar teoretic, se oprește alimentarea cu propilenoxid și după o
perfectare a reacției, se recoltează o probă. Proba respectivă se degazează rapid în vid,
27 pentru eliminarea propilenoxidului rămas nereacționat și se efectuează o determinare a
indicelui de hidroxil. Cunoscând valoarea indicelui de hidroxil la etapa respectivă, se
29 recalculează cantitatea de propilenoxid necesară, pentru realizarea indicelui de hidroxil dorit.
Deoarece nu mai are loc nicio distilare și nu există niciun fel de pericol de pierdere de grupe
31 hidroxil, cunoscând valoarea intermediară a indicelui de hidroxil, cantitatea de propilenoxid
calculată, necesară de adăugat, de la această fază intermediară, conduce fără excepție la
33 indicele de hidroxil calculat teoretic, permițând un control foarte riguros al indicelui de hidroxil
al polieterului finit, cu o foarte bună reproductibilitate. Dacă nu se determină acest indice de
35 hidroxil intermediar, indicele de hidroxil al polieterului finit este fără excepție, cu 50...100 mg
KOH/g mai mic decât indicele hidroxil dorit, fiind în afara domeniului pentru tipul respectiv de
37 polieter. În momentul în care s-a depășit indicele de hidroxil, nu se mai poate face nimic
pentru corecție, doar să se amestece polieterul cu indicele hidroxil mic cu un polieter cu un
39 indice de hidroxil mai mare (pentru a readuce amestecul de polieteri în domeniul de indice
de hidroxil dorit), ceea ce presupune o nouă complicație prin sinteza unui polieter cu un
41 indice de hidroxil mărit, în afara domeniului conform caracteristicilor produsului finit.

Conform prezentului proces de sinteză a polieterilor din sorbită, o altă măsură pentru
43 minimalizarea formării de sorbitani ciclici este aceea de a efectua distilarea apei din soluția
de sorbită 70% sau din amestecul de sorbită 70% cu un al doilea poliol (de exemplu
45 glicerină) în absența oricărui catalizator. În acest fel, reacția de formare a sorbitanilor ciclici
nu este catalizată și are loc într-o proporție redusă. După terminarea distilării apei (conținut
47 în apă 0,1...0,8%, de preferință, 0,5...0,8%), se adăunează, drept catalizator, un glicerolat
de potasiu (alcoolatul de potasiu al glicerinei), produs utilizat la sinteza polieterilor pentru

spume poliuretanice flexibile. Glicerolatul de potasiu se sintetizează prin distilarea apei dintr-un amestec de glicerină cu o soluție de hidroxid de potasiu 40...50%. Atât apa din soluția de KOH, cât și apa de reacție a KOH cu glicerina, se distilează la vid și la o temperatură de 120...140°C. Glicerina este foarte rezistentă în condițiile de reacție menționate și singurul produs este cel dorit: glicerolatul de potasiu (schema IV).



Schema IV. Sinteza glicerolatului de potasiu.

Glicerolatul de potasiu se adaugă direct la sorbită sau la amestecul sorbită cu un al doilea polioli, după faza de distilare a apei, fără a mai efectua nicio distilare ulterioară, trecându-se direct la adiția de propilenoxid. Cantitatea de propilenoxid, necesară a se adăuga, se calculează cu următoarea formulă 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 sorbită;

Q_2 = cantitatea din al doilea polioli;

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

OH_2 = indicele de hidroxil al celui de-al doilea polioli;

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

OH_f = indicele de hidroxil final calculat teoretic.

Cantitatea de propilenoxid, necesară a se adăuga la amestecul $Q_1 + Q_2$, pentru a obține indicele de hidroxil dorit OH_f (formula 3), se deduce ușor 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 sinteză a polieterilor din sorbită, o măsură de a minimaliza formarea de sorbitani ciclici este de a efectua distilarea la vid (10...150 mmHg) a apei din soluția de sorbită. la temperaturi cât mai joase (90...110°C, de preferință, 100...105°C), chiar dacă timpul de distilare este mai lung.

Foarte importantă, pentru obținerea unor polioli din sorbită deschiși la culoare (galben deschis la incolor), este utilizarea unei sorbite cu un conținut cât mai redus de zaharuri reducătoare (de exemplu, D-glucoza). Zaharurile reducătoare, în prezența catalizatorilor alcalini (în cazul nostru KOH), datorită degradărilor care au loc în mediul alcalin, conduc la produși închiși la culoare și la compuși acizi (acizi zaharinici, acid formic etc.). Compușii acizi formați consumă din catalizatorul alcalin, transformându-l în săruri neutre fără activitate catalitică sau cu o activitate catalitică redusă. Drept consecință, vitezele de adiție a propilenoxidului

la sorbită sunt substanțial diminuate, datorită scăderii concentrației de catalizator alcalin. În concluzie, polioli din sorbită deschiși la culoare, având o înaltă reactivitate la faza de poliadiție a propilenoxidului, se obțin numai dacă conținutul de zaharuri reducătoare ale sorbitei utilizate sunt mici, în general sub 0,5%, de preferință, 0,05...0,2%. O sorbită cu un conținut de peste 1% zaharuri reducătoare conduce la polieteri foarte închiși la culoare (brun închis), fără valoare comercială.

Bazat pe considerentele menționate mai sus, se prezintă mai jos un procedeu de sinteză a polieterilor polioli pe bază de sorbită, cu un conținut redus în sorbitani ciclici, cu caracteristici precum funcționalitate și indici de hidroxil perfect controlate și de culori foarte deschise, ca rezultat al ansamblului de parametri utilizați în proces.

Procedeul de obținere a polieter polioliilor pe bază de sorbită, conform invenției, este ilustrat de următoarele 6 exemple, care nu sunt limitative.

În exemplele 1...3, se propune sintetiza unui polieter pe bază de sorbită-glicerină de funcționalitate $f = 5$ grupe hidroxil/mol și un indice de hidroxil de 500 ± 20 mg KOH/g.

Exemplul 1 (comparativ). Într-un reactor de polimerizare, din oțel inoxidabil, se încarcă 4640 kg de soluție de sorbită 70%, 1045 kg de glicerină și 80 kg de KOH soluție 50%. Se distilează apă din amestecul menționat, la vid de 60...150 mmHg și 130...135°C, până când conținutul în apă devine de 0,5...0,8%. După distilarea apei și efectuarea a 3...4 purjări cu azot, și realizarea unei perne protectoare de azot de 0,1...0,2 bari, se alimentează 11800 kg de propilenoxid, la 115...125°C și presiuni de 3,5...4 bari, timp de 10 h. După alimentarea întregii cantități de propilenoxid, se perfectează reacția, menținând reactorul la temperatura de reacție de 115...125°C, timp de 1,5...2 h, interval de timp în care presiunea scade de la 3,5...4 bari la 0,8...1 bar. După perfectare, se degazează masa de reacție la vid, pentru îndepărtarea propilenoxidului rămas nereacționat. Indicele de hidroxil așteptat, calculat teoretic, este de 500 mg KOH /g. Determinarea experimentală a indicelui de hidroxil al polieterului brut a condus la valoarea de 415 mg KOH/g, mult sub valoarea calculată teoretic. Acest fapt se explică prin formarea de sorbitani ciclici în timpul distilării apei, însoțită cu pierderea de grupe hidroxil prin eterificarea internă a sorbitei, datorită temperaturii prea mari de distilare și a prezenței catalizatorului alcalin. Polieterul obținut se purifică prin procedeele uzuale, utilizate la sinteza de polieteri polioli precum: neutralizare cu acizi organici sau anorganici, cristalizarea sărurilor de potasiu formate și filtrarea acestora sau tratarea cu adsorbanti anorganici precum silicatul de magneziu sau silicați de aluminiu naturali (bentonita, bentonite activate, montmorillonit etc.) sau purificare cu schimbători de ioni. Purificarea polieterilor polioli este descrisă în multe brevete precum: **RO 75733**, **RO 83584**, **GB 1467970**, **CA 1197264**, **EP 0102508**, **US 4507475** și **JP 4197407** etc.

Indicele de hidroxil al polieterului purificat a fost de 408 mg KOH/g, mult sub valoarea dorită, de 500 mg KOH/g. Acest polieter nu mai poate fi corectat. El poate fi utilizat, numai adăugându-l la un polieter conform, în proporție de maximum 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, în ambele cazuri, distribuția de mase moleculare este perturbată, mai largă, comparativ cu un polieter al cărui indice de hidroxil se obține direct din sinteză.

Exemplul 2. Într-un reactor de polimerizare din oțel inoxidabil, se încarcă 4640 kg de sorbită cu conținut de zaharuri reducătoare de 0,15% și 715 kg de glicerină. Se distilează apa din amestecul menționat, la vid de 60...150 mmHg și 130°C, până când conținutul în apă este de 0,5...0,8%. Anhidrizarea s-a realizat în absența catalizatorului alcalin. După terminarea anhidrizării, se adaugă catalizatorul alcalin: 330 kg de glicerolat de potasiu (conținând 12% KOH). După efectuarea purjărilor cu azot și realizarea unei perne remanente de azot de 0,1...0,2 bari, s-au adăugat 9440 kg de propilenoxid (circa 80% din propilenoxidul

necesar), în aceleași condiții ca în exemplul 1. După o perfectare a reacției de circa 1 h, se recoltează o probă care se degazează în laborator la vid și se determină indicele de hidroxil intermediar. Se obține un indice de hidroxil de 510 mg KOH/g, mai mic decât cel așteptat, de 580 mg KOH/g. Luând în calcul acest indice de hidroxil determinat, s-a calculat că mai sunt de adăugat numai 270 kg de PO, pentru a obține indicele de hidroxil de 500 mg KOH/g, în total 9710 kg PO. Dacă s-ar fi adăugat cantitatea teoretică de circa 11800 kg de PO, s-ar fi obținut un indice de hidroxil mult depășit, de 430 mg KOH/g.

Exemplul 3. Se efectuează reacția absolut identic ca în exemplul 2, cu diferența că se efectuează distilarea apei din soluția de sorbită la o temperatură mai joasă de 100...105°C, până la obținerea aceleiași valori de 0,5...0,8% apă în produs, după distilarea apei. Se adaugă, drept catalizator, aceeași cantitate de 330 kg de glicerolat de potasiu, după care se alimentează, în aceleași condiții, 9440 kg de propilenoxid, mai puțin decât cantitatea teoretică necesară. Se obține un indice de hidroxil intermediar de 565 mg KOH/g. În funcție de acest rezultat, s-au mai adăugat 1785 kg de PO, obținându-se, în final, un polioli de indice de hidroxil dorit, de circa 500 mg KOH/g. Ca o observație este faptul că, prin conducerea distilării apei din soluția de sorbită la o temperatură mai joasă de 100...105°C (în loc de 130°C, ca în exemplul 1), cantitatea de PO, necesară pentru atingerea indicelui de hidroxil dorit, este mult mai aproape de cantitatea teoretică necesară. Conținutul remanent în apă, după faza de distilare, are și acesta un efect asupra indicelui de hidroxil, pe care îl mărește în funcție de conținutul remanent în apă. Este cunoscut faptul că apa cu un indice de hidroxil foarte mare, de 6234 mg KOH/g, conduce, prin reacție cu PO, la polieteri dioli. Determinarea intermediară a indicelui de hidroxil are avantajul că este rezultatul care controlează indicele de hidroxil real, ca o consecință a două efecte contrare: scăderea de indice de hidroxil (față de indicele de hidroxil teoretic), datorită reacțiilor de ciclizare ale sorbitei și creșterea de indice de hidroxil, datorită prezenței apei remanente, după faza de distilare. Cu rezultatul determinării intermediare de indice de hidroxil, se poate calcula, cu suficientă precizie, cantitatea de PO necesară pentru atingerea indicelui de hidroxil dorit.

În exemplele 4...5, se propune realizarea unui polieter pe bază de sorbită-glicerină, cu o funcționalitate de 4 grupe hidroxil/mol și un indice de hidroxil de 500±20 mg KOH/g.

Exemplul 4. Se încarcă, în reactorul de polimerizare, 2160 kg de soluție sorbită, 70% și 1380 kg de glicerină. Se efectuează distilarea apei la 130°C și vid de 60...150 mmHg, la fel ca în exemplul 1. După distilarea apei, se adaugă 220 kg de glicerolat de potasiu și după efectuarea purjarilor cu azot, se adaugă, la fel ca în exemplul 1, 6500 kg PO (aproximativ 80% din PO necesar). După o perfectare de circa 1 h, se determină indicele de hidroxil intermediar, de 550 mg KH/g, mai mic decât cel așteptat, de 596 mg KOH/g. În funcție de acest rezultat intermediar, s-au mai adăugat numai 962 kg de PO în loc de 1847 kg de PO. După purificare, se obține un polieter finit cu un indice de hidroxil de 498 Mg KOH/g, în domeniul cerut. Această determinare intermediară de indice de hidroxil a permis un foarte bun control al indicelui de hidroxil al polieterului finit. Dacă nu s-ar fi efectuat această determinare intermediară, polieterul final ar fi avut un indice de hidroxil de 460 mg KOH/g, mult sub valoarea dorită, de 500±20 mg KOH/g.

Exemplul 5. Se efectuează sinteza polioliului din sorbită, absolut identic ca în exemplul 4, cu diferența că distilarea apei din soluția de sorbită se efectuează la 100...105°C. O probă intermediară, după adiția a 6500 kg PO, reprezentând aproximativ 80% din PO necesar, conduce la o valoare de 575 mg KOH/g, mult mai aproape de valoarea teoretică de 598 mg KOH/g. Luând în calcul această valoare intermediară de indice de hidroxil, s-au mai adăugat 1560 kg PO, obținându-se, în final, după purificarea polieterului finit, un indice de hidroxil de 492 mg KOH/g, în domeniul solicitat de 500±20 mg KOH/g.

Exemplul 6. (Poliol de funcționalitate ridicată pe bază de sorbită-zaharoză)

În reactorul de polimerizare din oțel inoxidabil, se încarcă 2000 kg de soluție sorbită 70% și 2615 kg de zaharoză, ambii poliolii cu conținut de zaharuri reducătoare sub 0,5%. Se distilează apa la vid de 50...150 mmHg și temperaturi de 100...105°C până când conținutul în apă al amestecului de poliolii este sub 0,8%. La amestecul de poliolii anhidrizat, se adaugă 41 kg de KOH solid (neavând un al doilea poliol pentru a realiza un alcoolat, se preferă KOH solid) și se alimentează 7000 kg de propilenoxid la 110...120°C și presiuni de 3,5...4 bari. După o scurtă perfectare, se recoltează o probă și se determină indicele de hidroxil de 510 mg KOH/g. Se continuă alimentarea cu încă 4500 kg de propilenoxid, în aceleași condiții, urmată de perfectare, degazare și purificarea polieterului brut, prin procedee convenționale. Se obține un polieter poliol pe bază de sorbită-zaharoză de funcționalitate înaltă, $f = 7$ grupe hidroxil/mol, indice de hidroxil 365 mg KOH/g și viscozitate de 35000 mPa.s la 25°C.

Exemplele 1...6 nu sunt limitative. Bazat pe principiile menționate:

- adăugarea catalizatorului alcalin după distilarea apei sub formă de glicerolat de potasiu sau alcoolat de potasiu al polioliului utilizat în combinație cu sorbită;

- efectuarea distilării apei din soluția de sorbită la temperaturi mai joase de 100...105°C;

- efectuarea unei determinări intermediare de indice de hidroxil după aditia a 50...90% din propilenoxidul necesar și, în funcție de rezultat, recalcularea cantității necesare de propilenoxid:

se pot obține, cu un control riguros al indicelui de hidroxil, cele mai variate combinații posibile pentru sinteza polioliilor din sorbită precum:

- poliolii numai din sorbită;
- poliolii din sorbită-glicerină cu funcționalități 4-5 grupe OH/mol;
- poliolii din sorbită și propilenglicol, dipropilenglicol sau oligomeri dioli, rezultați la distilarea propilenglicolului, cu funcționalitate 4-5 grupe OH/mol. Etilenglicolul, dietilenglicolul și polietilenoxizii oligomerici de masă moleculară mică pot substitui propilenglicolii omologi;
- poliolii din sorbită-trietanolamină cu funcționalități 4-5 grupe OH/mol;
- poliolii din sorbită-zaharoză cu funcționalități ridicate de 6-7 grupe OH/mol;
- poliolii din sorbită cu oricare dintre polioliile menționați, copolimeri propilenoxid-etilenoxid cu 5...20% etilenoxid distribuit statistic sau bloc. Polioliile conținând etilenoxid au viscozități mai mici decât polioliile bazați exclusiv pe propilenoxid.

1. Procedeu de obținere a unor polieteri polioli pe bază de sorbită de funcționalitate 3
 4...6 grupe hidroxil/mol și indici de hidroxil final de 300...650 mg KOH/g, de preferință, de 400...550 mg KOH/g, **caracterizat prin aceea că** o soluție de sorbită de 70% concentrație, 5
 cu conținut de 0,05...0,5%, de preferință, de 0,05...0,2%, zaharuri reducătoare sau amestecuri cu alți polioli, se supune distilării în vid de 2...200 mmHg, de preferință, de 7
 50...150 mmHg și temperaturi de 90...110°C, de preferință, de 100...105°C, în absența catalizatorilor, până la atingerea unui conținut în apă de 0,2...1%, de preferință, de 9
 0,5...0,8%, urmată de aditie de catalizator alcalin sub formă de alcoolat de potasiu al polioliului utilizat în amestec cu sorbită, urmată de alcoxilarea amestecului rezultat cu 11
 alchilenoxizi la temperaturi de 100...130°C, de preferință, de 115...125°C și presiuni de 2...5 bari, de preferință, de 3,5...4 bari, urmată de perfectarea reacției timp de 1...4 h, de 13
 preferință, 1,5...2 h, la o temperatură de 115...125°C, urmată de degazarea masei de reacției la vid de 2...200 mmHg, de preferință, de 50...150 mmHg, urmată de purificarea 15
 polieterului brut alcalin, pentru îndepărtarea ionului de potasiu prin procedee uzuale precum tratare cu adsorbanti aleși dintre bentonite, silicat de magneziu, schimbători de ioni sau 17
 neutralizare cu acizi, cristalizarea sărurilor de potasiu formate și filtrarea acestora.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru un control 19
 riguros al indicelui de hidroxil al polieterului finit, după alimentarea a 50...90%, de preferință, 80...90%, din propilenoxidul necesar, se oprește alimentarea cu monomer și după o 21
 perfectare a reacției timp de 1...2 h, se efectuează o determinare intermediară de indice de hidroxil, în funcție de care se recalculează cantitatea de propilenoxid necesară a mai fi 23
 adăugată până la obținerea indicelui de hidroxil dorit.
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** monomerul utilizat 25
 este din grupa alchilenoxizilor precum propilenoxid, etilenoxid, amestecuri de propilenoxid-etilenoxid, 1,2 butilenoxid sau amestecuri de 1,2 butilenoxid-propilenoxid, amestecuri de 1,2 27
 butilenoxid-etilenoxid, alil glicidil eter, fenilglicidileter.
4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** polioliul din amestec 29
 este ales dintre glicerină, trimetilolpropan, trietanolamină, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, zaharoză în concentrație de 0...70%, de prefe- 31
 rință, de 25...50%, procentele fiind exprimate în greutate.
5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, respectiv, cataliza- 33
 torul este alcoolatul de potasiu al polioliului utilizat în amestec cu sorbită, ales dintre glicerolat de potasiu, propilenglicoolat de potasiu, dipropilenglicoolat de potasiu, etilenglicoolat de 35
 potasiu, dietilenglicoolat de potasiu, alcoolatul de potasiu al trietanolaminei sau hidroxid de potasiu solid, care se adaugă amestecului de polioli numai după distilarea în vid a apei. 37

