



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00956

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

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

(71) Solicitant:
• 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.PRĂSILEI NR.8, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la oligoester-polioli și un procedeu pentru obținerea acestora, utilizați pentru fabricarea spumelor poliuretanice rigide. Oligoester-poliolii conform invenției cuprind unități structurale provenind din deșeuri de polietilentereftalat (PET) și unități structurale de monomeri provenind din surse regenerabile. Procedeu conform invenției constă în transesterificarea degradativă a deșeurilor de PET în prezența unui amestec de dioli alifatici și/sau oxialchilendioli și/sau dialcanolamine

substituite, oxialchilenpolidioli și ulei vegetal, și a unor catalizatori organici amidinici, la o temperatură maximă de 180°C, esterificarea produșilor rezultați cu acizi dicarboxilici alifatici ca atare sau în amestec cu acizi dicarboxilici aromatici, la o temperatură maximă de 205°C și presiune atmosferică, timp de 120...150 min, cu distilarea apei de reacție.

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 conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**OLIGOESTER-POLIOLI AROMATIC-ALIFATICI DIN DEȘURI DE
POLIETILENTEREFTALAT ȘI MONOMERI PROVENIND DIN RESURSE
REGENERABILE ȘI PROCEDU DE OBTINERE A ACESTORA**

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

Epuizarea materilor prime fosile, creșterea prețului petrolului și problemele ecologice asociate cu emisiile de CO₂ au impus măsuri drastice pentru economisirea energiei, dezvoltarea unor resurse alternative de substanțe chimice, precum și recuperarea și reciclarea deșeurilor polimerice. În ultimele decenii se observă o creștere exponențială a interesului pentru utilizarea resurselor regenerabile, atât în domeniul științific cât și în cel industrial. Produse obținute din biomasă, conținând diverse funcțiuni, au fost folosite ca precursori în obținerea produselor chimice, acesta constituind conceptul cheie al biorafinării. Au apărut astfel tehnologii care furnizează noi monomeri, noi materiale și noi produse de consum provenind din biomasă, care înlocuiesc nevoia de materii prime de origine petrolieră. Folosirea poliolilor pe bază de carbohidrați sau uleiuri vegetale în formulările pentru spume poliuretanic este una dintre tendințele ecologice actuale în cercetare. Natura lipofilă a uleiurilor vegetale ca cele de: soia, floarea soarelui, in, ricin, palmier și tal, utilizate la prepararea poliester-poliolilor aromatici, a crescut solubilitatea acestora în hidrocarburi, ceea ce a permis utilizarea unui spectru larg de hidrocarburi ecologice ca agenți de expandare (de ex. n-pentan; isopentan; ciclopentan). [„Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids” Sylvain Caillol, Myriam Desroches, Gilles Boutevin, Cedric Loubat, Remi Auvergne, Bernard Boutevin Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012, 114, 1447]

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

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

Astfel, cererea de brevet **US 2012/0214891 A1** Gehringer et al. (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, selectați dintre : glicerină, 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 polioliol preparat în prealabil prin alcoxilarea unui polioliol alifatic cu funcționalitate cel puțin egală cu 2, complicând astfel procesul de reacție, în timp ce procedeul descris prezintă dezavantajul că utilizează catalizatori metalici, în prezența cărora procesul de sinteza necesită o temperatură maximă de 240-260 °C.

Cererea de brevet **WO 2013154874 A1**, publicată și ca CA2869739A1, CN104379630A, EP2836534A1, US20150051304 David J. Shieh (Oxid L.P) și încorporând revendicările brevetului american anterior **US 6,133,329** Shieh D. et al. (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 ftalica, acid izoftalic sau amestecuri ale acestora, 0- 17 % gravimetric glicerină, 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 in 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-poliolioli au o funcționalitate cuprinsă între 2,8-3,2, un indice de hidroxil cuprins între 300-400 și o vâzcozitate 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. Procedeul 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 energice.

Este cunoscut de asemenea un poliester-polioliol 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 poliuretanului, prezintă un indice de aciditate < 3 mg KOH/g, funcționalitate între 2-3, vâzcozitate cinematică cuprinsă între 2500-100000

cSt, Indice de hidroxil 250 -600 mg KOH/g. Poliester-poliolul este produsul de reacție a unui amestec cuprinzând o componentă acidă, care poate fi: acid tereftalic, anhidridă ftalică, anhidridă trimellitică, etc și/sau cel puțin unul din produsele secundare conținând esteri selecționate din: deșeu de la fabricarea dimetiltereftalatului, deșeu de PET, deșeu de la fabricarea anhidridei ftalice, etc, acizi polibazici alifatici sau esteri derivați, o componentă glicolică constând în etilenglicol, propilen glicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, sau un amestec al acestora, un agent cu proprietăți catalitice în reacțiile poliuretanului, care constă într-un aminoalcool terțiar nealcoolat, nominalizat ca trietanolamina, printr-un proces care are loc la temperaturi maxime de 225-250 °C, sub vid maxim 100 mmHg, în prezența unui catalizator metalic de esterificare, care poate fi : acetat de mangan, oxid de stibiu, oxid de plumb, clorură de staniu, oxid de staniu, titanat sau amestecuri ale acestora, și incorporand un agent de creștere a funcționalității, care poate fi glicerină, pentaeritritol, alfa-metilgucozidă, sucroză, sorbitol, trimetilolpropan, trimetiloletan, un aminoalcool terțiar sau amestecuri ale acestora.

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

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

Astfel brevetul american **US 8542477 B2** Alabdulrahman et. al. (International Business Machines Corporation), descrie o metodă de depolimerizare a PET care folosește ca agenți de scindare dioli continand 2-5 atomi de carbon în exces, în prezența unor catalizatori organici amidinici, la temperaturi de 120 °C sau mai mult, cu formarea de bishidroxialchiltereftalați, cu un conținut de oligomeri mai mic decât în cazul utilizării catalizatorilor guanidinici, în aceleași condiții. Săruri ale compușilor amidinici cu diferiți acizi, inclusiv acizi dicarboxilici, obținute separat sau în situ, în

timpul reacției de depolimerizare a PET, sunt deasemenea menționate ca având activitate catalitică. Procedul vizează obținerea bisesterilor tereftalici și nu menționează nicio modificare chimică ulterioară posibilă a produșilor de reacție ca atare, în sensul obținerii altor polimeri sau unor intermediari pentru alți polimeri.

Este cunoscută deasemenea o metodă de depolimerizare a polimerilor conținând legături electrofile, descrisă în Brevetul **US 8,492,504** Hedrick, et al. (International Business Machines Corporation, The Board Of Trustees Of The Leland Stanford Junior University), prin reacția cu reactanți nucleofili, în prezența unor derivați guanidinici. Reactanții nucleofili pot fi alchildioli, arildioli, alchildiamine, arildiamine, aminoalcooli, aminotiooli și alții. Transesterificări degradative ale unor esteri de acizi carboxilici cu polimeri conținând grupări electrofile sunt deasemenea menționate. Metoda este exemplificată pentru PET, în reacția cu etilenglicol, etanolamină, etilendiamină, 4-amino-benzilamină, anilină, tetrahidrofuran, etc. Autorii nu menționează posibilitatea utilizării ca atare a produșilor obținuți, în sensul obținerii altor polimeri sau unor intermediari pentru alți polimeri, prin modificări chimice ulterioare.

Brevetul **US 8,546,513 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 de ore, 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.

Problemele pe care le rezolvă invenția constau în: încorporarea în oligoester-polioli intermediari și, în consecință, în spumele poliuretanic termiozolante obținute din aceștia, a unei cantități apreciabile de monomeri provenind din resurse regenerabile sau care pot fi obținuți din resurse regenerabile prin procedee biochimice și/sau chimice, oferind astfel potențiale 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 vedere reproducerea proprietăților necesare ale oligoester-poliolilor cu efect asupra procesului de obținere a spumelor poliuretanic sau a proprietăților acestora; scăderea consumurilor de energie ale proceselor de sinteză a oligoester-poliolilor încorporând deșeuri de polietilentereftalat și, în consecință, ale proceselor de obținere a spumelor poliuretanic termiozolante obținute din aceștia, propunând, în același timp, un procedeu de reciclare a PET avantajos din punct de vedere energetic și ecologic.

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 substituie, 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-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol, preferabil di-trimetilolpropan și 6-8 % gravimetric ulei vegetal care nu conține grupări hidroxil libere și poate fi ulei de floarea soarelui sau ulei de soia, asigurându-se astfel proprietățile fizico-chimice necesare în formulările pentru spume poliuretanic rigide (indice de hidroxil, funcționalitate, stare de agregare lichidă, fără depunere de solide la stocare, viscozitate, compatibilitate cu polieter-polioli care intră, alături de oligoester-polioli, în formulările pentru prepararea spumelor poliuretanic vizate, compatibilitate îmbunătățită cu agenții porogeni ecologici precum și structuri chimice relativ rigide, cu grad ridicat de aromaticitate, cu efect asupra proprietăților fizico-mecanice și reacției la foc a spumelor poliuretanic);

- 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.

Procedeele 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-Diazabicyclo[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 ore; (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 ore, cu distilarea apei rezultate din reacție, utilizarea catalizatorilor organici permițând desfășurarea reacțiilor mai sus menționate în condiții de reacție mai blânde și în timp mai scurt decât în cazul proceselor tradiționale de transesterificare degradativă a PET și esterificare a oligomerilor rezultați cu acizi dicarboxilici, ceea ce conduce la reduceri apreciabile ale consumurilor energetice.

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- reducerea consumului de materii prime derivând din prelucrarea petrolului, prin utilizarea unei cantități semnificative de deșeu polimeric care pune serioase probleme de mediu și utilizarea unor materii prime provenind din resurse regenerabile, conform ultimelor tendințe ecologice de dezvoltare a produselor de proveniență biologică;
- scăderea semnificativă a consumurilor energetice prin utilizarea unor condiții de reacție mai blânde;
- evitarea obținerii de produse secundare și deșeuri toxice sau care necesită separare, recuperare sau distrugere, cu excepția apei rezultate din reacție în cantități relativ mici (maxim 2,5 % gravimetric față de produsul final);
- diversificarea producției de oligoester-polioli intermediari pentru spume poliuretanică, prin realizarea unui produs care conține în compoziția sa un deșeu polimeric 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.

Procedeul de sinteză a unor poliester-eter polioli din deșeuri de polietilentereftalat descris de prezenta invenție este un procedeu de glicoliză –esterificare- transesterificare în topitură.

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

Indicele de aciditate (I_A) al poliester-polieter poliolilor s-a determinat conform ASTM-D4662 -98 Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea acidității și alcalinității 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;

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

Spectrele 1H -RMN ale probelor de oligoester-polioli în cloroform deuterat au fost înregistrate pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz;

Determinarea distribuției maselor moleculare ale oligoester-poliolilor s-a realizat pe un Cromatograf HPLC Agilent Technologies 1200, coloana PL gel mixed C, 300 x 75 mm, particule 5 μ m, 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°C –700°C; atmosferă de azot.

Analiza mecanică în regim dinamic (DMA) a spumelor poliuretanică s-a realizat pe un analizor TRITON DMA Q 800 (TA-Instruments), domeniul de temperatura -50 +400 °C;

Exemplul 1 (PIE)

Într-un balon cu 4 gâturi cu capacitatea de 1 l, încălzit într-o baie de ulei cu termoregulator, prevăzut cu agitator cu turație variabilă (60- 200 rotații / 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 ~ 40.000, Interval de topire 254-260°C, I_{OH} , 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 flarea soarelui și 5,47 g (36 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) – produs comercial, catalizator. Sub atmosferă inertă (N_2), s-a ridicat temperatura și s-a

menținut, sub agitare, timp de 2h 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 ore 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 viscos la rece, cu un Indice de aciditate de 2,7 mg KOH/g și un Indice de hidroxil de 290 mg KOH/g

Exemplul 2 (P1F)

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 ore după atingerea temperaturii de 180 °C, iar reacția de esterificare a durat 2 ore 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

Exemplul 3 (P1G)

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) 2Me1,3 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 ore după atingerea temperaturii de 180 °C, iar reacția de esterificare a durat 2,5 ore 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

Exemplul 4 (P1I)

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) 2Me1,3PD. Reacția de transesterificare degradativă a durat 1,5 ore după atingerea temperaturii de 180 °C iar reacția de esterificare 2 ore 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.

Exemplul 5 (P2A)

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 (1mol) 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 ore după atingerea temperaturii de 180 °C, iar reacția de esterificare 2,5 ore la 205 °C. S-au obținut 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.

Exemplul 6 (P2D)

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-1,3 PD. Reacția de transesterificare degradativă a durat 2,5 ore după atingerea temperaturii de 180 °C și reacția de esterificare 2,5 ore la 205 °C, timp în care s-au colectat 36 ml de distilat. S-a obținut un produs brun galbui, omogen, transparent în lumină, relativ viscos la rece, cu un Indice de aciditate de 1,5 mg KOH/g și un Indice de hidroxil de 228 mg KOH/g.

Exemplul 7 (P3G)

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 (1mol) N-butildietanolamina (nBuDEA) – produs comercial. Reacția de transesterificare degradativă a durat 1,5 ore după atingerea temperaturii de 180 °C, iar reacția de esterificare 2 ore 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.

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

Rezultatele obținute în urma caracterizării oligoester- poliolilor prin ¹H-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).

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

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

- reactivitatea amestecului de reacție
- proprietățile fizico-mecanice ale spumelor obținute, conform ISO845, ISO844, ISO1209 și ISO2796 metode de determinare standard;
- conductivitatea termică: conform ISO 8301 metoda standard

Componenta poliolica a fost condiționată conform formulelor:

Seria standard

PETOL PZ 360-4G - 50 pg

PETOL PM 500-3F - 20 pg

OLIGOESTER-POLIOL conform invenției – 30 pg

TCPP – 15 pg

Glicerină- 0-4 pg

TEGOSTAB B 8461- 1,5 pg

APA- 2 pg

Dabco 33LV : 1 pg

Dimetiletanolamină: 0,8 pg

Dabco K15-0,25 pg

Jeffcat T12-0,12 pg

Solkane HFC 365mfc/227 ea- 20 pg

Seria LV(viscozitate mică)

PETOL PZ 360-4G- 30 pg

PETOL 400-3 - 20 pg

PETOL PM 500-3F- 20 pg

OLIGOESTER-POLIOL conform invenției – 30 pg

TCPP – 15 pg

Glicerină- 0-4 pg

TEGOSTAB B 8461 - 1,5 pg

APA- 2 pg

Dabco 33LV : 1 pg

Dimetiletanolamină: 0,8 pg

Dabco K15-0,25 pg

Jeffcat T12-0,12 pg

Solkane HFC 365mfc/227 ea- 20 pg

Petol PZ 360-4G: polieter-poliol pe bază de zaharoză, cu funcționalitate medie

Petol 400-3: glicerină propoxilată de masă moleculară ~400

Petol PM 500-3F: polioli Mannich cu masă moleculară 500 și funcționalitate 3, pe bază de fenol

TCPP: agent de ignifugare tris(clor-2 propil)fosfat

Tegostab 8461: surfactant siliconic – agent de reglare a structurii celulare

Dabco 33LV: catalizator trietilendiamina 33,3% in dipropilenglicol

Dabco K15: catalizator octoat de potasiu 70% in dietilenglicol

Jeffcat T12: catalizator dibutilstaniu dilaurat

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-Heptafluoropropane;

Spuma poliuretanică a fost realizată cu formula :

Componenta poliolica : 100 pg

MDI (4,4'-Metilenbis(fenilisocianat)]brut : 112 pg

Raportul gravimetric 100/112 corespunde unui raport volumetric 1/1 al utilajelor de aplicare prin stropire a spumei poliuretanică rigide

Probele s-au realizat prin turnarea amestecului de reacție în cutie de carton cu dimensiunea 220 x 220 x150 mm³

Comportarea la spumare și rezultatele determinărilor efectuate pe spumele obținute sunt prezentate în TABELUL 2

TABELUL 1 Variante experimentale de oligoester-polioli pentru spume poliuretane rigide, conform invenției.

Cod	Structura chimică (raportul reactanților), mol/mol PET										Proprietăți fizico-chimice			
	Di(poli)oli					Acizi dicarboxilici					I _A , mg KOH/g	I _{OH} , mg KOH/g	Viscozitate 25°C, cP	
	DEG	1,3PD	2Me 1,3PD	NPG	IS	NBu DEA	di-TMP	AS	AF	AA				
P1E	1,6	-	-	1	-	-	0,4	0,6	0,4	-	2,7	290	16.000	
P1F	-	1,6	1	-	-	-	0,32	0,6	0,4	-	1,8	268	8.000	
P1G	1,6	-	1	-	-	-	0,4	0,5	0,5	-	3,0	308	6.000	
P1I	-	-	2,6	-	-	-	0,4	0,6	0,4	-	1,5	362	12.000	
P2A	1,6	-	-	-	1	-	0,4	-	-	1	2,1	277	8.000	
P2D	-	-	1,6	-	1	-	0,4	-	-	1	1,5	228	26.000	
P3G	1,6	-	-	-	-	1	0,4	-	-	1	5,8	264	2.000	

TABELUL 2 Reactivitatea sistemului de spumare și proprietățile fizico-mecanice ale spumelor obținute

Caracteristici	UM	PIE	PIF	PIG	PII	P2A	P2D	P3G	PIGLV	PIILV	P2DLV	P3GLV
Compozitie polioli		PET DEG NPG DiTMP AS AF	PET 1,3PD 2Me1,3PD DiTMP AS AF	PET DEG 2Me1,3PD DiTMP AS AF	PET 2Me1,3PD DiTMP AS AF	PET DEG IS DiTMP AA	PET 2Me1,3PD 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				
Compozitia compuşilor 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	315,1	343,2	298,8	305,8
-aromaticitate	%	6,67	6,6	6,95	7,4	5,47	5,05	5,32	6,95	7,04	5,05	5,32
Reactivitate sistem:												
-timp cremare	Sec	5	5	5	6	5	5	7	6	6	8	7
-timp de gel	Sec	23	22	22	26	20	19	23	24	24	28	26

-timp de crestere	Sec	29	28	26	28	28	28	26	28	28	26	32	28
-timp lipiciozitate	Sec	29	29	26	30	29	28	28	32	30	29	35	32
Proprietati spuma :													
-densitate	Kg/m ³	40,3	39,67	36,43	40,6	38	33,34	40,1	37,8	37,8	35,7	37,9	36,1
-rezistenta la compresie	kPa	357	297,3	276,7	328	257	264	243	285	285	192	252	244
-rezistenta la incovoiere	kPa	500	385	357	400	330	340	350	385	385	385	330	400
-stab.dimens. 24h/80°C	%vol	+0,58	-0,6	-0,588	-0,66	-0,4	-0,33	-0,53	-1,1	-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	1,74	1,38	2,04	1,55
-conductivitat. termica la 10°C	W/mK	0,0244	0,0238	0,0235	0,0239	0,0248	0,0252	-	0,0257	0,0257	0,0255	0,0259	0,0256
20°C		0,0255	0,0248	0,0246	0,0266	0,0257	0,0261		0,0266	0,0266	0,0264	0,0268	0,0264
30°C		0,0266	0,0260	0,0259	0,0276	0,0267	0,0272		0,0278	0,0278	0,0276	0,0279	0,0274
Temp. tranzitie sticloasa, Tg	°C	152	153	156	144	155	154	153	135	135	139	146	127
Temp. pierdere de masa 5%	°C	224,4	220,1	219,1	212,9	233,6	225,2	222,16	204,3	204,3	218	232,2	234,4
Temp. la viteza max. de degrad.	°C	300,5	301,9	301,8	300,2	301,3	301,8	300,3	302,4	302,4	300,4	301,4	299,3
Rezid. 700°C	%	16	20	19	11	30	13	22	4	4	15	30	18

Mn = masa moleculara medie = $56100 \times Fn / OH$; Fn = Functionalitate = 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

**OLIGOESTER-POLIOLI AROMATIC-ALIFATICI DIN DEȘURI DE
POLIETILENTEREFTALAT ȘI MONOMERI PROVENIND DIN RESURSE
REGENERABILE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

REVEDICĂRI

1. Oligoester-polioli aromatic-alifatici caracterizați prin aceea că sunt constituiți din: 16,5-35 % unități structurale provenind din acizi dicarboxilici aromatici sau derivați; 6-18 % unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici sau derivați cu 4-6 atomi de carbon; 60 - 63% unități structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari, ramificați sau ciclici cu 2-6 atomi de carbon sau dialcanolamine substituie; 2-7 % unități structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6 funcțiuni hidroxil primare și 6-8 % gravimetric ulei vegetal;
2. Oligoester-polioli conform revendicării 1 caracterizați prin aceea că acizii dicarboxilici aromatici sau derivați ai acestora pot fi acid tereftalic provenit din PET sau un amestec de acid tereftalic provenit din PET și anhidridă ftalică, acizii dicarboxilici alifatici sau derivați ai 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-butildietanolamina sau amestecuri ale acestora, oxialchilen polioli pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol, preferabil di-trimetilolpropan, uleiul vegetal nu conține grupari hidroxil libere și poate fi ulei de floarea soarelui sau ulei de soia.
3. Oligoester-polioli conform revendicării 2, caracterizați prin aceea că sunt constituiți 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;
4. Oligoester-polioli conform revendicării 3, caracterizați prin aceea că au masa moleculară medie cuprinsă între 300 -8000, funcționalitate 2,2, Indice de hidroxil cuprins între 230-350 și viscozitate dinamică la 25°C între 2000 -26000 cP.
5. Oligoester-polioli conform revendicării 4, caracterizați prin aceea că sunt compatibili cu polieter-polioli utilizați în mod uzual la obținerea spumelor poliuretane rigide, formând cu aceștia amestecuri omogene și stabile timp îndelungat și pot fi utilizați în compoziția formulărilor pentru

spume poliuretanic rigide în proporție de până la 30 % din amestecul de polioli, conducând la proprietăți fizico-mecanice ale acestora similare celor ale spumelor poliuretanic rigide standard.

6. Un procedeu de obținere a unor oligoester-polioli conform revendicărilor 1 și 2, caracterizat 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 în procente molare față de PET cuprinse între 1,2 și 3,6, la temperatură maximă de 180°C, timp de 1,5-2 ore; (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 ore, cu distilarea apei rezultate din reacție.
7. Un procedeu de obținere a unor oligoester-polioli 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).