



**C08J 11/24** (2006.01),  
**C08G 65/30** (2006.01),  
**C08G 18/42** (2006.01),  
**C08G 63/46** (2006.01),  
**B29B 17/00** (2006.01)

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **23/06/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2016** BOPI nr. **2/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**28/02/2013** BOPI nr. **2/2013**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **DULDNER MONICA-MIRELA,  
CALEA MOȘILOR NR.262, BL.8, SC.B,  
ET.7, AP.53, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **IANCU STELA, STR.CLUJ NR.81, BL.9,  
SC.C, ET.5, AP.95, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CĂPITANU STELA,  
STR.NICOLAE ONCESCU NR.2 B, BL.101,  
SC.1, ET.5, AP.30, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IONESCU MIHAIL, STR.IANI BUZOIANI  
NR.11-13, ET.2, AP.5, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **APOSTOL STELUȚA, STR.NOVACI  
NR.10, BL.P 60, SC.4, AP.92, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101270203 (A); US 4439549 (A);  
US 4465793 (A); RO 127401 B1; RO 92366**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR POLIESTER-ETER  
POLIOLI AROMATICI DIN DEȘEURI DE  
POLIETILENTEREFTALAT (PET) ȘI POLIESTER-ETER  
POLIOLI AROMATICI ÎNCORPORÂND DEȘEURI DE  
POLIETILENTEREFTALAT ȘI MATERIALE REGENERABILE,  
OBTINUȚI PRIN RESPECTIVUL PROCEDEU**



# RO 128141 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor poliester-eter polioli aromatici,  
care constituie, în același timp, un procedeu de reciclare chimică a deșeurilor de polietilentereftalat  
3 și, în unele variante, de valorificare a unui diol provenit din biomasă. Acesta este destinat să  
asigure poliester-eter polioliilor rezultați un conținut ridicat de unități structurale rigide aromatice  
5 și, în unele variante, alte unități structurale rigide biciclice, precum și alte proprietăți proiectate,  
adevrate utilizării acestora la formarea spumelor poliuretanică rigide cu proprietăți de izolatori  
7 termici, rezistență la temperatură ridicată, flamabilitate redusă, emisie de fum scăzută, rezistență  
la agenți chimici, și care pot fi utilizate în construcții (panouri sandwich, uși și ferestre), instalații  
9 industriale și conducte, transporturi (izolații termice, izolații încăperi frigorifice), electrotehnică,  
electronică, bunuri de larg consum - aparate industriale și casnice (încălzitoare de apă,  
11 refrigeratoare, congelatoare, contoare care funcționează la temperatură scăzută).

Conceptul de sustenabilitate, tot mai mult utilizat în ultimii ani, implică, în esență, a  
13 interacționa în moduri care să nu afecteze în sens advers sistemele vii sau resursele  
naturale, în principal prin: eliminarea deșeurilor, înlăturarea emisiilor toxice și utilizarea  
15 materiilor prime derivate din resurse regenerabile, pentru înlocuirea celor provenind din  
combustibili fosili.

17           Aplicarea pe scară largă, în special pentru fabricarea de butelii pentru lichide alimentare,  
a polietilentereftalatului (PET), precum și faptul că acesta nu este un polimer biodegradabil  
19 conduc la acumularea unor cantități enorme de deșeurii și, în consecință, induc un foarte mare  
interes pentru reciclarea acestui material. Sunt cunoscute numeroase metode de reciclare  
21 a PET. Printre acestea, reciclarea chimică este intens investigată în ultimii ani, datorită faptului  
că este în cea mai mare măsură în concordanță cu principiile sustenabilității. Obținerea  
23 poliester-polioliilor prin glicoliza PET în prezența unor glicoli este cunoscută în domeniu.  
Dezavantajul major al acestor polioli, raportat la utilizarea lor pentru formarea de spume  
25 poliuretanică, este acela că precipită solide la depozitarea la temperatura ambiantă și prezintă,  
în plus, o mare heterogenitate a dispersiei maselor moleculare, conținând un procent mare  
27 de glicoli liberi cu masa moleculară mică, ceea ce conduce la formarea de rețele  
tridimensionale neregulate. Unele procedee înlătură aceste neajunsuri prin: esterificarea  
29 produșilor rezultați în urma reacțiilor de glicoliză cu acizi dicarboxilici alifatici sau aromatici,  
sau derivați ai acestora - de exemplu, **US 4539341 (HALLMARK)** - și, în plus, distilarea  
31 glicoliilor liberi la sfârșitul reacțiilor de glicoliză - esterificare, la temperatură joasă și vid înaintat,  
pentru a evita reformarea acestora prin restabilirea echilibrului chimic **US 6573304 (DURÂND  
33 et al.)**. Aceste procedee prezintă însă dezavantajul că implică existența etapei de esterificare  
totală a grupărilor carboxilice ale respectivilor acizi sau derivați cu produșii reacțiilor de glicoliză,  
35 reacție care necesită temperaturi ridicate (240°C), timp destul de îndelungat (aproximativ 6 h)  
și conduce la formarea de produși secundari: metanol sau apă, a cărei îndepărtare completă  
37 din mediul de reacție este dificilă. Produșii secundari rezultați pun, de asemenea, probleme  
de separare și recuperare. Alte brevete, de exemplu, **US 4701477 (ALTENBERG)** propun  
39 modificarea produșilor de glicoliză prin etoxi-propoxilare. Aceste procedee implică însă o etapă  
de purificare a polioliilor, pentru îndepărtarea catalizatorului puternic bazic utilizat, de preferință,  
41 hidroxidul de potasiu sau acetatul de sodiu, și conduc la scindarea poliesterului până la  
bis(hidroxi)alchil) tereftalat.

43           Obținerea de poliester-eter polioli pentru spume poliuretanică rigide, prin  
monoesterificarea sau esterificarea parțială a anhididelor aromatice cu alchilenglicoli sau  
45 polioli, urmată de alcoxilare, sunt citate de **RO 92366 (IONESCU et. al)**, **US 6569352  
(HILLSHAFER, et al)**. Aceste procedee nu utilizează însă ca materie primă deșeurii de PET.

47           În contextul interacțiunii prietenoase cu mediul înconjurător, există, pe de altă parte,  
un mare interes în fabricarea de materiale bazate pe produse biologice, ca o alternativă la  
49 utilizarea materiilor prime petrochimice. Diolul 1.4:3,6-dianhidrosorbitol, cunoscut sub

# RO 128141 B1

denumirea de izosorbit, se obține din polizaharide derivate din cereale. Prin hidroliza amidonului se obține glucoza care, prin hidrogenare, conduce la sorbitol și, în continuare, prin deshidratare în cataliză acidă, conduce la izosorbit. Izosorbitul are proprietăți foarte avantajoase pentru utilizarea sa drept comonomer, proprietăți constând în principal în lipsa de toxicitate, chiralitatea și rigiditatea moleculei, care pot imprima proprietăți speciale polimerilor în care acesta este încorporat. Copoliesteri conținând unități structurale derivând de la izosorbit și acizi dicarboxilici aromatici prezintă proprietăți termice speciale (temperaturi ridicate de tranziție sticloasă, termostabilitate), datorită asocierii acestor doi monomeri cu structură rigidă. Copoliesteri ai acidului tereftalic cu etilenglicol și izosorbit și, opțional, alți dioli și acizi dicarboxilici aromatici au fost obținuți prin policondensarea în topitură, în prezență de catalizatori, a acizilor aromatici sau derivaților acestora, cu diolii monomeri și izosorbit, procedee descrise, de exemplu, în **US 6737481 (KURIAN et al.)**, **WO/2006/032022 (CHARBONNEAU)**. Acestea realizează încorporarea izosorbitului în copoliester în proporție de 50...70%, și nu utilizează ca materie primă polietilentereftalatul.

Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de obținere a unor copoliesteri conținând izosorbit, unități tereftaloil și etilenglicol, raportat în brevetul **US 6818730 (BRANDENBURG, et al.)**, preparați prin transesterificarea în topitură a unui polimer care nu conține izosorbit (exemplificat pentru polietilentereftalat) cu un polimer care conține izosorbit. Acest procedeu însă necesită prepararea prealabilă a copoliesterului cu izosorbit, și conduce la obținerea unui polimer cu masa moleculară mare, destinat prelucrării prin extindere sau injecție.

Una dintre principalele aplicații ale polioliilor în obținerea polimerilor este sinteza poliuretanelor, unde reactivitatea mare a izocianatilor poate compensa reactivitatea mai slabă a 1,4:3,6-dianhidrohexitolilor, care poate constitui chiar un avantaj pentru utilizarea acestora ca extindere de lanț pentru variate tipuri de prepolimeri, așa cum este propus în **DE 3111093 (MEYBORG et al.)**, **US 443563 (DIRLIKOV și SCHNEIDER)**. Aceste procedee se referă însă numai la utilizarea izosorbitului ca atare, la obținerea materialelor poliuretane. Derivați ai 14:3,6-dianhidrohexitolilor sunt prezentați în literatură ca fiind utilizați drept monomeri în sinteza poliuretanelor. Astfel: **US 6608167 (HAYES, et al.)** descrie utilizarea bis(2-hidroxietyl) izosorbitului, obținut prin modificarea chimică a izosorbitului cu etilenoxid sau etilencarbonat; **US 20100280218 (WAGENER et al.)** citează utilizarea unor intermediari reactivi, obținuți din reacția izosorbitului cu un acrilat, acid sau amină; **US 20100029799 (ATSUSHI)** se referă la obținerea unor polieter-polioli prin reacții de deshidratare policondensare a glicerinei și altui alcool mono sau dihidric, exemplificat ca izosorbit.

Intermediarii cu conținut de izosorbit descriși în procedeele citate mai sus nu sunt preparați utilizând ca materie primă deșeuri de polietilentereftalat.

Problemele pe care le rezolvă invenția constau în: realizarea unui procedeu de obținere a unor poliester-eter polioli aromatici, care utilizează, ca materii prime, deșeuri de polietilentereftalat (constituind, în același timp, și un procedeu de reciclare a acestora) și, în unele variante, un material provenit din biomasă, economic din punct de vedere al consumului de energie, care nu produce deșeuri sau produși secundari, și care asigură, simultan, poliester-eter polioliilor rezultați caracteristicile proiectate, necesare pentru a fi adecvați formării de spume poliuretane rigide.

Pentru prepararea poliester-eter polioliilor aromatici încorporând deșeuri de polietilentereftalat și materiale regenerabile, obținuți prin unele dintre variantele acestui procedeu, s-a avut în vedere, în plus, realizarea unor structuri chimice care să conțină asocieri de unități structurale rigide, și anume, unități rigide de acizi di- sau policarboxilici aromatici esterificate cu unități rigide de izosorbit, care induc îmbunătățirea unor proprietăți fizico-mecanice și termice ale spumelor poliuretane rigide.

# RO 128141 B1

1           Procedeul de obținere a unor poliester-eter polioli aromatici, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin succesiunea specifică a operațiilor în care acesta constă:

3           (1) glicoliza deșeurilor de polietilentereftalat provenind din butelii alimentare cu polioli sau polioxialchilenglicoli alifatici, la un raport molar polioli: PET de 1,1...2:1, în prezență de  
5 catalizatori tetraizopropil titanat sau tetrabutil titanat, utilizați în proporție de 0,05...0,5% molar față de PET, la o temperatură de 190...220°C și presiune atmosferică, un timp de 3...6 h,  
7 asigură încorporarea deșeurilor de polietilentereftalat în compoziția chimică a produșilor finali, gradul de scindare a deșeurilor de PET necesar pentru obținerea compoziției finale și, implicit,  
9 proprietăților urmărite ale poliester-eter polioliilor, și în varianta în care poliolul utilizat pentru glicoliză este 1,4:3,6-dianhidrosorbitol, asigură obținerea unor structuri chimice care să conțină  
11 asocieri de unități structurale rigide, și anume, unități rigide de acizi di- sau policarboxilici aromatici esterificate cu unități rigide de izosorbit;

13           (2) esterificarea parțială a anhidridelor ciclice ale unor acizi policarboxilici aromatici cu produșii obținuți în etapa (1), la un raport molar anhidridă:PET de până la 2,8:1, la o  
15 temperatură de 120...140°C și presiune atmosferică, până la atingerea unui indice de aciditate corespunzător esterificării complete a unei grupări funcționale carboxil (adiție cu deschiderea  
17 ciclului anhidridei), asigură încorporarea unităților structurale ale respectivilor acizi în structura poliester-eter polioliilor, diminuarea cantității de glicoli liberi rezultați în urma reacțiilor de  
19 glicoliză, precum și crearea de noi legături esterice între unitățile structurale aromatice rigide ale acestor acizi și izosorbit, în variantele în care acest glicol este utilizat ca materie primă,  
21 eliminarea produșilor secundari și chiar anhidrizarea masei de reacție prin aceea că nu conduce la obținerea de apă ca produs secundar, ci, dimpotrivă, consumă eventualele urme  
23 de apă prezente, are loc în timp scurt și cu consum minim de energie termică, reacțiile fiind ușor exoterme;

25           (3) alcoxilarea produșilor obținuți în etapa (2), la raport molar alchilenoxid: PET de 1...10:1, în prezență de catalizatori bazici (amine terțiare), utilizați în proporție de 0,5...1%  
27 gravimetric față de amestecul de esteri, la o temperatură de 110...120°C și presiune de 2...5 atm, ce are ca rezultat esterificarea cvasitotală a grupărilor carboxil libere ale acizilor  
29 aromatici, asigurând atingerea unui indice de aciditate final foarte scăzut, precum și realizarea structurii de poliester-eter a polioliilor, care conduce la obținerea indicelui de  
31 hidroxil proiectat și reducerea viscozității, și asigură compatibilitatea poliester-eter polioliilor cu polieter-polioli utilizați în mod uzual la obținerea spumelor poliuretanic  
33 în care procesul are loc la temperatură relativ joasă și cu consum minim de energie termică (reacțiile sunt ușor exoterme), și nu conduce la formarea de produși secundari care să  
35 necesite îndepărtarea din mediul de reacție; această succesiune de reacții asigură, în plus, încorporarea în totalitate a materiilor prime în produsele finale, compoziția produșilor de  
37 reacție fiind adecvată pentru reacția cu diizocianați cu formarea de spume poliuretanic  
39 rigide.

39           Poliester-eter polioli conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că sunt constituiți din: 25...100% molar față de total componentă acidă unități structurale  
41 tereftalice, provenite din deșeuri de polietilentereftalat; până la 75% molar față de total componenta acidă unități structurale de alți acizi dicarboxilici sau policarboxilici aromatici;  
43 8...15% molar față de total componenta diolică unități structurale de etilenglicol provenite din deșeuri de polietilentereftalat; 68...80% molar față de total componenta diolică unități struc-  
45 turale de dioli sau poli oxialchilen-glicoli alifatici liniari sau ramificați, și 10...18% molar față de total componenta diolică unități structurale rigide de 1,4:3,6-dianhidrosorbitol (izosorbit),

# RO 128141 B1

material provenit din biomasă, minimum 60% molar din unitățile structurale de izosorbit	1
având cel puțin o grupare hidroxil esterificată cu acizi di- sau policarboxilici aromatici, și	
formând astfel asocieri de unități structurale rigide, în condițiile în care prezintă caracte-	3
risticile adecvate formării de spume poliuretanic rigide, și anume: masa moleculară medie	
sub 1000 g/mol, indici de hidroxil cuprinși în intervalul 120...220 mg KOH/g, indici de aciditate	5
<0,2 mg KOH/g, conținut de apă <0,5% și conținut de glicoli liberi cu masa moleculară mică	
<10% gravimetric, sunt compatibili cu polieter-poliolii utilizați în mod uzual la obținerea	7
spumelor poliuretanic rigide, formând cu aceștia amestecuri omogene și stabile timp	
îndelungat, și pot fi utilizați în compoziția formulărilor pentru spume poliuretanic rigide în	9
proporție de până la 30% din componenta poliolică, conducând, în același timp, la	
îmbunătățirea unor proprietăți fizico-mecanice și termice ale acestora.	11
Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii constau în aceea că:	
- reducerea consumului de materii prime derivând din prelucrarea petrolului, prin	13
utilizarea unei cantități semnificative (20...30% gravimetric din compoziția finală a poliester-	
eter polioliilor) de deșeu polimeric ce se acumulează în cantități foarte mari și nu este	15
biodegradabil, precum și, în unele variante, a unei materii prime derivând din biomasă	
(15...30% gravimetric din compoziția finală a poliester-eter polioliilor);	17
- creșterea randamentului procesului de sinteză a poliester-eter polioliilor, prin	
încorporarea, în compoziția chimică a acestora, a întregii cantități de materii prime introduse	19
în reacții;	
- evitarea obținerii de produse secundare și deșeuri, care pun probleme de separare,	21
recuperare sau distrugere;	
- reducerea consumurilor energetice, prin înlocuirea unor operații energofage cu	23
operații care au loc la temperaturi mult mai scăzute, și care consumă cantități mai mici de	
energie termică, și prin aceea că rezidă în reacții chimice ușor exoterme;	25
- diversificarea producției de poliester-eter polioli intermediari pentru spume	
poliuretanic, prin realizarea unui produs care conține în compoziția sa un deșeu polimeric	27
reciclat, și un material derivat din biomasă, și, în același timp, conduce la îmbunătățirea unor	
proprietăți fizico-mecanice și termice ale spumelor poliuretanic rigide.	29
Procedeu de sinteză a unor poliester-eter polioli din deșeuri de polietilentereftalat	
descriș de prezenta invenție este un procedeu de glicoliză-esterificare-propoxilare în topitură.	31
Pentru caracterizarea fizico-chimică și structurală a copoliesterilor, au fost utilizate	
următoarele metode:	33
- indicele de aciditate ( $I_A$ ) al poliester-polieter polioliilor s-a determinat conform	
ASTMD-4662-98;	35
- metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani - determinarea	
acidității și alcalinității polioliilor;	37
- indicele de hidroxil ( $I_{OH}$ ) al poliester-polieter polioliilor s-a determinat conform ASTM-	
D4274-05;	39
- metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani - Determinarea	
indicelui de hidroxil al polioliilor;	41
- pentru calculul greutatei moleculare medii numerice, s-a utilizat metoda grupelor	
terminale, utilizând valorile grupelor acide și hidroxilice determinate după metodele	43
menționate mai sus, fără a se lua în considerare aportul glicolilor liberi;	
- conținutul de apă (%) s-a determinat prin metoda Karl-Fischer, conform ASTM-	45
D4672-05;	

# RO 128141 B1

- 1 - metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani - Determinarea  
conținutului de apă al polioliilor;
- 3 - conținutul de glicoli liberi (%) s-a determinat prin cromatografia de gaze a probelor  
de poliester-eter polioli prelucați prin acetilare, pe un gaz cromatograf Carlo Erba model 2450,  
5 cu coloana cromatografică capilară din cuarț, umplută cu faza staționară metilfenilsilicon  
(5% fenil);
- 7 - viscozitatea polioliilor s-a determinat conform ASTM-D4878-03 - Metode standard  
de testare a materiilor prime pentru poliuretani - Determinarea viscozității polioliilor.
- 9 Spectrele H-RMN și ale probelor prelucrate prin acetilare și fracționare prin  
cromatografie pe coloană au fost înregistrate pe un spectrofotometru Varian Gemini 300 cu  
11 magnet supraconductor.
- Se dau în continuare 8 exemple de realizare a procedurii conform invenției. S-au  
13 utilizat următoarele denumiri/abrevieri tehnice:
- 15 - PETOL PZ pentru polieter-poliol pe bază de zaharoză cu funcționalitate medie;
  - 15 - poliol de uz general pentru spume poliuretanică rigide;
  - 17 - PETOL I PM 500-3F pentru poliol Mannich înalt reactiv pe bază de fenol, utilizat  
pentru spume poliuretanică stroite și panouri sandwich obținute prin procedeu continuu;
  - 19 - PCPP pentru tris(1-clor-2-propil)fosfat  $C_9H_{18}Cl_3O_4P$  agent de ignifugare;
  - 19 - TEGOSTAB 8461 pentru surfactant siliconic ca agent de reglare a structurii celulare.
- Exemplul 1**
- 21 Într-o autoclavă de policondensare din oțel inoxidabil, cu capacitatea de  $1000\text{ cm}^3$ ,  
prevăzută cu manta cu difil încălzit cu rezistențe electrice, cu regulator de temperatură,  
23 agitator ancoră cu turația 60...70 rot/min, racord la atmosferă inertă, înregistrator de  
temperatură, manometru, sistem de refrigerenți ascendent-descendent de reflux parțial, din  
25  $V_2A$ , legat la un vas de colectare a distilatului, s-au încărcat: 212 g (2 moli) dietilenglicol  
(DEG) - produs comercial și 0,096 g (0,1 ml) tetraizopropil titanat - produs comercial,  
27 catalizator. S-a pornit încălzirea în mantaua refrigerentului ascendent, până la o temperatură  
de 100...120°C și sub atmosferă inertă (azot), s-a încălzit masa de reacție la 100°C, când s-  
29 au încărcat 192 g (1 mol) polietilentereftalat (PET) deșeu provenit din butelii postconsum  
tăiate, granulație - 5/5 mm, cu următoarele caracteristici fizico-chimice principale: masa  
31 moleculară ~ 40000, interval de topire 254...260°C,  $I_{OH}$ , 2,5...3 mg KOH/g, umiditate <0,2%.
- Sub atmosferă inertă ( $N_2$ ), s-a ridicat temperatura și s-a menținut timp de 3 h la  
33 190...220°C, la reflux total. După coborârea temperaturii la 140°C s-au introdus 148 g (1 mol)  
anhidridă ftalică (AF) - produs comercial. S-a menținut o temperatură de 120...140°C, timp  
35 de 1,5 h, până la atingerea unui indice de aciditate al masei de reacție de 103 mg KOH/g.
- Într-un reactor de policondensare din oțel inoxidabil, cu capacitatea de  $1300\text{ cm}^3$   
37 presiunea maximă de lucru de 10 atm, prevăzută cu mantale de încălzire cu ulei termostatat,  
serpentină de răcire cu apă, montată în interiorul mantalei, agitator tip turbină cu 6 paleți cu  
39 o turație de 280...540 rot/min, ștuț racordare azot, ștuț egalizare presiune, refrigerent  
descendent, înregistrare temperatură, manometru vase de alimentare cu propilenoxid și,  
41 respectiv, etilenoxid, cu capacitatea de 1000, respectiv,  $500\text{ cm}^3$ , dotate cu racorduri pentru  
manometru, ștuț admisie azot și sticle de nivel, s-au încărcat 300 g din esterul obținut  
43 anterior și 2,1 g N,N-dimetilciclohexilamină (DMCHA) catalizator. Sub atmosferă inertă ( $N_2$ )  
s-a ridicat temperatura la 110...120°C și s-au introdus aproximativ 150 ml propilenoxid (PO) -  
45 produs comercial în porții, menținându-se o presiune de lucru de 2...3 atm, timp de  
aproximativ 3 h, urmată de perfectarea reacției timp de aproximativ 3 h și degazare timp de  
47 aproximativ 1 h la 0,2 atm, pentru îndepărtarea propilenoxidului nereacționat.

# RO 128141 B1

Produsul final nu a necesitat purificare. S-au obținut aproximativ 365 g poliester-eter polioliol final P1 de culoare galben-brun deschis. După evacuare, polioliolul a fost filtrat pe o sită metalică de 0,75 m/m.

## Exemplul 2

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că reacția de glicoliză a fost condusă în absența catalizatorului, cu o cantitate de 190,8 g (1,8 moli) dietilen glicol, DEG, indicele de aciditate al masei de reacție la sfârșitul reacției de monoesterificare a fost de 109 mg KOH/g, iar la reacția de propoxilare s-a folosit la o cantitate de 0,6 g 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octan (DABCO), catalizator.

S-au obținut aproximativ 390 g poliester-eter polioliol final P3 de culoare galben-brun deschis.

## Exemplul 3

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că la reacția de glicoliză s-a utilizat un amestec de 106 g (1 mol) DEG și 134 g (1 mol) dipropilengliol (DPG), indicele de aciditate al masei de reacție la sfârșitul reacției de monoesterificare a fost de 104 mg KOH/g, iar la reacția de propoxilare s-a folosit la o cantitate de 1,5 g catalizator.

S-au obținut aproximativ 355 g poliester-eter polioliol final P4 de culoare galben-brun deschis.

## Exemplul 4

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că la reacția de glicoliză s-au utilizat 204,4 g (1,4 moli) 1,4:3,6-dianhidrosorbitol (izosorbit - IS), reacția de glicoliză a durat 6 h, cantitatea de catalizator a fost de 1,34 g (1,4 ml), cantitatea de anhidridă ftalică utilizată în reacția de monoesterificare a fost de 414,4 g (2,8 moli), indicele de aciditate al masei de reacție la sfârșitul esterificării 203 mg KOH/g, iar la reacția de propoxilare s-au folosit la o cantitate de 1,5 g catalizator și 240 ml propilenoxid. S-au obținut aproximativ 420 g poliester-eter polioliol final P5 de culoare brun deschis.

## Exemplul 5

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 4, cu deosebirea că la reacția de monoesterificare cantitatea de anhidridă ftalică a fost de 148 g (1 mol), iar indicele de aciditate al masei de reacție la sfârșitul esterificării a fost de 108 mg KOH/g. S-au obținut aproximativ 490 g poliester-eter polioliol final P6 de culoare brun deschis.

## Exemplul 6

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 4, cu deosebirea că nu a fost adăugată anhidridă ftalică, iar la reacția de propoxilare s-au utilizat 3 g catalizator și 320 ml propilenoxid, la o presiune de lucru de 3...5 atm. S-au obținut aproximativ 545 g poliester-eter polioliol final P7 de culoare brun deschis.

## Exemplu comparativ

Într-o autoclavă de policondensare din  $V_2A$ , cu capacitatea de 1000  $cm^3$ , prevăzută cu manta cu difil încălzit cu rezistențe electrice, cu regulator de temperatură, agitator ancoră cu turația 60...70 rot/min, racord la atmosferă inertă, înregistrator de temperatură, manometru, sistem de refrigerenți ascendent - descendent de reflux parțial (cu posibilitatea încălzirii refrigerentului ascendent cu ajutorul unui termostat cu etilenglicol), din  $V_2A$  legat la un vas de colectare a distilatului, s-au încărcat: 121,9 g (1,15 moli) dietilenglicol (DEG) - produs comercial, 288,1 g (2,15 moli) dipropilenglicol (DPG) - produs comercial și 0,192 g (0,2 ml) tetraizopropil titanat - produs comercial, catalizator.

S-a pornit încălzirea în mantaua refrigerentului ascendent de distilare, până la o temperatură de 100...120°C și, sub atmosferă inertă (azot), s-a încălzit masa de reacție la 100°C, când s-au încărcat 192 g (1 mol) polietilentereftalat (PET) deșeu provenit din butelii

# RO 128141 B1

1 post-consum tăiate, granulație ~5/5 mm, cu următoarele caracteristici fizico-chimice  
3 principale: masa moleculară ~40000, interval de topire 254...260°C,  $I_{OH}$  2,5...3 mg KOH/g,  
umiditate <0,2%, și 148 g (1 mol) anhidridă ftalică produs comercial.

5 S-a ridicat treptat temperatura în interval de aproximativ 6 h la 240°C, timp în care,  
începând cu temperatura de 190°C, au distilat aproximativ 31 ml (aproximativ 32,5 g)  
amestec apă rezultată din reacție și glicoli antrenați.

7 S-a menținut în continuare masa de reacție la temperatura de 240°C timp de  
aproximativ 2 h, până la atingerea indicelui de aciditate <1,2 mg KOH/g). S-au obținut  
9 aproximativ 700 g poliester polioliol PE galben-brun.

11 Compoziția chimică, conform raportului reactanților, și caracteristicile fizico-chimice  
ale poliester-eter polioliolilor sunt prezentate în tabelul 1.

13 Rezultatele obținute în urma caracterizării poliester-eter polioliolilor prin RMN au permis  
estimarea conținutului de glicoli liberi, raportul molar al fracțiilor oligomerice cu mase diferite,  
precum și repartiția unităților structurale în diferite fracții, și modul în care acestea sunt legate  
15 între ele. Aceste rezultate se corelează cu rapoartele molare ale reactanților și rezultatele  
analizelor fizico-chimice.



# RO 128141 B1

Tabelul 1

Cod polioli	Compoziția poliester-eter polioliilor Unități structurale provenind de la:							Caracteristici fizico-chimice ale poliester-eter polieteri polioliilor							
	Acizi di-carboxilici aromatici moli/1 mol PET		Dioli, moli/1 mol PET					I <sub>A</sub> mg KO H/g	I <sub>OH</sub> mg KOH/g	M <sub>n</sub> calc.	η, cP			Apă %	Conținut gli-coli liberi %
	AT	AF	EG*	DEG	DPG	IS	PG				25°C	50°C	70°C		
P1	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>1</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, considerând indicele de hidroxil al poliester-eter polioliului final 1 determinată la 75°C

# RO 128141 B1

1 *Testarea poliester-eter polioliilor în procesul de obținere a spumelor poliuretanică rigide*  
 2 Evaluarea în procesul de spumare s-a efectuat conform test pahar, în formula de  
 3 obținere a spumelor poliuretanică rigide ignifugate pentru panouri sandwich - procedeu  
 discontinuu, prin procedeul de creștere la liber, și a urmărit:

- 5 - reactivitatea amestecului de reacție;  
 6 - proprietățile fizico-mecanice ale spumelor obținute;  
 7 - comportarea la ardere.

## Exemplul 7

9 Poliester-eter polioliilor obținuți conform exemplelor 1, 2, 4 și PE au fost testați în  
 următoarea formulă:

11	Petol PZ 400-5 GR	50 părți g;
	Poliester-eter poliol test	30 părți g;
13	Petol PM 500-3 F	20 părți g;
	Tegostab 8461	1,5 părți g;
15	T CPP	12 părți g;
	N,N-dimetilciclohexilamină	0,4 părți g;
17	N,N-dimetiletanolamină	0,6 părți g;
	Apă	3 părți g;
19	HFC 365 m	20 părți g;
	Index de curgere, MDI	110.

## Exemplul 8

21 Poliester-eter polioliilor obținuți conform exemplelor 6 și 7 au fost testați în următoarea  
 23 formulă:

25	Petol Pz 400-4 G	50 părți g;
	Poliester-eter poliol test	30 părți g;
	Petol PM 500-3 F	20 părți g;
27	Glicerină	2 părți g;
	Tegostab 8461	1,7 părți g;
29	T CPP	15 părți g;
	N,N-dimetilciclohexilamină	0,8 părți g;
31	Apă	3 părți g;
	HFC 365 mfc	20 părți g;
33	MDI index de curgere	110.

35 Caracteristicile fizico-mecanice și termice ale 1 spumelor poliuretanică rigide obținute  
 sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Caracteristici	Standard determinare	UM	Cod poliester-eter poliol				
			P 1	P3	P5	P6	PE
Reactivitate:							
timp cremare		sec	20	20	20	18	23
timp de gel		sec	84	83	80	88	79
timp de creștere		sec	120	110	98	105	110
timp de lipiciozitate		sec	165	200	150	180	172

# RO 128141 B1

Tabelul 2 (continuare)

Caracteristici	Standard determinare	UM	Cod poliester-eter polioliol				
			P 1	P3	P5	P6	PE
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 tracțiune		KPa	177	197	245	210	155
rez. la încovoiere	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
24 h/-29°C		% vol	- 0,6	- 0,3	- 0,34	- 1	- 0,9
Comportarea la ardere:							
lungime arsă		mm	30	24,8	24	25	34,2
timp de ardere		sec	47	52	25	24	54,2

1

3

5

7

9

11

13

15

# RO 128141 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unor poliester-eter polioli aromatici, adecvați pentru formarea de spume poliuretanic rigide utilizând, ca materie primă, deșeuri de polietilentereftalat, **caracterizat prin aceea că rezidă în:** 1) glicoliza deșeurilor de polietilentereftalat, PET, provenind din butelii alimentare cu polioli sau polioxialchilenglicoli alifatici, la un raport molar polioli:PET de 1,1...2:1, în funcție de gradul de scindare a polietilentereftalatului urmărit, în prezență de catalizatori de transesterificare în proporție de 0,05...0,5% molar față de PET, la temperatura de 190...220°C și presiune atmosferică, timp de 3...6 h; 2) esterificarea parțială a anhidridelor ciclice ale unor acizi policarboxilici aromatici cu produșii obținuți în etapa 1), la un raport molar anhidridă:PET de până la 2,8:1, la o temperatură de 120...140°C și presiune atmosferică, până la atingerea unui indice de aciditate corespunzător esterificării complete a unei grupări funcționale carboxil, adiție cu deschiderea ciclului anhidridei; 3) alcoxilarea produșilor obținuți în etapa 2), la un raport molar alchilenoxid:PET de 1...10:1, astfel încât să se atingă indicele de hidroxil urmărit, în prezență de catalizatori bazici, amine terțiare, utilizați în proporție de 0,5...1% gravimetric față de amestecul de esteri, la o temperatură de 110...120°C și presiune de 3...5 bari, un timp de 3...5 h.

11

13

15

17

19

21

23

25

27

29

31

2. Procedeu de obținere a unor poliester-eter polioli aromatici, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectivii polioli sau polioxialchilenglicoli utilizați pentru glicoliza deșeurilor de polietilentereftalat sunt selectați dintre etilenglicol, 1,2-propilenglicol, glicerină, dietilenglicol, dipropilenglicol sau amestecuri ale acestora, iar catalizatorii de transesterificare sunt selectați dintre tetraizopropil titanat, tetrabutil titanat sau amestecuri ale acestora în proporție de 0,05...0,08% molar față de PET, timpul de glicoliză este de 3...4 h, respectivele anhidride ale acizilor policarboxilici aromatici utilizate pentru monoesterificarea produșilor de glicoliză sunt alese dintre anhidridă ftalică, anhidridă trimetilică sau amestecuri ale acestora la un raport molar anhidridă:PET de 0,01...4:1, alchilenoxizii utilizați pentru alcoxilarea produșilor rezultați în urma reacției de esterificare sunt selectați dintre etilenoxid, propilenoxid sau amestecuri ale acestora la un raport molar alchilenoxid:PET de 1...6:1, astfel încât să se atingă indicele de hidroxil urmărit, în prezență de catalizatori bazici, amine terțiare, selectate dintre dimetilciclohexil-amină și 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octan, DABCO, utilizați în proporție de 0,5% gravimetric față de amestecul de esteri.

33

35

37

39

41

43

3. Procedeu de obținere a unor poliester-eter polioli aromatici, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** poliolul utilizat pentru glicoliza deșeurilor de polietilentereftalat este 1,4:3,6-dianhidrosorbitol, izosorbit, catalizatorii de transesterificare sunt selectați dintre tetraizopropil titanat, tetrabutil titanat și amestecuri ale acestora în proporție de 0,5% molar față de PET, timpul de glicoliză este de 6 h, respectivele anhidride ale acizilor policarboxilici aromatici utilizate pentru monoesterificarea produșilor de glicoliză sunt selectate dintre anhidrida ftalică, anhidrida trimetilică sau amestecuri ale acestora la un raport molar anhidridă:PET de până la 2,8:1, alchilenoxizii utilizați pentru alcoxilarea produșilor rezultați în urma reacției de esterificare sunt selectați dintre etilenoxid, propilenoxid sau amestecuri ale acestora la un raport molar alchilenoxid:PET de 4...10:1, astfel încât să se atingă indicele de hidroxil urmărit, în prezență de 0,5...1% gravimetric catalizatori bazici, amine terțiare, care selectate dintre dimetilciclohexil-amină sau 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octan, DABCO, față de amestecul de esteri.

45

47

49

4. Procedeu de obținere a unor poliester-eter polioli aromatici, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** produșii obținuți prezintă indici de hidroxil cuprinși în intervalul 120...320 mg KOH/g, indici de aciditate <0,2 mg KOH/g, conținut de apă <0,5% și conținut de glicoli liberi cu masa moleculară mică <10% gravimetric, în condițiile în care din reacțiile chimice nu rezultă niciun produs secundar sau deșeu, în niciuna dintre etapele de sinteză.

5. Poliester-eter polioli aromatici obținuți printr-un procedeu conform revendicării 3, **caracterizați prin aceea că** sunt constituiți din: 25...100% molar față de total componentă acidă de unități structurale tereftalice, până la 75% molar față de total componentă acidă unități structurale de la alți acizi dicarboxilici sau policarboxilici aromatici, 8...15% molar față de total componentă diolică de unități structurale de etilenglicol: 68...80% molar față de total componentă diolică unități structurale de dioli sau polioxialchilen-glicoli alifatici liniari sau ramificați, și 10...18% molar față de total componentă diolică de unități structurale de 1,4:3,6-dianhidrosorbitol, izosorbit, de minimum 60% molar din izosorbit având cel puțin o grupare hidroxil esterificată cu acizi di- sau policarboxilici aromatici. 1
6. Poliester-eter polioli aromatici, conform revendicării 5, **caracterizați prin aceea că** prezintă o masă moleculară medie sub 1000 g/mol, indici de hidroxil cuprinși în intervalul 120...220 mg KOH/g, indici de aciditate <0,2 mg KOH/g, conținut de apă <0,5% și conținut de glicoli liberi cu masa moleculară mică <10% gravimetric. 3
7. Poliester-eter polioli aromatici, conform revendicării 6, **caracterizați prin aceea că** sunt compatibili cu polieter-poliolii utilizați în mod uzual la obținerea spumelor poliuretanică rigide, formând cu aceștia amestecuri omogene și stabile timp îndelungat, și pot fi utilizați în compoziția formulărilor pentru spume poliuretanică rigide în proporție de până la 30% din componenta poliolică, conducând la îmbunătățirea unor proprietăți fizico-mecanice ale acestora. 5
- 7
- 9
- 11
- 13
- 15
- 17
- 19

