



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00011

(22) Data de depozit: 07/01/2016

(41) Data publicării cererii:
30/08/2017 BOPI nr. 8/2017

(71) Solicitant:
• BETA MEG INVEST S.R.L.,
STR. MIHAIL GEORGESCU NR. 27A,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• DRAGOESCU MARIUS FLORIN,
STR. STICLARI NR. 23B,
BOLDEȘTI-SCĂENI, PH, RO;

• PENA CORNELIA ADRIANA,
STR. CAP. ILINA NR. 11, BL. 21, SC. 2,
ET. 3, AP. 27, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• KOHLER ALEXANDRU ERNEST,
STR. MĂRȚIȘOR NR. 2-4, BL. PETROL
SC.C, ET. 4, AP. 9, ARAD, AR, RO

(54) SINTEZA ÎN CÂMP DE MICROUNDE A UNOR POLIESTER
POLIOLI RAMIFICAȚI, PE BAZĂ DE DEȘEURI DE PET ȘI
MATERII GRASE DE PASĂRE

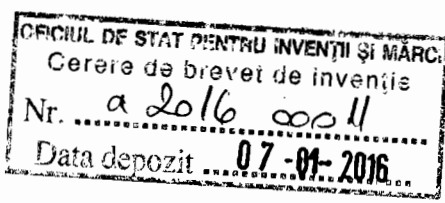
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor poliesteri polioli ramificați, utilizați pentru realizarea rășinilor polimerice de tip alchidic. Procedeu conform invenției constă în solvoliza unor deșeuri de polietilen tereftalat cu monoacilpoliol sintetizat prin reacția de alcooliză a unor grăsimi de origine animală, în prezența

unui polioli, într-un reactor cu încălzire cu microunde cu frecvența de 2,45 GHz, la o densitate de microunde de 10...600 W/kg.

Revendicări: 3





Titlul invenției:

„SINTEZA ÎN CÂMP DE MICROUNDĂ UNOR POLIESTER POLIOLI RAMIFICAȚI PE BAZĂ DE DEȘEURI DE PET ȘI MATERII GRASE DE PASĂRE”

Descriere:

În domeniul materialelor peliculogene, deși au fost dezvoltate diferite sisteme cu aplicații variate piața de rășini alchidice cunoaște o creștere constantă. Rășinile alchidice sunt poliesteri polioli care conțin în măsură mai mare sau mai mică acizi monocarboxilici. Materiile prime pentru obținerea de rășini alchidice sunt constituite în general din acizi dicarboxilici, polioli și acizi monocarboxilici obținuți din materii grase (trigliceride vegetale și sau animale, acizi grași liberi). Ca urmare a diversificării utilizării materiilor grase ca materii prime pentru obținerea de biocombustibili (biodiesel) sau de produși ecologici pentru diferite aplicații (ex. fluide hidraulice, demulanți etc), cercetările actuale sunt orientate pentru găsirea de surse secundare de materii prime grase pentru a suplini cererea din segmentul de rășini alchidice. În afară de sursele tradiționale de materii grase vegetale (uleiuri de floarea soarelui, in, soia, palmier etc), considerate surse primare, o sursă aparte o constituie recuperarea deșeurilor de ulei vegetal sau grăsime animală.

Brevetul US 9175245 B2 se referă la utilizarea trigliceridelor naturale (uleiuri de floarea soarelui, palmier, cocos) în condiții catalitice în vederea obținerii de amide grase și derivați cu aplicații ca agenți activi de suprafață.

Brevetul US 8895689 B3 se refera la obținerea de rășini alchidice pentru care, sursa de acizi grași o constituie deșeurile de ulei vegetal utilizat la gătire caracterizate de un conținut de acizi grași liberi situat între 4 și 15 % masice în cazul grăsimii galbene respectiv până la 60% masic în cazul grăsimii maro. Metoda de obținere a rășinii alchidice presupune reacția dintre deșeurile de ulei de gătit, un polioli, un acid policarboxilic aromatic sau alifatic sau un produs de polimerizare esterificat. Avantajul pe care îl menționează inventatorii îl constituie faptul că, față de metodele convenționale, deșeurile contaminate de ulei de gătit pot fi utilizate ca atare pentru producerea de rășini alchidice acceptabile comercial. O provocare a sintezei de rășini alchidice o constituie evitarea formării de polietilentereftalat ca produs secundar de reacție.

Dezavantajul pe care îl prezintă brevetul menționat constă în :

- consumuri suplimentare de reactanți pentru a compensa pierderile datorate formării acroleinei în timpul procesului
- impactul contaminanților asupra cineticii de reacție respectiv asupra structurii finale a rășinii alchidice.

Problema tehnică pe care o rezolvă propunerea de invenție constă în obținerea în câmp de microunde de poliester polioli ramificați cu aplicații în obținerea de rășini polimerice tip alchidic pentru acoperiri organice filmogene.

În general, proprietățile unei acoperiri organice se îmbunătățesc odată cu creșterea masei și complexității moleculare a polimerului final. Pentru atingerea acestui deziderat pe cale chimică se cunosc două metode:

- realizarea unor sisteme termoplastice caracterizate prin aceea că se folosesc soluții sau dispersii de polimeri cu mase moleculare suficient de mari pentru a asigura proprietățile specifice ale filmului, fără alte schimbări chimice sau ale masei moleculare, formarea filmului rezultând din evaporarea solventului sau a diluantului.
- realizarea unor sisteme termorigide care are la bază o structură moleculară complexă realizată din reacția dintre polimeri predominant liniari dar reactivi, în timpul sau după evaporarea solventului din pelicula aplicată.

Proiectarea moleculară a structurilor permite obținerea de produse cu proprietăți controlate. În cazul rășinilor alchidice, obținerea unor structuri complexe pentru bazele de rășini are în vedere introducerea controlată de agenți de ramificare structurală (polioli).

Este cunoscut faptul ca sinteza in sistem convențional folosind un reactor incalzit cu aburi sau cu rezistente electrice este insotita de cateva inconveniente:

- procesul de încălzire este energofag și cronofag
- încălzirea se produce de la perete către interiorul masei de reacție (conducție)

Sistemul neconventional bazat pe utilizarea microundelor in sinteza compusilor organici prezinta urmatoarele avantaje:

- consumurile energetice sunt reduce
- durata de sinteza se reduce cu 20 până la 80%
- încălzirea masei de reacție se produce instantaneu în întreaga masă
- randamentul reacției este ridicat, atingând valori de 90 – 95%.

Problema tehnică pe care o rezolva inventia constă în utilizarea unui procedeu neconventional de sinteză organică cu microunde în vederea fabricării la randamente mari și cu consumuri energetice reduse a unor poliesteri poliolioli pentru obținerea de rășini alchidice tip poliesteri.

Pentru sinteza poliester polioliolilor s-a utilizat un reactor cu microunde multimod cu termostatare, echipat cu agitator tip ancora și condensator (descendent în cazul reacției de esterificare respectiv un condensator de reflux în cazul reacției de transesterificare). Generatorul de microunde (magnetronul) al reactorului lucrează la frecvența de 2.450 GHz, și la un nivel al densității de putere în microunde de 10 - 500 W/kg amestec de reacție, de preferință 30-250 W/kg amestec de reacție.

Obținerea în câmp de microunde de poliesteri poliolioli ramificați conform propunerii de invenție prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea unor structuri cu grad de ramificare controlat;
- modelarea adsorbției pe diferite substraturi, în special polare, prin introducerea controlată în structură a unor componente necondensate cu legături duble conjugate;
- valorificarea superioară a materiilor grase de pasăre (amestec de trigliceride și acizi grași liberi);
- valorificarea superioară a deșeurilor de polietilentereftalat (PET)
- reducerea consumului energetic prin realizarea sintezelor în câmp de microunde .

Sinteza în câmp de microunde a unui baze de rășină alchidică tip poliesteri poliolică în conformitate cu descrierea de brevet, presupune obținerea într-o primă etapă a unui monoacilpoliolol utilizat ulterior pentru solvoliza unui poliesteri (polietilentereftalat - PET). Astfel, într-o primă etapă se obțin monoacilpoliololul utilizând trigliceride de natură animală și un polioliol în raport molar cuprins între 1:1,1 și 1:0,6. Polioliolul prezintă minim trei grupări hidroxil legate la atomi de carbon primar și / sau secundar, exemplificat prin glicerol, trimetilol propan, trietanolamina, pentaeritrită, sorbitol, utilizați individual sau în amestec în procesul de sinteză a monoacilpoliololului. Sinteza are loc în prezența unui catalizator bazic tip hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu sau hidroxid de calciu, utilizat în procent masic de 0,01...0,6% față de masa de trigliceride. Temperatura de lucru pentru această etapă este situată în intervalul 160...250°C, de preferință între 180...235°C. Trigliceridele utilizate sunt de natură animală, provenind din procesul de sterilizare și presare a deșeurilor animale tip galinacee, caracterizate printr-un conținut de acizi grași liberi de maxim 15% masic sub formă de acid oleic, de preferință de maxim 10% masic, compoziția în acizi grași fiind:

Componenți	Compoziția, % masic
------------	------------------------

Acid miristic	1,0...1,4
Acid miristoleic	0,1...0,5
Acid palmitic	20,0...24,0
Acid palmitoleic	6,3...7,3
Acid stearic	6,0...7,8
Acid oleic	30,2...33,0
Acid linoleic	20,0...21,0
Acid linolenic	1,6...2,4

Într-o a doua etapă are loc solvoliza atmosferică a deșeurilor de polietilentereftalat (PET) în prezența monoacilpoliolului (MAP) ca agent de solvoliză în raport masic PET:MAP cuprins între 0,2 și 1,1, de preferință între 0,4 și 0,9. Temperatura de lucru este situată între 240...320°C, de preferință între 260...300°C.

În timpul sintezei bazelor de rășini alchidice se obține ca produs rezidual apă care provine din materiile prime ca impuritate și ca apă de reacție din policondensarea reactanților în condiții date. Îndepărtarea apei se poate realiza utilizând metode cunoscute în tehnologia chimică, cum ar fi: coloană de distilare, distilare la presiune redusă, distilare azeotropă, ultrasonare sau combinații ale acestora. Scopul îndepărtării apei din masa de reacție este acela de a crește conversia și de a obține produse cu indice de aciditate redus, de preferință sub 50 mg KOH / g produs.

În continuare sunt prezentate trei exemple de sinteză a unor poliester polioli ramificați conform propunerii de invenție.

Exemplul 1:

Într-un reactor pilot cu încălzire cu microunde prevăzut cu agitator mecanic, coloană de distilare și termometru, se introduc 2000 g grasime de pasăre și 412 g glicerină. Încălzirea cu microunde se face utilizând frecvența de 2,45 GHz iar densitatea de putere folosită are valoare de 80 W/kg probă. După încălzirea amestecului de reacție sub agitare până la 180°C, se adaugă 0,8 g NaOH și se menține timp de 30 minute la această temperatură. Se crește temperatura pentru a atinge treptele de temperatură de 210°C, 220°C și 230°C, unde amestecul de reacție este menținut izoterm pe durata a câte 30 minute. După terminarea primei etape de sinteză a amestecului de monogliceride, se ridică temperatura până la valoarea de 265°C. Se adaugă peste produsul de sinteză o cantitate de 1012 g fulgi de PET astfel încât, temperatura de lucru să nu scadă în masa de reacție sub valoarea de 260°C. După terminarea adăugării fulgilor de PET, se ridică temperatura amestecului de reacție la 270°C, unde se menține timp de 3 ore.

Exemplul 2:

Într-un reactor pilot cu încălzire cu microunde prevăzut cu agitator mecanic, coloană de distilare, termometru și aducție de azot, se introduc 2000 g grasime de pasăre și 412 g glicerină. Încălzirea cu microunde se face utilizând frecvența de 2,45 GHz iar densitatea de putere folosită are valoare de 100 W/kg probă. Se barbotează cu un debit redus de azot masa de reacție timp de 30 minute. Se oprește barbotarea și se pornește încălzirea reactorului. După încălzirea amestecului de reacție sub agitare până la 180°C, se adaugă 0,8 g NaOH și se menține timp de 30 minute la această temperatură. Se crește temperatura pentru a atinge treptele de temperatură de 210°C, 220°C și 230°C, unde amestecul de reacție este menținut izoterm pe durata a câte 30 minute. După terminarea primei etape de sinteză a amestecului de monogliceride, se ridică temperatura până la valoarea de 265°C. Se adaugă peste produsul de sinteză o cantitate de 1320 g fulgi de PET astfel încât, temperatura de lucru să nu scadă în masa de reacție sub valoarea de 260°C. După terminarea adăugării fulgilor de PET, se barbotează timp de 30 minute azot în masa de reacție. Se ridică temperatura amestecului de reacție la 270 - 280°C, unde se menține timp de 2,5 ore.

Exemplul 3:

Într-un reactor pilot cu încălzire cu microunde prevăzut cu agitator mecanic, coloană de distilare, termometru și aducție de azot, se introduc 8000 g amestec grasime de pasăre și deșeu de ulei de palmier în raport masic 9:1, împreună cu 1680 g glicerină. Încălzirea cu microunde se face utilizând frecvența de 2,45 GHz iar densitatea de putere folosită are valoare de 200 W/kg probă. Se barbotează cu un debit redus de azot masa de reacție timp de 30 minute. Se oprește barbotarea și se pornește încălzirea reactorului. După încălzirea amestecului de reacție sub agitare până la 190°C, se adaugă 8,0 g NaOH și se menține timp de 30 minute la această temperatură. Se crește temperatura până la valoarea de 230°C, unde amestecul de reacție este menținut izoterm pe durata a 50 minute. După terminarea primei etape de sinteză a amestecului de monogliceride, se ridică temperatura până la valoarea de 265°C. Se adaugă peste produsul de sinteză o cantitate de 6000 g fulgi de PET astfel încât, temperatura de lucru să nu scadă în masa de reacție sub valoarea de 260°C. După terminarea adăugării fulgilor de PET. Se ridică temperatura amestecului de reacție la 270 - 280°C, unde se menține timp de 3,5 ore.

REVEDICARI:

1. Sinteza unor poliesteri polioli ramificați prin solvoliza deșeurilor de PET cu monoacilpoliol, sintetizate prin reacția de alcooliză a unor grăsimi de origine animală în prezența unui polioli, într-un reactor pilot cu încălzire cu microunde cu frecvența de 2,45 GHz, utilizând o densitate de microunde cuprinsă în intervalul 10,0 – 600 W/kg, de preferință între 20,0 – 350 W/kg.

2. Sinteza monoacilpoliolului conform revendicării 1 care presupune alcooliza unor grăsimi animale provenind din procesul de sterilizare și presare a deșeurilor animale tip galinacee caracterizate printr-un conținut de acizi grași liberi de maxim 15% masic sub formă de acid oleic, de preferință de maxim 10% masic, în prezența unui polioli ramificat care prezintă minim trei grupări hidroxil, în raport molar cuprins între 1:1,1 și 1:0,6, în prezența unui catalizator bazic tip hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu sau hidroxid de calciu, utilizat în procent masic de 0,01...0,6% față de masa de trigliceride, temperatura de lucru pentru această etapă fiind situată în intervalul 160...250°C, de preferință între 180...235°C.

3. Sinteza unui poliester polioli ramificat prin solvoliza la presiune atmosferică a deșeurilor de PET conform revendicărilor 1 și 2 în prezența de monoacilpoliol, utilizând un raport masic cuprins între 0,2 și 1,1, de preferință între 0,4 și 0,9, temperatura de lucru fiind situată între 240...320°C, de preferință între 260...300°C;