



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00597**

(22) Data de depozit: **23.06.2011**

(41) Data publicării cererii:  
**28.02.2013** BOPI nr. **2/2013**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• DULDNER MONICA MIRELA,  
CALEA MOȘILOR NR.262, BL.8, SC.B,  
ET.7, AP.53, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;

• IANCU STELA, STR. CLUJ NR. 81, BL. 9,  
SC. C, ET. 5, AP. 95, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• CĂPITANU STELA,  
STR. NICOLAE ONCESCU NR. 2B, BL. 101,  
SC. 1, ET. 5, AP. 30, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• IONESCU MIHAIL, STR. IANI BUZOIANI  
NR. 11-13, AP. 5, ET. 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• APOSTOL STELUTA, STR. NOVACI  
NR. 10, BL. P60, SC. 4, AP. 92, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR POLIESTER-ETER  
POLIOLI AROMATICI DIN DEȘEURI DE POLI-  
ETILENTEREFATALAT (PET) ȘI POLIESTER-ETER POLIOLI  
AROMATICI ÎNCORPORÂND DEȘEURI DE  
POLIETILENTEREFATALAT ȘI MATERIALE REGENERABILE,  
OBȚINUȚI PRIN RESPECTIVUL PROCEDEU**

(57) Rezumat:

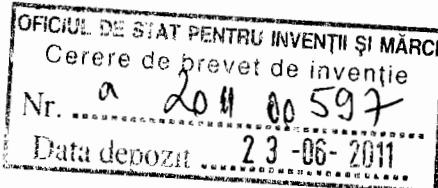
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor poliester-eter polioli aromatici, utilizăți pentru formarea de spume poliuretanice, din deșeuri de polietilenereftalat cu sau fără un material derivat din biomasă. Procedeul conform invenției constă din glicoliza deșeuriilor de polietilenereftalat provenite din butelii alimentare cu polioli sau polioxialchilenglicoli alifatici, în prezență de catalizatori de transesterificare, esterificarea parțială a anhidridelor ciclice ale unor acizi policarboxiliici aromatici cu produși obținuți în etapa anterioară, până la atingerea unui indice de aciditate corespunzător esterificării complete a unei grupări func-

ționale carboxil; alcoxilarea produșilor obținuți în etapa anterioară, astfel încât să se atingă indicele de hidroxil dorit, în prezență de catalizatori bazici amine terțiare, cu obținerea, în unele variante, a unor poliester-eter polioli aromatici încorporând 20...30% molar unități structurale provenind din PET și 20...30% molar unități structurale provenind din izosorbit, care pot înlocui până la 30% din componenta poliolică a formulărilor de spume poliuretanice rigide.

Revendicări: 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conjunite în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





## **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR POLIESTER-ETER POLIOLI AROMATICI DIN DESEURI DE POLIETILENTEREFTALAT (PET) SI POLIESTER-ETER POLIOLI AROMATICI INCORPORAND DESEURI DE POLIETILENTEREFTALAT SI MATERIALE REGENERABILE, OBTINUTI PRIN RESPECTIVUL PROCEDEU.**

### **DOMENIUL TEHNIC IN CARE POATE FI FOLOSITA INVENTIA**

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unor poliester- eter polioli aromatici, care constituie , in acelasi timp, un procedeu de reciclare chimica a deseurilor de polietilentereftalat si, in unele variante, de valorificare a unui diol provenit din biomasa, este destinat sa asigure poliester- eter poliolilor rezultati un continut ridicat de unitati structurale rigide aromatice si, in unele variante, alte unitati structurale rigide biciclice precum si alte proprietati proiectate, adevarate utilizarii acestora la formarea spumelor poliuretanice rigide cu proprietati de izolatori termici, rezistenta la temperatura ridicata, flamabilitate redusa, emisie de fum scazuta, rezistenta la agenti chimici si care pot fi utilizate in constructii (panouri sandwich, usi si ferestre), instalatii industriale si conducte, transporturi (izolatii termice, izolatii incaperi frigorifice), electrotehnica, electronica, bunuri de larg consum -aparate industriale si casnice (incalzitoare de apa, refrigeratoare, congelatoare, contoare care functioneaza la temperatura scazuta).

### **STADIUL ANTERIOR AL TEHNICII**

Conceptul de sustenabilitate, tot mai mult utilizat in ultimii ani, implica, in esenta, a interactiona in moduri care sa nu afecteze in sens advers sistemele vii sau resursele naturale, in principal prin: eliminarea deseurilor, inlaturarea emisiilor toxice si utilizarea materiilor prime derivate din resurse regenerabile pentru inlocuirea celor provenind din combustibili fosili.

Aplicarea pe scara larga, in special pentru fabricarea de butelii pentru lichide alimentare, a polietilentereftalatului (PET) precum si faptul ca acesta nu este un polimer biodegradabil conduc la acumularea unor cantitati enorme de deseuri si, in consecinta, induc un foarte mare interes pentru reciclarea acestui material. Sunt cunoscute numeroase metode de reciclare a PET. Printre acestea, reciclarea chimica este intens investigata in ultimii ani, datorita faptului ca este in cea mai mare masura in concordanta cu principiile sustenabilitii. Obtinerea poliester-poliolilor prin glicoliza PET in prezența unor glicoli este cunoscuta in domeniu. Dezavantajul major al acestor polioli, raportat la utilizarea lor pentru formarea de spume poliuretanice, este acela ca precipita

solide la depozitarea la temperatura ambianta si prezinta, in plus, o mare heterogenitate a dispersiei maselor moleculare, continand un procent mare de glicoli liberi cu masa moleculara mica, ceea ce conduce la formarea de retele tridimensionale neregulate. Unele procedee inlatura aceste neajunsuri prin: esterificarea produsilor rezultati in urma reactiilor de glicoliza cu acizi dicarboxilici alifatici sau aromatici sau derivati ai acestora - de exemplu U.S. Pat. 4539341 (HALLMARK) - si, in plus, distilarea glicolilor liberi la sfarsitul reactiilor de glicoliza – esterificare, la temperatura joasa si vid inaintat pentru a evita reformarea acestora prin restabilirea echilibrului chimic - U. S. Pat. 6,573,304 (DURAND , et al.). Aceste procedee prezinta insa dezavantajul ca implica existenta etapei de esterificare totala a gruparilor carboxilice ale respectivilor acizi sau derivati cu produsii reactiilor de glicoliza, reactie care necesita temperaturi ridicate ( $240^{\circ}\text{C}$ ), timp destul de indelungat (aprox. 6 ore) si conduce la formarea de produsi secundari: metanol sau apa, a carei indepartare completa din mediul de reactie este dificila. Produsii secundari rezultati pun, deosemenea, probleme de separare si recuperare. Alte patente, de exemplu U.S. Pat. 4,701,477 (ALTENBERG) propun modificarea produsilor de glicoliza prin etoxi-propoxilare. Aceste procedee implica insa o etapa de purificare a poliolilor, pentru indepartarea catalizatorului puternic bazic utilizat, de preferinta hidroxidul de potasiu sau acetatul de sodiu si conduce la scindarea poliesterului pana la bis(hidroxialchil) tereftalat.

Obtinerea de poliester-eter poliooli pentru spume poliuretanice rigide prin monoesterificarea sau esterificarea parciala a anhidridelor aromatici cu alchilenglicoli sau poliooli, urmata de alcoxilare, sunt citate de Pat. RO 92366 (IONESCU et. al), U.S. Pat. 6,569,352 (HILLSHAFER , et al).

Aceste procedee nu utilizeaza insa ca materie prima deseuri de PET.

In contextul interactiunii prietenoase cu mediul inconjurator, exista, pe de alta parte, un mare interes in fabricarea de materiale bazate pe produse biologice, ca o alternativa la utilizarea materiilor prime petrochimice. Diolul 1,4:3,6-dianhidrosorbitol, cunoscut sub denumirea de izosorbit, se obtine din polizaharide deriveate din cereale. Prin hidroliza amidonului se obtine glucoza care, prin hidrogenare, conduce la sorbitol si, in continuare, prin deshidratare in cataliza acida., conduce la izosorbit. Izosorbitul are proprietati foarte avantajoase pentru utilizarea sa drept comonomer, proprietati constand in principal in lipsa de toxicitate, chiralitatea si rigiditatea moleculei, care pot imprima proprietati speciale polimerilor in care acesta este incorporat.

Copoliesteri continand unitatati structurale derivand de la izosorbit si acizi dicarboxilici aromatici prezinta proprietati termice speciale (temperaturi ridicate de tranzitie sticloasa, termostabilitate),

datorita asocierii acestor doi monomeri cu structura rigida. Copoliesteri ai acidului tereftalic cu etilenglicol si izosorbit si, optional, alti dioli si acizi dicarboxilici aromatici au fost obtinuti prin policondensarea in topitura, in prezenta de catalizatori, a acizilor aromatici, sau derivatilor acestora, cu diolii monomeri si izosorbit, procedee descrise, de exemplu, in U.S.Pat. 6,737,481 (KURIAN et al.), WO/2006/032022 (CHARBONNEAU). Acestea realizeaza incorporarea izosorbitului in copoliester in proportie de 50 % -70 % si nu utilizeaza ca materie prima polietilenterestalatul.

Este cunoscut deasemenea un procedeu de obtinere a unor copoliesteri continand izosorbit, unitati tereftaloil si etilenglicol, raportat in patentul U.S. 6,818,730 (BRANDENBURG , et al.), preparati prin transesterificarea in topitura a unui polimer care nu contine izosorbit (exemplificat pentru polietilenterestalat) cu un polimer care contine izosorbit. Acest procedeu insa necesita prepararea prealabila a copoliesterului cu izosorbit si conduce la obtinerea unui polimer cu masa moleculara mare, destinat prelucrarii prin extrudere sau injectie.

Una din principalele aplicatii ale poliolilor in obtinerea polimerilor este sinteza poliuretanilor, unde reactivitatea mare a izocianatilor poate compensa reactivitatea mai slaba a 1,4:3,6-dianhidrohexitolilor, care poate constitui chiar un avantaj pentru utilizarea acestora ca extenderi de lant pentru variate tipuri de prepolimeri, asa cum este propus in DE Pat. 3,111,093 (MEYBORG et al.), U.S. Pat. 443563 (DIRLIKOV si SCHNEIDER). Aceste procedee se refera insa numai la utilizarea izosorbitului ca atare la obtinerea materialelor poliuretanice. Derivati ai 1,4:3,6-dianhidrohexitolilor sunt prezentati in literatura ca fiind utilizati drept monomeri in sinteza poliuretanilor. Astfel: U. S. Pat. 6,608,167 (HAYES, et al.) descrie utilizarea bis(2-hidroxietil)izosorbitului, obtinut prin modificarea chimica a izosorbitului cu etienoxid sau etilencarbonat; U.S. Pat. Appl. 20100280218 (WAGENER et al.) citeaza utilizarea unor intermediari reactivi, obtinuti din reactia izosorbitului cu un acrilat, acid sau amina; U.S. Pat. Appl. 20100029799 (ATSUSHI) se refera la obtinerea unor polieter-polioli prin reactii de deshidratare -policondensare a glicerinei si altui alcool mono sau dihidric, exemplificat ca izosorbit.

Intermediarii cu continut de izosorbit descrisi in procedeele citate mai sus nu sunt preparati utilizand ca materie prima deseuri de polietilenterestalat.

## EXPUNEREA INVENTIEI

### **Problemele tehnice pe care le rezolva inventia**

Problemele pe care le rezolva inventia constau in: realizarea unui procedeu de obtinere a unor poliester-eter polioli aromatici care utilizeaza ca materii prime deseuri de polietilenterestalat (constituind in acelasi timp si un procedeu de reciclare a acestora) si, in unele variante, un material provenit din biomasa, economic din punct de vedere al consumului de energie, care nu produce deseuri sau produsi secundari si care asigura, simultan, poliester-eter poliolilor rezultati caracteristicile proiectate, necesare pentru a fi adevarati formarii de spume poliuretanice rigide.

Pentru prepararea poliester-eter poliolilor aromatici incorporand deseuri de polietilenterestalat si materiale regenerabile obtinuti prin unele din variantele acestui procedeu, s-a avut in vedere, in plus, realizarea unor structuri chimice care sa contina asocieri de unitati structurale rigide, si anume unitati rigide de acizi di sau policarboxilici aromatici esterificate cu unitati rigide de izosorbit, care induc imbunatatirea unor proprietati fizico-mecanice si termice ale spumelor poliuretanice rigide.

### **Solutiile de rezolvare a problemelor**

Procedeul de obtinere a unor poliester-eter polioli aromatici conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin succesiunea specifica a operatiilor in care acesta consta: (1) glicoliza deseuriilor de polietilenterestalat provenind din butelii alimentare cu polioli sau polioxialchilenglicoli alifatici, la un raport molar polioli: PET cuprins intre 1,1-2 : 1, in prezenta de tetraizopropil sau tetrabutil titanat catalizatori, utilizati in proportie de 0,05- 0,5 % molar fata de PET, la temperaturi de 190-220°C si presiune atmosferica, timp de 3-6 ore, asigura incorporarea deseuriilor de polietilenterestalat in compozitia chimica a produsilor finali, gradul de scindare a deseuriilor de PET necesar pentru obtinerea compozitiei finale si, implicit, proprietatilor urmarite ale poliester-eter poliolilor, si, in varianta in care poliolul utilizat pentru glicoliza este 1,4:3,6-dianhidrosorbitol, asigura obtinerea unor structuri chimice care sa contina asocieri de unitati structurale rigide, si anume unitati rigide de acizi di sau policarboxilici aromatici esterificate cu unitati rigide de izosorbit; (2) esterificarea parciala a anhidridelor ciclice ale unor acizi policarboxilici aromatici cu produsii obtinuti in etapa (1), la un raport molar anhidrida : PET cuprins intre 0-2,8 : 1, la temperaturi 120-140°C si presiune atmosferica, pana la atingerea unui indice de aciditate corespunzator esterificarii complete a unei grupari funktionale carboxil (aditie cu deschiderea ciclului anhidridei), asigura incorpoarea unitatilor structurale ale

respectivilor acizi in structura poliester-eter poliolilor, diminuarea cantitatii de glicoli liberi rezultati in urma reactiilor de glicoliza precum si crearea de noi legaturi esterice intre unitatile structurale aromaticce rigide ale acestor acizi si izosorbit,in variantele in care acest glicol este utilizat ca materie prima, eliminarea produsilor secundari si chiar anhidrizarea masei de reacție prin aceea ca nu conduce la obtinerea de apa ca produs secundar ei, dimpotriva, consuma eventualele urme de apa prezente, are loc in timp scurt si cu consum minim de energie termica, reactiile fiind usor exoterme; (3) alcoxilarea produsilor obtinuti in etapa (2), la raport molar alchilenoxyd : PET cuprins intre 1– 10 : 1, in prezenta de catalizatori bazici (amine tertiare), utilizati in proportie de 0,5-1 % gravimetric fata de amestecul de esteri, la temperatura de 110-120 °C si presiune 2-5 atm., care are ca rezultat esterificarea quasitotala a gruparilor carboxil libere ale acizilor aromatici, asigurand atingerea unui indice de aciditate final foarte scazut precum si realizarea structurii de poliester-eter a poliolilor, care conduce la obtinerea indicelui de hidroxil proiectat si reducerea viscozitatii si asigura compatibilitatea poliester-eter poliolilor cu poliester-polioli utilizati in mod uzual la obtinerea spumelor poliuretanice rigide, in conditiile in care procesul are loc la temperatura relativ joasa si cu consum minim de energie termica (reactiile sunt usor exoterme) si nu conduce la formarea de produsi secundari care sa necesite indepartarea din mediul de reacție; aceasta succesiune de reactii asigura, in plus incorporarea in totalitate a materiilor prime in produsele finale, compozitia produsilor de reacție fiind adecvata pentru reactia cu diizocianati cu formarea de spume poliuretanice rigide.

Poliester-eter poliolii conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca sunt constituiti din: 25-100 % molar fata de total componenta acida unitati structurale tereftalice provenite din deseuri de polietilentereftalat; 0-75 % molar fata de total componenta acida unitati structurale de alti acizi dicarboxilici sau policarboxilici aromatici; 8-15 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale de etilenglicol provenite din deseuri de polietilentereftalat; 68-80 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale de dioli sau poli oxialchilenglicoli alifatici liniari sau ramificati si 10-18 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale rigide de 1,4:3,6-dianhidrosorbitol (izosorbit), material provenit din biomasa, minim 60 % molar din unitatile structurale de izosorbit avand cel putin o grupare hidroxil esterificata cu acizi di sau policarboxilici aromatici si formand astfel asocieri de unitati structurale rigide, in conditiile in care prezinta caracteristicile adecate formarii de spume poliuretanice rigide, si anume: masa moleculara medie sub 1000 g / mol, indici de hidroxil cuprinsi intre 120-220 mg

KOH / g, indici de aciditate < 0,2 mg KOH / g, continut de apa < 0,5 % si continut de glicoli liberi cu masa moleculara mica < 10 % gravimetric, sunt compatibili cu poliester-polioli utilizati in mod uzual la obtinerea spumelor poliuretanice rigide, formand cu acestia amestecuri omogene si stabile timp indelungat si pot fi utilizati in compozitia formularilor pentru spume poliuretanice rigide in proportie de pana la 30 % din componenta poliolica, conducand, in acelasi timp, la imbunatatirea unor proprietati fizico-mecanice si termice ale acestora.

### **Avantajele inventiei in raport cu stadiul tehnicii.**

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje:

- reducerea consumului de materii prime derivand din prelucrarea petrolului, prin utilizarea unei cantitati semnificative (20-30 % gravimetric din compozitia finala a poliester-eter poliolilor) de deseu polimeric care se acumuleaza in cantitati foarte mari si nu este biodegradabil precum si, in unele variante, a unei materii prime derivand din biomasa ( 15 -30 % gravimetric din compozitia finala a poliester-eter poliolilor);
- cresterea randamentului procesului de sinteza a poliester-eter poliolilor prin incorporarea in compozitia chimica a acestora a intregii cantitati de materii prime introduse in reactii;
- evitarea obtinerii de produse secundare si deseuri, care pun probleme de separare, recuperare sau distrugere;
- reducerea consumurilor energetice, prin inlocuirea unor operatii energofage cu operatii care au loc la temperaturi mult mai scazute si care consuma cantitati mai mici de energie termica si prin aceea ca rezida in reactii chimice usor exoterme;
- diversificarea productiei de poliester-eter polioi intermediari pentru spume poliuretanice, prin realizarea unui produs care contine in compozitia sa un deseu polimeric reciclat si un material derivat din biomasa si, in acelasi timp, conduce la imbunatatirea unor proprietati fizico-mecanice si termice ale spumelor poliuretanice rigide.

### **PREZENTAREA DETALIATA A INVENTIEI**

**Procedul de sinteza** a unor poliester-eter polioi din deseuri de polietilentereftalat descris de prezenta inventie este un procedeu de glicoliza –esterificare- propoxilare in topitura.

Pentru caracterizarea fizico-chimica si structurala a copoliesterilor au fost utilizate urmatoarele metode:

Indicele de aciditate ( $I_A$ ) al poliester-polieter poliolilor s-a determinat conform ASTMD-4662 -98

Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea aciditatii si alealinitatii poliolilor

Indicele de hidroxil ( $I_{OH}$ ) al poliester-polieter poliolilor s-a determinat conform ASTM-D4274-05

- Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea Indicelui de hidroxil al poliolilor

Pentru calculul greutatii moleculare medii numerice s-a utilizat metoda grupelor terminale., utilizand valorile grupelor acide si hidroxilice determinate dupa metodele mentionate mai sus, fara a se lua in considerare aportul glicolilor liberi.

Continutul de apa (%) s-a determinat prin metoda Karl – Fischer, conform ASTM-D4672-05--

Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea continutului de apa al poliolilor --

Continutul de glicoli liberi (%) s-a determinat prin cromatografia de gaze a probelor de poliester-eter polioi prelucrati prin acetylare, pe un gaz cromatograf Carlo Erba model 2450, cu coloana cromatografica capilara din cuart, umpluta cu faza stationara metilfenilsilicon (5% fenil).

Viscozitatea poliolilor s-a determinat conform ASTM-D4878-03- Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea viscozitatii poliolilor

Spectrele  $^1H$ -RMN si ale probelor prelucrate prin acetylare si fractionare prin cromatografie pe coloana au fost inregistrate pe un spectrofotometru Varian Gemini 300 cu magnet supraconductor.

### **Exemplul 1**

Intr-o autoclava de policondensare din otel inoxidabil, cu capacitatea de  $1000\text{ cm}^3$ , prevazuta cu manta cu difil incalzit cu rezistente electrice, cu regulator de temperatura, agitator ancora cu turatia  $60 \dots 70$  rotatii / min, racord la atmosfera inerta, inregistrator de temperatura, manometru, sistem de refrigerenti ascendent – descendent de reflux parcial, din V<sub>2</sub>A, legat la un vas de colectare a distilatului, s-au incarcat: 212 g (2 moli) dietilenglicol (DEG) –produs commercial si 0.096 g (0,1 ml) tetraizopropil titanat – produs comercial, catalizator. S-a pornit incalzirea in mantaua refrigerentului ascendent , pana la o temperatura de  $100 \dots 120^\circ\text{C}$  si, sub atmosfera inerta (azot), s-a incalzit masa de reactie la  $100^\circ\text{C}$ , cand s-au incarcat 192 g (1 mol) polietilenterefthalat (PET) desecu provenit din butelii postconsum taiate, granulatie ~ 5/5 mm, cu urmatoarele

caracteristici fizico-chimice principale: masa moleculara ~ 40.000, Interval de topire 254-260°C, I<sub>OH</sub>, 2,5 – 3 mg KOH / g, umiditate < 0,2 %,

Sub atmosfera inerta (N<sub>2</sub>), s-a ridicat temperatura si s-a mentinut timp de 3h la 190- 220°C, la reflux total. Dupa coborarea temperaturii la 140 °C s-au introdus 148 g (1 mol) anhidrida ftalica (AF) – produs comercial. S-a mentinut o temperatura de 120-140 °C, timp de 1,5 h., pana la atingerea unui indice de aciditate al masei de reactie de 103 mg KOH / g.

Intr-un reactor de policondensare din otel inoxidabil cu capacitatea de 1300 cm<sup>3</sup>, presiunea maxima de lucru de 10 atm, prevazut cu mantale de incalzire cu ulei termostatat, serpentina de racire cu apa, montata in interiorul mantalei, agitator tip turbina cu 6 paleti cu o turatie de 280-540 rot/min, stut racordare azot, stut egalizare presiune, refrigerent descendent, inregistrare temperatura, manometru, vase de alimentare cu propilennoxid si respectiv etilenoxid, cu capacitatea de 1000, respectiv 500 cm<sup>3</sup>, dotate cu racorduri pentru manometru, stut admisie azot si sticle de nivel. s-au incarcat 300 g din esterul obtinut anterior si 2,1 g N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA) catalizator. Sub atmosfera inerta (N<sub>2</sub>) s-a ridicat temperatura la 110 - 120°C si s-au introdus aprox. 150 ml propilenoxid (PO) – produs comercial in portii, mentinandu-se o presiune de lucru de 2-3 atm., timp de aprox 3 h., urmata de perfectarea reactiei timp de aprox. 3 h. si degazare timp de aprox. 1 h la 0,2 atm., pentru indepartarea propilenoxidului nereactionat.

Produsul final nu a necesitat purificare.

S-au obtinut aprox. 365 g. poliester-eter poliol final P1 de culoare galben brun deschis.

Dupa evacuare, poliolul a fost filtrat pe o sita metalica de 0,75 m/m.

### **Exemplul 2**

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 1, cu deosebirea ca reactia de glicoliza a fost condusa in absenta catalizatorului, cu o cantitate de 190,8 g (1,8 moli) DEG, indicele de aciditate al masei de reactie la sfarsitul reactiei de monoesterificare a fost de 109 mg KOH / g. iar la reactia de propoxilare s-a folosit la o cantitate de 0,6 g 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octan (DABCO), catalizator.

S-au obtinut aprox. 390 g. poliester-eter poliol final P 3 de culoare galben brun deschis.

### **Exemplul 3**

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 1, cu deosebirea la ca reactia de glicoliza s-a utilizat un amestec de 106 g (1mol) DEG si 134 g (1mol) dipropilengliol (DPG), indicele de aciditate al

masei de reactie la sfarsitul reactiei de monoesterificare a fost de 104 mg KOH / g. iar la reactia de propoxilare s-a folosit la o cantitate de 1,5 g catalizator.

S-au obtinut aprox. 355 g. poliester-eter poliol final P 4 de culoare galben brun deschis.

#### **Exemplul 4**

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 1, cu deosebirea la ca reactia de glicoliza s-au utilizat 204,4 g (1,4 moli) 1,4;3,6-dianhidrosorbitol (izosorbit –IS), reactia de glicoliza a durat 6 h, cantitatea de catalizator a fost de 1,34 g (1,4 ml), cantitatea de anhidrida ftalica utilizata in reactia de monoesterificare a fost de 414,4 g (2,8 moli) , indicele de aciditate al masei de reactie la sfarsitul esterificarii 203 mg KOH / g, iar la reactia de propoxilare s-au folosit la o cantitate de 1,5 g catalizator si 240 ml propilenoxid. S-au obtinut aprox. 420 g. poliester-eter poliol final P 5 de culoare brun deschis.

#### **Exemplul 5**

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 4, cu deosebirea ca la reactia de monoesterificare cantitatea de anhidrida ftalica a fost de 148 g (1 mol ), iar indicele de aciditate al masei de reactie la sfarsitul esterificarii a fost de 108 mg KOH / g. S-au obtinut aprox. 490 g. poliester-eter poliol final P 6 de culoare brun deschis.

#### **Exemplul 6**

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 4, cu deosebirea ca nu a fost adaugata anhidrida ftalica iar la reactia de propoxilare s-au utilizat 3 g catalizator si 320 ml propilenoxid, la o presiune de lucru de 3-5 atm. S-au obtinut aprox. 545 g. poliester-eter poliol final P 7 de culoare brun deschis.

#### **Exemplu comparativ**

Intr-o autoclava de policondensare din V<sub>2</sub>A, cu capacitatea de 1000 cm<sup>3</sup>, prevazuta cu manta cu difil incalzit cu rezistente electrice, cu regulator de temperatura, agitator ancora cu turatia 60 – 70 rotatii / min, racord la atmosfera inerta, inregistrator de temperatura, manometru, sistem de refrigerenti ascendent – descendent de reflux partial (cu posibilitatea incalzirii refrigerentului ascendent cu ajutorul unui termostat cu etilenglicol), din V<sub>2</sub>A, legat la un vas de colectare a distilatului, s-au incarcat: 121,9 g (1,15 moli) dietilenglicol (DEG) –produs comercial, 288,1g (2,15 moli) dipropilenglicol (DPG)- produs comercial si 0,192 g (0,2 ml) tetraizopropil titanat – produs comercial, catalizator.

S-a pornit incalzirea in mantaua refrigerentului ascendent de distilare, pana la o temperatura de 100 - 120 °C si, sub atmosfera inerta (azot), s-a incalzit masa de reactie la 100 °C, cand s-au incarcat 192 g (1 mol) polietilenereftalat (PET) deseu provenit din butelii postconsum taiate, granulatie ~ 5/5 mm, cu urmatoarele caracteristici fizico-chimice principale: masa moleculara ~ 40.000, Interval de topire 254-260°C,  $I_{OH}$ , 2,5 – 3 mg KOH /g, umiditate < 0,2 %, si 148 g (1 mol ) anhidrida ftalica produs comercial.

S-a ridicat treptat temperatura in interval de aprox. 6 ore la 240 °C, timp in care, incepand cu temperatura de 190 °C, au distilat aprox 31 ml (aprox. 32,5 g) amestec apa rezultata din reactie si glicoli antrenati.

S-a mentinut in continuare masa de reactie la temperatura de 240 °C timp de aprox. 2 ore, pana la atingerea Indicelui de aciditate < 1,2 mg KOH / g). S-au obtinut aproximativ 700 g poliester poliol PE galben brun.

Compozitia chimica conform raportului reactantilor si caracteristicile fizico-chimice ale poliester-eter poliolilor sunt prezentate in Tabelul nr. 1.

**Tabelul nr. 1**

Cod poliol	Compozitia poliester-eter poliolilor Unitati structurale provenind de la:							Caracteristici fizico-chimice ale poliester-eter poliolei poliolilor							
	Acizi dicarboxilici aromatice moli/1mol PET		Dioli, moli/1mol PET					$I_A$ mg KOH H/g	$I_{OH}$ mg KOH /g	$M_n$ calc.	$\eta$ , cP			Apa %	Cont. glicoli liberi, %
	AT	AF	EG*	DEG	DPG	IS	PG**				25°C	50°C	70°C		
P 1	1	1	1	2	0	0	2,8	0,1	315	356	2030	265	77	0,23	9,8
P 2	1	1	1	2	0	0	2,6	0,18	320	350	1099	265	76	0	8,9
P 3	1	1	1	1,8	0	0	3,2	0,2	282	398	10272	-	-	-	-
P 4	1	1	1	1	1	0	2,3	0,2	316	355	3089	341	103	0,38	10,0
P 5	1	2,8	1	0	0	1,4	7,3	0,2	127	883	solid	-	12500 <sup>†</sup>	-	-
P 6	1	1	1	0	0	1,4	6,5	0,2	170	660	-	36202	3436	-	-
P 7	1	-	1	0	0	1,4	5,9	0	213	527	69000	802	232	-	-
PE	1	1	1	1,15	2,15	-	-	1,2	341	328	3094	-	-	0,42	18,3

\* EG etilenglicol provenit din PET

\*\*PG 1,2 propilenglicol provenind din PO, determinat din calcul, considerand indicele de hidroxil al poliester-eter poliolului final

† determinata la 75°C

Rezultatele obtinute in urma caracterizarii poliester- eter poliolilor prin RMN au permis estimarea continutului de glicoli liberi, raportul molar al fractiilor oligomerice cu mase diferite precum si repartitia unitatilor structurale in diferite fractii si modul in care acestea sunt legate intre ele. Aceste rezultate se coreleaza cu rapoartele molare ale reactantilor si rezultatele analizelor fizico-chimice.

### **Testarea poliester-eter poliolilor in procesul de obtinere a spumelor poliuretanice rigide.**

Evaluarea in procesul de spumare s-a efectuat conform test pahar, in formula de obtinere a spumelor poliuretanice rigide ignifugate pentru panouri sandwich – procedeu discontinuu, prin procedeul de crestere la liber, si a urmarit:

- reactivitatea amestecului de reactie
- proprietatile fizico-mecanice ale spumelor obtinute
- comportarea la ardere

### **Exemplul 7**

Poliester-eter poliolii obtinuti conform exemplelor 1, 2 .4 si PE au fost testati in urmatoarea formula:

Petol PZ 400-5GR –	50 parti g.
Poliester-eter poliol test-	30 parti g.
Petol PM 500-3F -	20 parti g.
Tegostab 8461 –	1,5 parti g.
TCPP -	12 parti g.
N,N-dimetilciclohexilamina –	0,4 parti g.
N,N-dimetiletanolamina–	0,6 parti g.
Apa -	3 parti g.
HFC 365 m -	20 parti g.
Index MDI –	110

### **Exemplul 8**

Poliester-eter poliolii obtinuti conform exemplelor 6 si 7 au fost testati in urmatoarea formula:

Petol Pz 400-4G :	50 parti g.
Poliester-eter poliol test:	30 parti g.
Petol PM 500-3F:	20 parti g.
Glicerina:	2 parti g.

Tegostab 8461 : 1,7 parti g.  
 TCPP: 15 parti g.  
 N,N-dimetilciclohexilamina: 0,8 parti g.  
 APA: 3 parti g.  
 HFC 365 mfc: 20 parti g.  
 MDI index : 110

Caracteristicile fizico-mecanice si termice ale spumelor poliuretanice rigide obtinute sunt prezentate in Tabelul nr. 2

**Tabelul nr. 2**

<b>Caracteristici</b>	<b>Standard determinare</b>	<b>UM</b>	<b>Cod poliester-eter poliol</b>				
			<b>P 1</b>	<b>P 3</b>	<b>P 5</b>	<b>P 6</b>	<b>PE</b>
<b>Reactivitate:</b>							
-timp cremare		Sec	20	20	20	18	23
-timp de gel		Sec	84	83	80	88	79
-timp de crestere		Sec	120	110	98	105	110
-timp de lipiciozitate		Sec	165	200	150	180	172
<b>Proprietati spuma:</b>							
-densitate	ISO 845	Kg/m <sup>3</sup>	25,95	27,48	30,28	30,23	25,72
-rez. la compresie	ISO 844	KPa	181	188	200	202	140
-rez. la traciune		Kpa	177	197	245	210	155
-rez. la incovoiere	ISO 1209	Kpa	264	322	270	285	255
-stabilitate dim.la:	ISO 2796						
• 24 h/+80°C		%vol	-1,2	-0,7	0,7	0,6	-1,3
• 24h/-29°C		%vol	-0,6	-0,3	-0,34	-1	-0,9
-comportarea la ardere:							
• lungime arsa		mm	30	24,8	24	25	34,2
• timp de ardere		sec	47	52	25	24	54,2

### REVENDICARI

1. Un procedeu de obtinere a unor poliester-eter polioli aromatici adevarati pentru formarea de spume poliuretanice rigide utilizand ca materie prima deseurile de polietilentereftalat, **caracterizat prin aceea ca** rezida in: (1) glicoliza deseurilor de polietilentereftalat provenind din butelii alimentare cu polioli sau polioxialchilenglicoli alifatici, la un raport molar polioli: PET cuprins intre 1,1-2 : 1, in functie de gradul de scindare a polietilentereftalatului urmarit, in prezena de catalizatori de transesterificare in proportie de 0,05- 0,5 % molar fata de PET, la temperaturi de 190-220°C si presiune atmosferica, timp de 3-6 ore; (2) esterificarea parciala a anhidridelor ciclice ale unor acizi policarboxilici aromatici cu produsii obtinuti in etapa (1), la un raport molar anhidrida : PET cuprins intre 0-2,8 : 1, la temperaturi 120-140°C si presiune atmosferica, pana la atingerea unui indice de aciditate corespunzator esterificarii complete a unei grupari functionale carboxil (aditie cu deschiderea ciclului anhidridei); (3) alcoxilarea produsilor obtinuti in etapa (2), la raport molar alkilenoxid : PET cuprins intre 1- 10 : 1, astfel incat sa se atinga indicele de hidroxil urmarit, in prezena de catalizatori bazici (amine tertiare), utilizati in proportie de 0,5-1 % gravimetric fata de amestecul de esteri, la temperatura de 110-120°C si presiune 3-5 barr, timp de 3-5 ore.
2. Un procedeu de obtinere a unor poliester-eter polioli aromatici conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** respectivii polioli sau polioxialchilenglicoli utilizati pentru glicoliza deseurilor de polietilentereftalat pot fi etilenglicol, 1,2-propilenglicol, glicerina, dietilenglicol, dipropilenglicol sau amestecuri ale acestora, catalizatorii de transesterificare pot fi, de preferinta, tetraizopropil sau tetrabutil titanat sau amestecuri ale acestora in proportie de 0,05- 0,08 % molar fata de PET, timpul de glicoliza este de 3-4 ore, respectivele anhidride de acizi policarboxilici aromarici utilizate pentru monoesterificarea produsilor de glicoliza pot fi anhidrida stalica, anhidrida trimelitica sau amestecuri ale acestora la un raport molar anhidrida : PET cuprins intre 0,01-4 : 1, alkilenoxizii utilizati pentru alcoxilarea produsilor rezultati in urma reactiei de esterificare pot fi etilenoxid, propilenoxid sau amestecuri ale acestora la raport molar alkilenoxid : PET cuprins intre 1- 6 : 1, astfel incat sa se atinga indicele de hidroxil urmarit, in prezena de catalizatori bazici (amine tertiare), care pot fi dimetilciclohexil-amina sau 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octan (DABCO), utilizati in proportie de 0,5 % gravimetric fata de amestecul de esteri.

3. Un procedeu de obtinere a unor poliester-eter polioli aromatici conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** poliolul utilizat pentru glicoliza deseurilor de polietilentereftalat este 1,4:3,6-dianhidrosorbitol (isosorbit), catalizatorii de transesterificare pot fi, de preferinta, tetraizopropil sau tetrabutil titanat sau amestecuri ale acestora in proportie de 0,5 % molar fata de PET, timpul de glicoliza este de 6 ore, respectivele anhidride de acizi policarboxilici aromatici utilizate pentru monoesterificarea produsilor de glicoliza pot fi anhidrida ftalica, anhidrida trimelitica sau amestecuri ale acestora la un raport molar anhidrida : PET cuprins intre 0 -2,8 : 1, alkilenoxizii utilizati pentru alcoxilarea produsilor rezultati in urma reactiei de esterificare pot fi etienoxid, propilenoxid sau amestecuri ale acestora la raport molar alkilenoxid : PET cuprins intre 4- 10 : 1, astfel incat sa se atinga indicile de hidroxil urmarit, in prezenta de catalizatori bazici (amine tertiare), care pot fi dimetilciclohexil-amina sau 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octan (DABCO), utilizati in proportie de 0,5-1 % gravimetric fata de amestecul de esteri
4. Un procedeu de obtinere a unor poliester-eter polioli aromatici conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** produsii obtinuti prin respectivul procedeu prezinta indici de hidroxil cuprinsi intre 120-320 mg KOH / g, indici de aciditate < 0,2 mg KOH / g, continut de apa < 0,5 % si continut de glicoli liberi cu masa moleculara mica < 10 % gravimetric, in conditiile in care nici un produs secundar sau deseu nu rezulta din reactiile chimice, in nici una din etapele de sinteza.
5. Poliester-eter polioli aromatici obtinuti printr-un procedeu conform revendicarii 3, **caracterizati prin aceea ca** sunt constituiti din: 25-100 % molar fata de total componenta acida unitati structurale tereftalice; 0-75 % molar fata de total componenta acida unitati structurale de alti acizi dicarboxilici sau policarboxilici aromatici; 8-15 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale de etilenglicol; 68-80 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale de dioli sau poli oxialchilen-glicoli alifatici liniari sau ramificati si 10-18 % molar fata de total componenta diolica unitati structurale de 1,4:3,6-dianhidrosorbitol (isosorbit), minim 60 % molar din izosorbit avand cel putin o grupare hidroxil esterificata cu acizi di sau policarboxilici aromatici
6. Poliester-eter polioli aromatici conform revendicarii 5, **caracterizati prin aceea ca** prezinta o masa moleculara medie sub 1000 g / mol, indici de hidroxil cuprinsi intre 120-220 mg

KOH / g, indici de aciditate < 0,2 mg KOH / g, continut de apa < 0,5 % si continut de glicoli liberi cu masa moleculara mica < 10 % gravimetric.

7. Poliester- eter polioli aromatici conform revendicarii 6, **caracterizati prin aceea ca** sunt compatibili cu poliester-polioli utilizati in mod uzual la obtinerea spumelor poliuretanice rigide, formand cu acestia amestecuri omogene si stabile timp indelungat si pot fi utilizati in componetitia formularilor pentru spume poliuretanice rigide in proportie de pana la 30 % din componenta poliolica, conducand la imbunatatirea unor proprietati fizico-mecanice ale acestora.