



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00956**

(22) Data de depozit: **03/12/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2021** BOPI nr. **6/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2017** BOPI nr. **6/2017**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **EUROPLASTIC S.R.L., BD. TIMIȘOARA  
NR. 98E, 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 STANCA,  
STR.NICOLAE ONCESCU NR.2 B, BL.101,  
SC.1, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **BARTHA EMERIC, BD.CAMIL RESSU  
NR.72, BL.PM 31, SC.1, ET.5, AP.24,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **NICA SIMONA, STR. STRAJA NR. 12,  
BL. 52, SC. A, ET. 4, AP. 25, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI  
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IONESCU MARCEL, STR. GRAULUI  
NR. 36, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **GAREA SORINA ALEXANDRA,  
STR.PRĂȘILEI NR.8, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**RO 131874; CN 103554456 (A);  
CN 101270203 (A); US 4439550**

(54) **OLIGOESTER-POLIOLI AROMATIC-ALIFATICI DIN DEȘURI  
DE POLIETILENTEREFTALAT ȘI MONOMERI PROVENIND  
DIN RESURSE REGENERABILE, ȘI PROCEDEU  
DE OBȚINERE A ACESTORA**



# RO 131976 B1

1           Invenția se referă la oligoester-polioli aromatic-alifatici din deșeuri de polietilen-  
2           tereftalat (PET) și monomeri provenind din resurse regenerabile și la un procedeu de obți-  
3           nere a acestora, destinați obținerii de spume poliuretanic rigide cu proprietăți termoizolante,  
4           rezistență la temperatură ridicată și la agenți chimici, flamabilitate redusă și emisie de fum  
5           scăzută, care pot fi utilizate pentru o gamă largă de aplicații în izolații pentru construcții civile  
6           și industriale, de la anveloparea clădirilor la izolații pentru conducte industriale sau trasee  
7           utilitare, oferind în același timp potențiale modalități de valorificare a unor deșeuri de polimeri  
8           și a unor produse provenind din biomasă sau care pot fi obținute din resurse regenerabile  
9           prin procedee biochimice și/sau chimice deja aplicate sau investigate și, eventual, brevetate,  
10          pe măsură ce respectivele produse vor deveni disponibile în cantități industriale și la prețuri  
11          competitive.

12          Epuizarea materilor prime fosile, creșterea prețului petrolului și problemele ecologice  
13          asociate cu emisiile de CO<sub>2</sub> au impus măsuri drastice pentru economisirea energiei,  
14          dezvoltarea unor resurse alternative de substanțe chimice, precum și recuperarea și  
15          reciclarea deșeurilor polimerice. În ultimele decenii se observă o creștere exponențială a  
16          interesului pentru utilizarea resurselor regenerabile, atât în domeniul științific cât și în cel  
17          industrial. Produse obținute din biomasă, conținând diverse funcțiuni, au fost folosite ca  
18          precursori în obținerea produselor chimice, acesta constituind conceptul cheie al biorafinării.  
19          Au apărut astfel tehnologii care furnizează noi monomeri, noi materiale și noi produse de  
20          consum provenind din biomasă, care înlocuiesc nevoia de materii prime de origine petrolieră.  
21          Folosirea polioliilor pe bază de carbohidrați sau uleiuri vegetale în formulările pentru spume  
22          poliuretanic este una dintre tendințele ecologice actuale în cercetare. Natura lipofilă a  
23          uleiurilor vegetale ca cele de: soia, floarea soarelui, in, ricin, palmier și tal, utilizate la prepa-  
24          rarea poliester-polioliilor aromatici, a crescut solubilitatea acestora în hidrocarburi, ceea ce  
25          a permis utilizarea unui spectru larg de hidrocarburi ecologice ca agenți de expandare (de  
26          ex.n-pentan; izopentan; ciclopentan) [***Synthesis of new polyester polyols from  
27          epoxidized vegetable oils and biobased acids*** Sylvain Caillol, Myriam Desroches,  
28          Gilles Boutevin, Cedric Loubat, Remi Auvergne, Bernard Boutevin Eur. J. Lipid Sci.  
29          Technol. 2012, 114, 1447].

30          Reciclarea deșeurilor de PET este, pe de altă parte, de multă vreme în atenția  
31          domeniului științific și a celui industrial; datorită potențialului extrem de ridicat de reciclare,  
32          aceste deșeuri au fost deja încadrate în categoria materiilor prime secundare. Însă, cu toate  
33          că PET-ul este în mare măsură reciclat, mai ales prin procedee fizice, consumul de deșeuri,  
34          chiar în țările dezvoltate, este de doar 25%, reciclarea acestora, prin orice mijloace, fiind încă  
35          pe agenda cercetării, la nivel mondial. PET-ul este un poliester cu structură chimică perfect  
36          adecvată pentru reciclarea chimică, grupele esterice ale acestuia putând fi scindate cu o  
37          gamă largă de reactanți, conducând la produși cu structură chimică dirijată. Glicoliza este  
38          una dintre cele mai atractive metode de reciclare a PET, utilizată chiar la scară industrială.  
39          Reacția constă în degradarea chimică a polimerului cu glicoli, în prezența catalizatorilor de  
40          transesterificare, când are loc ruperea legăturilor esterice și înlocuirea lor cu grupe hidroxil  
41          terminale. Glicoliza poate fi urmată de reacții de (trans)esterificare cu acizi mono- și  
42          dicarboxilici (sau derivați ai acestora), alchilare etc. Obținerea poliester-polioliilor pentru  
43          poliuretani din deșeuri de PET, în special prin reacții de glicoliză este bine-cunoscută în  
44          domeniu [**Material Recycling-Trends and Perspectives, Ed. Achillas D.S. (2012), 2.  
45          Recent Developments in the Chemical Recycling of PET - Bartolome, L., Imran, M.,  
46          Cho, B.G., Al-Masry, W.A., Kim, D.H <http://www.intechopen.com>].**

47          Un număr relativ mare de brevete se referă la obținerea polioliilor pentru uretani  
48          incluzând unele produse derivând din biomasă ca glucozide, sorbitol, uleiuri vegetale, unele  
49          brevete descriind chiar depolimerizarea PET în prezența acestora.

# RO 131976 B1

Astfel, cererea de brevet **US 2012/0214891 A1** Gehringer și colab. (BASF) se referă la poliester-polioli pentru spume poliuretanică rigide, care însumează produșii de esterificare dintre acizi dicarboxilici aromatici (între care acid tereftalic care poate proveni din PET), acizi dicarboxilici alifatici, acizi grași sau uleiuri vegetale de soia sau rapiță, unul sau mai mulți dioli alifatici sau cicloalifatici dintre care unul este DEG, sau produși de alcoxilare a acestora, cel puțin un polieter polioli preparat prin alcoxilarea unui polioli alifatic cu funcționalitate cel puțin egală cu 2, selecționați dintre: glicerina, trimetilolpropan, pentaeritritol, polietilenglicol sau amestecuri ale acestora în prezența unor catalizatori aminici: dimetiletanolamină, imidazol, derivați de imidazol sau amestecuri ale acestora sau mai mulți polieter-polioli preparați prin alcoxilarea unui polioli alifatic cu funcționalitate cel puțin egală cu 2 în prezența hidroxidului de potasiu, a unor cianuri complexe dublu metalice sau a unor carbene catalizatori, polioli selectați dintre glicerină, trimetilolpropan și pentaeritritol. Poliesterii obținuți au o funcționalitate de 1,8-4 și o masă moleculară de 300-3000. Procedul descris este un proces care are loc în topitură, într-o singură etapă, cu sau fără aplicarea unui vid mediu (40-500 mbar), în prezență de catalizatori metalici (Fe, Cd, Co, Pb, Zn, Sb, Mg, Ti și Sn în formă metalică, de oxizi sau de săruri), la temperatură maximă de 260°C, și poate fi condus și în prezența unor solvenți și/sau antrenanți cu rolul de îndepărtare a apei din mediul de reacție, ca : benzen, toluen, xilen sau clorbenzen. Produsul descris de acest brevet prezintă dezavantajul că include cel puțin un polieter polioli preparat în prealabil prin alcoxilarea unui polioli alifatic cu funcționalitate cel puțin egală cu 2, complicând astfel procesul de reacție, în timp ce procedul descris prezintă dezavantajul că utilizează catalizatori metalici, în prezența cărora procesul de sinteză necesită o temperatură maximă de 240-260°C.

Cererea de brevet **WO 2013154874 A1**, publicată și ca **CA 2869739 A1**, **CN 104379630 A**, **EP 2836534 A1**, **US 20150051304** David J. Shieh (Oxid L.P) și încorporând revendicările brevetului american anterior **US 6133329** Shieh D. și colab. (Oxid LP), descrie unii poliester-polioli care nu conțin polieter-polioli și sunt preparați prin esterificarea sau transesterificarea unui amestec cuprinzând: 34-66% gravimetric glicoli, care pot fi etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol sau polipropilenglicol, 24-34% gravimetric o sursă de unități structurale tereftalat, care poate fi PET, acid tereftalic, anhidrida ftalică, acid izoftalic sau amestecuri ale acestora, 0-17% gravimetric glicerina, pentaeritritol, metilglucozide, sorbitol și ulei vegetal natural, modificat sau derivați ai acizilor grași din ulei natural, care poate fi ulei de ricin, de palmier, de soia, de tall, de in etc, ulei de în epoxidat sau derivați ai acizilor grași din respectivele uleiuri, la temperaturi de 230-240°C, în prezență de catalizator complex -trietanolamină titanat chelat, urmată de o etapă de distilare a elilenglicolului sub vid de 150 mmHg. Poliester-poliolii au o funcționalitate cuprinsă între 2,8-3,2, un indice de hidroxil cuprins între 300-400 și o vâscozitate cuprinsă între 4000-10000 cP la 25°C și sunt adecvați pentru utilizare în proporție de 65-80% în componenta poliolică la obținerea de spume poliuretanică stropite. Procedul de obținere descris prezintă dezavantajul că are loc la temperaturi înalte, în prezența unui catalizator care conține titan și cuprinde o etapă de distilare a elilenglicolului sub vid, fiind mai puțin eficient în termenii consumurilor energetice.

Este cunoscut de asemenea un poliester-polioli aromatic pentru spume poliuretanică și poliizocianurice, descris în Cererea de brevet **WO 2004009670 A1**, Barber, McClellan (DuPont), care prezintă o viteză crescută de polimerizare în formarea spumei poliuretanică, prin prezența în compoziția sa a unui agent cu activitate catalitică în formarea poliuretanelui, prezintă un indice de aciditate < 3 mg KOH/g, funcționalitate între 2-3, vâscozitate cinematică cuprinsă între 2500-100000 cSt, Indice de hidroxil 250-600 mg KOH/g. Poliester-poliolul este

# RO 131976 B1

1 produsul de reacție a unui amestec cuprinzând o componentă acidă, care poate fi: acid  
2 tereftalic, anhidridă ftalică, anhidridă trimellitică, etc și/sau cel puțin unul din produsele  
3 secundare conținând esteri selecționate din: deșeu de la fabricarea dimetilteftalatului,  
4 deșeu de PET, deșeu de la fabricarea anhidridei ftalice etc, acizi polibazici alifatici sau esteri  
5 derivați, o componentă glicolică constând în etilenglicol, propilen glicol, dietilenglicol, trietilen-  
6 glicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, sau un amestec al acestora, un agent cu proprietăți  
7 catalitice în reacțiile poliuretanului, care constă într-un aminoalcool terțiar nealcoolat,  
8 nominalizat ca trietanolamina, printr-un proces care are loc la temperaturi maxime de  
9 225-250°C, sub vid maximum 100 mmHg, în prezența unui catalizator metalic de esterificare,  
10 care poate fi: acetat de mangan, oxid de stibiu, oxid de plumb, clorură de staniu, oxid de  
11 staniu, titanat sau amestecuri ale acestora, și încorporând un agent de creștere a funcțio-  
12 nalității, care poate fi glicerina, pentaeritritol, alfa-metilgucozidă, sucroză, sorbitol, trimetilol-  
13 propan, trimetiloletan, un aminoalcool terțiar sau amestecuri ale acestora.

14 Oligoester-polioli descriși prezintă dezavantajul că nu încorporează ulei vegetal, iar  
15 procedeul de sinteză prezintă dezavantajul că are loc la temperaturi înalte și sub vid, deci  
16 cu consum mare de energie.

17 O principală preocupare științifică actuală constă în găsirea unui mod eficient, durabil,  
18 fără impact negativ asupra mediului și cu consum energetic mic de reciclare chimică a  
19 deșeurilor de PET. În ultimii ani a existat un interes susținut pentru dezvoltarea de catalizatori  
20 de transesterificare mai activi decât cei utilizați în mod tradițional. Acest interes, coroborat  
21 cu preocupările constante privind dezvoltarea de produse și tehnologii ecologice, a condus  
22 la studierea activității catalizatorilor organici, care au o bogată tradiție în sinteza organică,  
23 în reacțiile de destrucție chimică a PET, pentru a îmbunătăți condițiile de proces, evitând în  
24 același timp dezavantajele care apar în cazul utilizării catalizatorilor metalici.  
25 [„Organocatalysis: Opportunities and Challenges for Polymer Synthesis" Matthew K.  
26 Kieseewetter, Eun Ji Shin, James L. Hedrick Robert M. Waymouth *Macromolecules*,  
27 2010, 43 (5), pp. 2093-2107, DOI: 10.1021/ma9025948].

28 Astfel brevetul american **US 8542477 B2** Alabdulrahman și colab. (International  
29 Business Machines Corporation), descrie o metodă de depolimerizare a PET care folosește  
30 ca agenți de scindare dioli conținând 2-5 atomi de carbon în exces, în prezența unor cata-  
31 lizatori organici amidinici, la temperaturi de 120°C sau mai mult, cu formarea de bishidroxi-  
32 alchiltereftalați, cu un conținut de oligomeri mai mic decât în cazul utilizării catalizatorilor  
33 guanidinici, în aceleași condiții. Săruri ale compușilor amidinici cu diferiți acizi, inclusiv acizi  
34 dicarboxilici, obținute separat sau *in situ*, în timpul reacției de depolimerizare a PET, sunt de  
35 asemenea menționate ca având activitate catalitică. Procedeul vizează obținerea bisesterilor  
36 tereftalici și nu menționează nicio modificare chimică ulterioară posibilă a produșilor de  
37 reacție ca atare, în sensul obținerii altor polimeri sau unor intermediari pentru alți polimeri.

38 Este cunoscută de asemenea o metodă de depolimerizare a polimerilor conținând  
39 legături electrophile, descrisă în Brevetul **US 8492504** Hedrick, și colab. (International  
40 Business Machines Corporation, The Board Of Trustees Of The Leland Stanford Junior  
41 University), prin reacția cu reactanți nucleofili, în prezența unor derivați guanidinici. Reactanții  
42 nucleofili pot fi alchildioli, arildioli, alchildiamine, arildiamine, aminoalcooli, aminotoli și alții.  
43 Transesterificări degradative ale unor esteri de acizi carboxilici cu polimeri conținând grupări  
44 electrophile sunt de asemenea menționate. Metoda este exemplificată pentru PET, în reacția  
45 cu etilenglicol, etanolamină, etilendiamină, 4-amino-benzilamină, anilină, tetrahidrofuran etc.  
46 Autorii nu menționează posibilitatea utilizării ca atare a produșilor obținuți, în sensul obținerii  
47 altor polimeri sau unor intermediari pentru alți polimeri, prin modificări chimice ulterioare.

# RO 131976 B1

Brevetul **US 8546513 B2** Hedrick, Pratt, Oakland, (International Business Machines Corporation, The Board of Trustees of the Leland Stanford Junior University) descrie polimerizarea în prezența unor catalizatori guanidinici a unor monomeri electrofili, care pot fi și produși de depolimerizare a unor deșeuri post consum, în prezența unor reactivi nucleofili, în soluție sau în topitură, la temperaturi cuprinse între 25-300°C, timp de 1-24 h, sub un vid neprecizat. Autorii revendică: o compoziție care include un monomer conținând două unități structurale electrofile, separate de un segment de legătură, un reactiv nucleofil și un compus guanidinic, unitățile structurale electrofile conținute de monomer fiind selecționate dintre: grupări ester, carbonat, uretan, fosfat, amidă, amidă substituită, tioester, esteri sulfonici etc, iar reactantul nucleofil conținând cel puțin o grupare hidroxil, și polimerii conținând respectiva compoziție, care pot fi poliesteri, poliester-amide, poliamide, poliuretani, policarbonați etc.

Dezavantajul soluției prezentate constă în faptul că procesul de sinteză are loc sub vid, deci cu consumuri mai mari de energie și implică obținerea unor produse secundare care rezultă din reacțiile de policondensare sau utilizarea de solvenți.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în valorificarea produselor rezultate din prelucrarea resurselor regenerabile, respectiv prelucrarea deșeurilor de polietilenterfetalat în produse utile pentru obținerea spumelor poliuretanic.

Oligoester-polioli aromatic-alifatici conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că sunt constituiți din: 16,5-35% unități structurale provenind din acizi dicarboxilici aromatici sau derivați, care pot fi acid tereftalic provenit din PET sau un amestec de acid tereftalic provenit din PET și anhidridă ftalică; 6-18% unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici sau derivați cu 4-6 atomi de carbon, care pot fi anhidrida succinică sau acidul adipic; 60-63% unități structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari, ramificați sau ciclici cu 2-6 atomi de carbon sau dialcanolamine substituite, care pot fi: etilenglicol, dietilenglicol, 1,3 propandiol, 2-metil 1-3 propandiol, 2,2-dimetil 1-3 propandiol, izosorbit, N-butildietanolamina sau amestecuri ale acestora; 2-7% unități structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6 funcțiuni hidroxil primare, care pot fi di-trimetilopropan sau di-pentaeritritol, preferabil di-trimetilopropan și 6-8% gravimetric ulei vegetal care nu conține grupări hidroxil libere și poate fi ulei de floarea soarelui sau ulei de soia.

Într-o variantă preferată oligoester-polioli conform invenției sunt constituiți din 32-35% unități structurale provenind din deșeuri de PET și până la 65-68% unități structurale de monomeri provenind din resurse regenerabile sau care pot fi obținuți din resurse regenerabile prin procedee biochimice și/sau chimice, selecționați dintre cei pentru care procedee de sinteză pornind de la resurse regenerabile sunt deja aplicate sau au fost investigate și, eventual, brevetate, oferind în același timp potențiale modalități de valorificare a deșeurilor de PET și a monomerilor proveniți din resurse regenerabile, pe măsură ce respectivii monomeri vor deveni disponibili în cantități industriale și la prețuri competitive.

Procedeul de obținere a oligoester-poliolilor conform invenției înlătură dezavantajele anterior menționate prin aceea că rezidă în: (1) transesterificarea degradativă a deșeurilor de PET în prezența unui amestec de dioli alifatici sau oxialchilen dioli, oxialchilen polioli și ulei vegetal și a unor catalizatori organici care pot fi baze amidinice biciclice, preferabil 1,8-diazabicio [5.4.0]undec-7-ena (DBU), în procente molare față de PET cuprinse între 1,2 și 3,6 la temperatura maximă de 180°C, timp de 1,5-2 h; (2) esterificarea produșilor obținuți în prima etapă cu acizi dicarboxilici alifatici sau amestecuri ale acestora cu acizi dicarboxilici aromatici, la temperatura maximă de 205°C, și presiune atmosferică, timp de 2-2,5 h, cu distilarea apei rezultate din reacție.

# RO 131976 B1

1           Aplicarea invenției permite încorporarea în oligoester-polioli intermediari și, în  
consecință, în spumele poliuretanic termiozolante obținute din aceștia, a unei cantități  
3           apreciabile de monomeri provenind din resurse regenerabile sau care pot fi obținuți din  
resurse regenerabile prin procedee biochimice și/sau chimice, oferind astfel potențiale  
5           modalități de valorificare a acestor produse, pe măsură ce respectivele materii prime vor  
deveni disponibile în cantități industriale și la prețuri competitive, în același timp având în  
7           vedere reproducerea proprietăților necesare ale oligoester-poliolilor cu efect asupra pro-  
cesului de obținere a spumelor poliuretanic sau a proprietăților acestora; scăderea  
9           consumurilor de energie ale proceselor de sinteză a oligoester-poliolilor încorporând deșeuri  
de polietilentereftalat și, în consecință, ale proceselor de obținere a spumelor poliuretanic  
11          termiozolante obținute din aceștia, propunând, în același timp, un procedeu de reciclare a  
PET avantajos din punct de vedere energetic și ecologic.

13          Asocierea componentelor în compoziție, dar și rapoartele de asociere ale acestora  
asigură proprietățile fizico-chimice necesare în formulările pentru spume poliuretanic rigide  
15          (indice de hidroxil, funcționalitate, stare de agregare lichidă, fără depunere de solide la  
stocare, vâscozitate, compatibilitate cu polieter-polioli care intră, alături de oligoester-polioli,  
17          în formulările pentru prepararea spumelor poliuretanic vizate, compatibilitate îmbunătățită  
cu agenții porogeni ecologici precum și structuri chimice relativ rigide, cu grad ridicat de  
19          aromaticitate, cu efect asupra proprietăților fizico-mecanice și reacției la foc a spumelor  
poliuretanic. Totodată, utilizarea catalizatorilor organici pe precursul reacției de transesteri-  
21          ficare asigură condiții de reacție mai blânde și un timp mai scurt decât în cazul proceselor  
tradiționale de transesterificare degradativă a PET și esterificare a oligomerilor rezultați cu  
23          acizi dicarboxilici, ceea ce conduce la reduceri apreciabile ale consumurilor energetice.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

25          - reducerea consumului de materii prime derivând din prelucrarea petrolului, prin  
utilizarea unei cantități semnificative de deșeu polimeric care pune serioase probleme de  
27          mediu și utilizarea unor materii prime provenind din resurse regenerabile, conform ultimelor  
tendențe ecologice de dezvoltare a produselor de proveniență biologică;

29          - scăderea semnificativă a consumurilor energetice prin utilizarea unor condiții de  
reacție mai blânde;

31          - evitarea obținerii de produse secundare și deșeuri toxice sau care necesită  
separare, recuperare sau distrugere, cu excepția apei rezultate din reacție în cantități relativ  
33          mici (maximum 2,5% gravimetric față de produsul final);

35          - diversificarea producției de oligoester-polioli intermediari pentru spume poli-  
uretanic, prin realizarea unui produs care conține în compoziția sa un deșeu polimeric  
37          reciclat și materiale derivate din biomasă, și este utilizabil pentru realizarea de materiale cu  
proprietăți de izolare termică superioare, utilizabile pe scară largă, în contextul necesității  
asigurării eficienței energetice a clădirilor, conform normelor impuse de Uniunea Europeană.

39          Procedeu de sinteză a unor poliester-eter polioli din deșeuri de polietilentereftalat  
descrie de prezenta invenție este un procedeu de glicoliză-esterificare-transesterificare în  
41          topitură.

Pentru caracterizarea fizico-chimică și structurală a copoliesterilor au fost utilizate  
43          următoarele metode:

45          - 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-Deter-  
minarea acidității și alcalinității poliolilor;

47          - 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  
49          indicelui de hidroxil al poliolilor;

# RO 131976 B1

- vâscozitatea polioliilor s-a determinat conform ASTM-D4878-03 - Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani - determinarea vâscozității polioliilor; 1  
- spectrele <sup>1</sup>H-RMN ale probelor de oligoester-polioli în cloroform deuterat au fost înregistrate pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz; 3  
- determinarea distribuției maselor moleculare ale oligoester-polioliilor s-a realizat pe un Cromatograf HPLC Agilent Technologies 1200, coloana PL gel mixed C, 300 x 75 mm, particule 5 μm, metoda: solvent DMF, viteză de curgere 0,5 mL/min, temperatură 70°C, concentrație 0,1% în DMF Analiza termogravimetrică (TGA) a spumelor poliuretanică s-a realizat pe un Analizor termogravimetric Q500 - TA Instruments, domeniu de temperatură 20-700°C; atmosferă de azot. 9

Analiza mecanică în regim dinamic (DMA) a spumelor poliuretanică s-a realizat pe un analizor TRITON DMA Q 800 (TA-Instruments), domeniul de temperatură -5 +400°C. 11

## **Exemplul 1 (P1E)** 13

Într-un balon cu 4 găuri cu capacitatea de 1 L, încălzit într-o baie de ulei cu termoregulator, prevăzut cu agitator cu turație variabilă (60-200 rot/min), racord la atmosferă inertă, termometru, sistem de refrigerenți ascendent - descendent cu posibilitatea asigurării unui reflux parțial sau total, legat la un vas de colectare a distilatului, s-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 moleculară ~ 40000, interval de topire 254-260°C, I<sub>OH</sub>, 2,5-3 mg KOH/g, umiditate < 0,2%, 169,6 g (1,6 moli) dietilenglicol (DEG) - produs comercial, 104 g (1 mol) 2,2 dimetil-1,3 propandiol (NPG) - produs comercial, 100 g (0,4 moli) di-trimetilolpropan (di-TMP) - produs comercial, 45 g ulei de floarea soarelui și 5,47 g (36 mmol) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) - produs comercial, catalizator. Sub atmosferă inertă (N<sub>2</sub>), s-a ridicat temperatura și s-a menținut, sub agitare, timp de 2 h la 180°C, la reflux total. După finalizarea etapei de transesterificare degradativă (dispariția particulelor de PET) s-a răcit masa de reacție la 100°C sub atmosferă inertă, s-a pornit încălzirea în mantaua refrigerentului ascendent până la o temperatură de 105°C și s-au încărcat 60 g (0,6 moli) anhidridă succinică (AS) și 59,2 g (0,4 moli) anhidridă ftalică (AF). S-a reluat încălzirea sub atmosferă inertă și agitare și s-a menținut masa de reacție timp de 2,5 h la temperatura maximă de 205°C, timp în care s-au colectat 28 ml distilat. A rezultat un produs omogen brun gălbui, transparent în lumină, relativ vâscos la rece, cu un Indice de aciditate de 2,7 mg KOH/g și un Indice de hidroxil de 290 mg KOH/g. 25

## **Exemplul 2 (P1F)** 33

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că în etapa de transesterificare degradativă a PET, în locul DEG și NPG s-au încărcat 121,6 g (1,6 moli) 1,3 propandiol (1,3-PD) - produs comercial și 90 g (1 mol) 2metil-1,3 propandiol (2Me-1,3 PD) - produs comercial și s-a utilizat o cantitate mai mică, și anume 80 g (0,32 moli) di-TMP. Reacția de transesterificare degradativă a durat 2 h după atingerea temperaturii de 180°C, iar reacția de esterificare a durat 2 h la 205°C, timp în care au distilat 24 ml de apă și glicoli antrenați. Produsul a avut un aspect mai fluid decât cel anterior, relativ închis la culoare, omogen, transparent la cald, dar la rece a devenit opac. Indicele de aciditate a fost de 1,8 mg KOH/g iar indicele de hidroxil de 268 mg KOH/g. 37

## **Exemplul 3 (P1G)** 43

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că în etapa de transesterificare degradativă a PET, în locul NPG s-au încărcat 90 g (1 mol) 2Me 1,3 PD iar în etapa de esterificare s-au încărcat 50 g (0,5 moli) anhidridă succinică și 74 g (0,5 moli) de anhidridă ftalică. Reacția de transesterificare degradativă a durat 1,5 h după atingerea temperaturii de 180°C, iar reacția de esterificare a durat 2,5 h la 205°C. Au distilat 22 ml de apă și glicoli și a rezultat un produs relativ fluid, omogen, brun gălbui, transparent în lumină, cu un indice de aciditate de 3,0 mg KOH/g și un indice de hidroxil de 308 mg KOH/g. 49

# RO 131976 B1

## 1 Exemplul 4 (P1I)

3 S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că în etapa de transesterificare degradativă a PET s-au încărcat, în locul DEG și NPG, 234 g (2,6 moli) 2Me  
5 1,3 PD. Reacția de transesterificare degradativă a durat 1,5 h după atingerea temperaturii  
7 de 180°C iar reacția de esterificare 2 h la 205°C. S-au obținut 20 ml de distilat și un produs galben, omogen, relativ fluid cu un indice de aciditate de 1,5 mg KOH/g și un indice de hidroxil de 362 mg KOH/g.

## 9 Exemplul 5 (P2A)

11 S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că în etapa de transesterificare degradativă a PET s-au încărcat, în loc de NPG, 146 g (1 mol) izosorbit (IS) - produs comercial, iar în etapa de esterificare, în locul anhidridei succinice și anhidridei ftalice, s-au încărcat 146 g (1 mol) acid adipic. Reacția de transesterificare degradativă a durat 2 h  
13 după atingerea temperaturii de 180°C, iar reacția de esterificare 2,5 h la 205°C. S-au obținut  
15 42 ml de distilat și un produs brun, omogen, relativ fluid, cu un indice de aciditate de 2,1 mg KOH/g și un indice de hidroxil de 277 mg KOH/g.

## 17 Exemplul 6 (P2D)

19 S-a repetat procedura descrisă în exemplul 5, cu deosebirea că în etapa de transesterificare degradativă a PET s-au încărcat, în loc de DEG, 144 g (1,6 moli) 2Me-  
21 1,3 PD. Reacția de transesterificare degradativă a durat 2,5 h după atingerea temperaturii de 180°C și reacția de esterificare 2,5 h la 205°C, timp în care s-au colectat 36 ml de distilat. S-a obținut un produs brun gălbui, omogen, transparent în lumină, relativ vâscos la rece, cu un indice de aciditate de 1,5 mg KOH/g și un indice de hidroxil de 228 mg KOH/g.

## 23 Exemplul 7 (P3G)

25 S-a repetat procedura descrisă în exemplul 5, cu deosebirea că în etapa de transesterificare degradativă a PET s-au încărcat, în loc de IS, 161 g (1 mol) N-butildietanolamina (nBuDEA) - produs comercial. Reacția de transesterificare degradativă a durat 1,5 h  
27 după atingerea temperaturii de 180°C, iar reacția de esterificare 2 h la 200-205°C. S-au obținut 45 ml de distilat și un produs brun gălbui, omogen, foarte fluid, cu un indice de aciditate de 5,8 mg KOH/g și un indice de hidroxil de 264 mg KOH/g.

29 Compoziția chimică conform raportului reactanților și caracteristicile fizico-chimice ale oligoester-poliolilor sunt prezentate în tabelul 1.

31 Rezultatele obținute în urma caracterizării oligoester-poliolilor prin <sup>1</sup>H-RMN au oferit informații privind conținutul de glicoli liberi și raportul molar al fracțiilor oligomerice cu mase diferite precum și repartiția unităților structurale în diferite fracții și modul în care acestea sunt legate între ele. S-a evidențiat faptul că produșii sunt amestecuri complexe de oligoesteri micști ai acizilor, inclusiv acizilor grași nesaturați și di(poli)olilor prezenți în masa de reacție și di(poli)oli liberi. Rezultatele se corelează cu rapoartele molare ale reactanților și rezultatele analizelor fizico-chimice. Cromatografia HPLC a trei dintre produșii obținuți a evidențiat o populație majoritară cu masa moleculară medie numerică cuprinsă între 6100 și 7500 g/mol cu un indice de polidispersie de 1,1-1,5 și o fracție minoritară cu o masă moleculară cuprinsă între 100-300 g/mol, formată probabil din glicoli liberi și oligomeri cu masa mică (monomeri).

43 Testarea poliester-eter poliolilor în procesul de obținere a spumelor poliuretanic rigide.

45 Evaluarea în procesul de spumare s-a efectuat conform test pahar, în două variante de formulări de obținere a spumelor poliuretanic rigide ignifugate, prin procedeul de creștere la liber, și a urmărit:

- 47 - reactivitatea amestecului de reacție;
- proprietățile fizico-mecanice ale spumelor obținute, conform ISO 845, ISO 844, ISO 1209 și ISO 2796 metode de determinare standard;
- 49 - conductivitatea termică: conform ISO 8301 metoda standard.



# RO 131976 B1

Componenta poliolică a fost condiționată conform formulelor:	1
Seria standard	
PETOL PZ 360-4G - 50 pg	3
PETOL PM 500-3F - 20 pg	
OLIGOESTER-POLIOL conform invenției - 30 pg	5
TCPP-15 pg	
Glicerina 0-4 pg	7
TEGOSTAB B 8461 - 1,5 pg	
APA - 2 pg	9
Dabco 3 3 LV : 1 pg	
Dimetiletanolamină: 0,8 pg	11
Dabco K15-0,25 pg	
JeffcatT 12-0,12 pg	13
Solkane HFC 365 mfc/227 ea - 20 pg	
Seria L V (vâscozitate mică)	15
PETOL PZ 360-4G - 30 pg	
PETOL 400-3 - 20 pg	17
PETOL PM 500-3F - 20 pg	
OLIGOESTER-POLIOL conform invenției - 30 pg	19
TCPP - 15pg	
Glicerina - 0-4 pg	21
TEGOSTAB B 8461 - 1,5 pg	
APA - 2 pg	23
Dabco 33LV: 1 pg	
Dimetiletanolamină: 0,8 pg	25
Dabco K 15-0,25 pg	
Jeffcat T 12-0,12 pg	27
Solkane HFC 365 mfc/227 ea - 20 pg	
Petol PZ 360-4G: polieter-poliol pe bază de zaharoză, cu funcționalitate medie	29
Petol 400-3: glicerina propoxilată de masă moleculară - 400	
Petol PM 500-3F: polioli Mannich cu masă moleculară 500 și funcționalitate 3, pe bază de fenol	31
TCPP: agent de ignifugare tris(clor-2 propil)fosfat	33
Tegostab 8461: surfactant siliconic - agent de reglare a structurii celulare	
Dabco 33LV: catalizator trietilendiamina 33,3% în dipropilenglicol	35
Dabco K15: catalizator octoat de potasiu 70% în dietilenglicol	
Jeffcat T12: catalizator dibutilstaniu dilaurat	37
Solkane HFC 365 mfc/227 ea: agent de expandare-amestec 86-92% 1,1,1,3,3 pentaflorbutan/8-14% 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropan;	39
Spuma poliuretanică a fost realizată cu formula:	
Componenta poliolică: 100 pg	41
MDI (4,4'-Metilenbis(fenilizocianat)]brut: 112 pg	
Raportul gravimetric 100/112 corespunde unui raport volumetric 1/1 al utilajelor de aplicare prin stropire a spumei poliuretanică rigide.	43
Probele s-au realizat prin turnarea amestecului de reacție în cutie de carton cu dimensiunea 220 x 220 x 150 mm <sup>3</sup> .	45
Comportarea la spumare și rezultatele determinărilor efectuate pe spumele obținute sunt prezentate în tabelul 2.	47

# RO 131976 B1

Variante experimentale de oligoester-polioli pentru spume poliuretanicice rigide, conform invenției

Tabelul 1

Cod	Structura chimică (raportul reactanților), mol/mol PET										Proprietăți fizico-chimice		
	Di(poli)oli							Acizi dicarboxilici					
	DEG	1,3PD	2Me 1,3 PD	NPG	IS	NBu DEA	di-TMP	AS	AF	AA	I <sub>A</sub> , mg KOH/g	I <sub>OH</sub> , mg KOH/g	Vâscozitate 25 <sub>C</sub> , cP
P1E	1,6	-	-	1	-	-	0,4	0,6	0,4	-	2,7	290	16000
P1F	-	1,6	1	-	-	-	0,32	0,6	0,4	-	1,8	268	8000
P1G	1,6	-	1	-	-	-	0,4	0,5	0,5	-	3,0	308	6000
P1I	-	-	2,6	-	-	-	0,4	0,6	0,4	-	1,5	362	12000
P2A	1,6	-	-	-	1	-	0,4	-	-	1	2,1	277	8000
P2D	-	-	1,6	-	1	-	0,4	-	-	1	1,5	228	26000
P3G	1,6	-	-	-	-	1	0,4	-	-	1	5,8	264	2000

# RO 131976 B1

Reactivitatea sistemului de spumare și proprietățile fizico-mecanice ale spumelor obținute

Tabelul 2

Caracteristici	UM	P1E	P1F	P1G	P1I	P2A	P2D	P3G	P1GLV	P1ILV	P2DLV	P3GLV
Compoziție polioli		PET DEG NPG DiTMP AS AF	PET 1,3PD 2Mel, 3PD DiTMP AS AF	PET DEG 2Mel, 3PD DiTMP AS AF	PET 2Mel, 3PD DiTMP AS AF	PET DEG IS DiTMP AA	PET 2Mel, 3PD IS DiTMP AA	PET DEG NBuDEA diTMP AA				
Poliester polioli												
Cifra de hidroxil	mgKOH/g	296,1	289,5	297,8	360	274,64	226,6	258	297,8	360	226,6	258
Aciditate	mgKOH/g	2,7	1,84	3,04	2,54	2,08	1,5	5,87	3,04	2,54	1,5	5,87
Caract.struct. poliester calculate:												
- masa molec., medie, Mn	Daltoni	416,8	426,3	414,4	342,8	449,3	546	478,37				
- aromaticitate	%	25,53	24,96	27,51	31,04	16,92	13,92	15,89				
Compoziția compușilor cu H activ din comp. polioli.:												
- polieteri	%	49,2	49,2	49,2	49,2	49,2	49,2	49,2	49,2	49,2	49,2	49,2
- poliester	%	21,06	21,06	21,06	21,06	21,06	21,06	21,06	21,06	21,06	21,06	21,06
- glicerina	%	0,8	0,8	0,8	-	0,8	1,4	1,4	0,8	-	0,8	0,8
Caracteristici comp.polioli.												
- cifra de hidroxil	mgKOH/g	273,5	272,1	273,9	281,1	269,1	269,8	276,5 5,32	315,1	343,2	298,8	305,8
- aromaticitate	%	6,67	6,6	6,95	7,4	5,47	5,05		6,95	7,04	5,05	5,32

# RO 131976 B1

Tabelul 2 (continuare)

Caracteristici	UM	P1E	P1F	P1G	P1I	P2A	P2D	P3G	P1GLV	P1ILV	P2DLV	P3GLV
Reactivitate sistem:	Sec	5	5	5	6	5	5	7	6	6	8	7
- timp cremare	Sec	23	22	22	26	20	19	23	24	24	28	26
- timp de gel	Sec	29	28	26	28	28	26	28	28	26	32	28
- timp de creștere	Sec	29	29	26	30	29	28	32	30	29	35	32
- timp lipiciozitate												
Proprietăți spuma:												
- densitate	Kg/m <sup>3</sup>	40,3	39,67	36,43	40,6	38	40,1	33,34	37,8	35,7	37,9	36,1
- rezistența la compresie	kPa	357	297,3	276,7	328	257	243	264	285	192	252	244
- rezistența la încovoiere	kPa	500	385	357	400	330	350	340	385	385	330	400
- stab.dimens. 24h/80°C	%vol	+0,58	-0,6	-0,588	-0,66	-0,4	-0,53	-0,33	-1,1	-0,57	-0,6	-0,67
- friabilitate	%	0,5	0,7	0,81	1,41	1,7	2,6	2,6	1,74	1,38	2,04	1,55
- conductivitate termică la 10°C	W/mK	0,0244	0,0238	0,0235	0,0239	0,0248	-	0,0252	0,0257	0,0255	0,0259	0,0256
20°C		0,0255	0,0248	0,0246	0,0266	0,0257		0,0261	0,0266	0,0264	0,0268	0,0264
30°C		0,0266	0,0260	0,0259	0,0276	0,0267		0,0272	0,0278	0,0276	0,0279	0,0274
Temp. tranziție sticloasă, T <sub>g</sub>	°C	152	153	156	144	155	153	154	135	139	146	127
Temp. pierdere de masă 5%	°C	224,4	220,1	219,1	212,9	233,6	222,16	225,2	204,3	218	232,2	234,4
Temp. la viteză max. de degrad.	°C	300,5	301,9	301,8	300,2	301,3	300,3	301,8	302,4	300,4	301,4	299,3
Rezid. 700°C	%	16	20	19	11	30	22	13	4	15	30	18

Mn = masa moleculară medie = 56100 x Fn/OH; Fn = Funcționalitate = 2,2; Aromaticitate = Masa nucleu aromatic/Mn; Aromaticitate poliester = (moli PET + moli AF) x 76/Mn; Aromaticitate amestec polieteri = 14 pbw Mannich x 0,223 = 3,1

1. Oligoester-polioli aromatic-alifatici, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din 16,5...35% unități structurale din acizi dicarboxilici aromatici sau derivați, 6...18% unități structurale din acizi carboxilici alifatici sau derivați cu 4-6 atomi de carbon, 60...63% unități structurale din dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari, ramificați sau ciclici cu 2-6 atomi de carbon sau dialcanolamine substituie, 2...7% unități structurale din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6 funcțiuni hidroxil primare și 6...8% gravimetric ulei vegetal. 1
2. Oligoester-polioli conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, acizii dicarboxilici aromatici sau derivații acestora pot fi acid tereftalic provenit din PET sau un amestec de acid tereftalic provenit din PET și anhidridă ftalică, acizii dicarboxilici alifatici sau derivații acestora pot fi anhidrida succinică sau acid adipic, diolii alifatici sau oxialchilendiolii liniari, ramificați sau ciclici sau dialcanolaminele substituie pot fi: etilenglicol, dietilenglicol, 1,3 propandiol, 2-metil 1-3 propandiol, 2,2-dimetil 1-3 propandiol, izosorbit, N-butildietanolina sau amestecuri ale acestora, oxialchilen polioli pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol, preferabil di-trimetilolpropan, iar uleiul vegetal nu conține grupări hidroxil libere și poate fi ulei de floarea soarelui sau ulei de soia. 3
3. Oligoester-polioli conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din 32-35% unități structurale provenind din PET și până la 65-68% unități structurale de monomeri provenind din resurse regenerabile sau selecționați dintre cei care pot fi obținuți din resurse regenerabile prin procedee biochimice și/sau chimice. 5
4. Oligoester-polioli conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, are masa moleculară medie cuprinsă între 300-8000, funcționalitate 2,2, indice de hidroxil cuprins între 230-350 și vâscozitate dinamică la 25°C între 2000-26000 cP. 7
5. Oligoester-polioli aromatic-alifatic conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, este utilizat în compoziții pentru spume poliuretanic rigide în proporție de până la 30% în amestecul de polioli. 9
6. Procedeu de obținere a unui oligoester-poliol definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, acesta constă în: (1) transesterificarea degradativă a deșeurilor de PET în prezența unui amestec de dioli alifatici sau oxialchilen dioli, oxialchilen polioli și ulei vegetal și a unor catalizatori organici în procente molare față de PET cuprinse între 1,2 și 3,6, la temperatură maximă de 180°C, timp de 1,5-2 h; (2) esterificarea produșilor obținuți în prima etapă cu acizi dicarboxilici alifatici sau derivați sau amestecuri ale acestora cu acizi dicarboxilici aromatici sau derivați, la temperatură maximă de 205°C și presiune atmosferică, timp de 2-2,5 h, cu distilarea apei rezultate din reacție. 11
7. Procedeu de obținere a unui oligoester-poliol conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că**, respectivii catalizatori organici pot fi baze amidinice biciclice, preferabil 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena(DBU). 13

