



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2016 00010**

(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;**  
• **MOCANU ALEXANDRA, STR. AL. UCEA**  
**NR. 1A, BL. IV/2, SC. 1, ET. 3, AP. 24,**  
**SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **OBȚINEREA DE ADEZIVI POLIURETANICI BICOMPONENTI  
UTILIZÂND DEȘEURI DE PET**

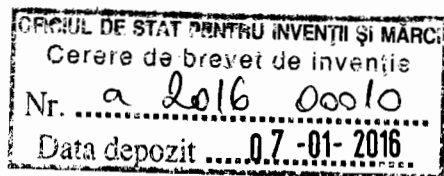
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor adezivi poliuretanici pentru suprafețe din lemn. Procedeu conform invenției constă în aceea că, în prima etapă, se sintetizează poliester polioli prin depolimerizarea deșeurilor de polietilen tereftalat într-un reactor chimic cu microunde, la o frecvență de 2,45 GHz și o densitate de putere de 20...600 W/kg, care se aditivează în pondere de până 40...60% masic cu până

la 30% masic elastomer de tip policloropren, sau ulei de ricin și/sau polialchilen amină, rezultând componenta A care în continuare se amestecă cu componenta B de tip (4,4'-difenilmetan diizocianat) în pondere de 25...70% masic, cu omogenizare timp de 2...5 min.

Revendicări: 5





## DESCRIEREA INVENȚIEI

### a) Titlul invenției

**“OBTINEREA DE ADEZIVI POLIURETANICI BICOMPONENTI UTILIZÂND DEȘEURI DE POLI(ETILEN TEREFTALAT)”**

### b) Domeniul de aplicare a invenției

Invenția se referă la sinteza unui adeziv poliuretanic bicomponent (componenta A și componenta B), utilizat în procesul de fabricare a mobilei, a panourilor OSB, precum și a panourilor prefabricate pe bază de lemn.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui adeziv poliuretanic bicomponent în care **componenta A** este un poliester polioli cu grad de nesaturare controlat, realizat în urma reacției de depolimerizare a deșeurilor de sticle din poli(etilen tereftalat) (PET) sub acțiunea microundelor. **Componenta B** sau întăritorul este reprezentat de 4,4' – difenilmetan diizocianat (MDI).

### c) Prezentarea stadiului actual al tehnicii mondiale

Creșterea nivelului deșeurilor din categoria materialelor plastice reprezintă, la nivel național cât și mondial, o preocupare importantă ce a impus o serie de norme și legi care impun pe de-o parte colectarea selectivă a deșeurilor, depozitarea acestora în spații adecvate, precum și reducerea impactului acestora asupra mediului înconjurător.

În cadrul Uniunii Europene, prin *DIRECTIVA 2008/98/CE privind deșeurile* se impune o introducere ierarhizată a deșeurilor (indiferent de natura acestora) în vederea operațiunilor de gestionare și prevenire a acestora.

În România, în anul 2009, se raporta prin intermediul Institutului Național de Statistică și Agenția Națională pentru Protecția Mediului o cantitate de aproximativ 7100 tone de deșeurii de PET colectate la nivel național.

Având în vedere faptul că generarea deșeurilor de mase plastice a devenit o preocupare deosebit de importantă privind protecția mediului, *Legea 211/2011 privind regimul deșeurilor* impune luarea unor măsuri de prevenire a producerii deșeurilor, de gestionare în ceea ce privește

colectarea acestora, precum și *reducerea efectelor generale ale folosirii resurselor și creșterea eficienței folosirii acestora.*

Din aceste puncte de vedere, se impune practic valorificarea deșeurilor (mecanică, energetică, etc) și acolo unde este posibil o reconversie a acestora (reciclare chimică pentru obținerea unor produse noi), toate având consecințe benefice atât din punct de vedere a protecției mediului și a sănătății populației, dar și a reducerii resurselor și consumurilor energetice.

În brevetele naționale **RO 110624 B1**, **RO 62110**, **RO 99329**, compozițiile adezivilor poliuretani sunt reprezentate de 10 – 40% component poliuretanică sau elastomerică pe bază de poliuretan dizolvată în amestecuri de solvenți de tip cetone (metiletilcetona, acetone) și aromatici (toluene, benzene, xilen) în proporții 60 - 90%. Dezavantajul acestor formulări constă în cantitatea ridicată de amestec de solvenți necesară pentru realizarea unor dispersii/soluții omogene ce contribuie la poluarea mediului și creșterea nivelului de compuși organici volatili.

Brevetul național **RO 120347 B1**, revendică realizarea unei formulări poliuretanică adezive monocomponente pentru aplicații din industria pilăriei, în care menționează utilizarea unui amestec de solvenți biodegradabili (cuprins între 81-90%) format din acetone (30-80 părți), metiletil cetona (5-40 părți), acetat de etil, izopropil sau butil. Dintre acești solvenți, acetona prezintă dezavantajul unui solvent extrem de inflamabil, iar vaporii de metil-etil-cetona pot cauza iritații la nivelul ochilor și căilor respiratorii.

Brevetul național **RO 113153 B1** revendică obținerea unui adeziv poliuretanic bicomponent (pentru fabricarea filtrelor de ulei) provenit din amestecarea unei componente polieter-poliesterice cu polipropilen glicol, material de umplură și catalizatori (componenta A). Componenta B este reprezentată de MDI. Întărirea celor două componente are loc la temperatura camerei.

Brevetul național **CN104531038** revendică obținerea unei compoziții poliuretanică adezive termofuzibilă, fără utilizarea solvenților. Această formulare prezintă însă dezavantajul unei vâscozități mici (2000 mPa.s) la temperaturi foarte ridicate, de 120°C. Deși domeniul de aplicare este mai larg (lipirea materialelor plastice, metalice, a lemnului, etc.), aplicarea poate fi realizată doar de către personal specializat și cu echipamente adecvate, ceea ce ridică prețul de cost al produsului.

Brevetul **EP 2931798 A1** menționează obținerea unor produși care conțin compuși de tip hidroxialchil tereftalați proveniți din degradarea deșeurilor de PET. Revendicările presupun controlul reacției de degradare a PET pentru obținerea anumitor caracteristici pentru polioli

rezultați, menționând ca aplicație finală un produs poliuretanic de acoperire și/sau material elastomeric.

Soluția tehnică pe care o rezolvă propunerea de invenție constă în obținerea unui poliester polioliol cu grad de nesaturare controlat, sintetizat prin depolimerizarea PET-ului într-un reactor chimic industrial cu microunde, la o frecvență de 2,45 GHz și o densitate de putere 20-600 W/kg. Poliester polioliolul cu grad de de nesaturare controlat obținut conform propunerii de invenție este utilizat ca și materie primă în recepturi de adezivi poliuretatici bicomponenți.

**Adezivul poliuretanic bicomponent conform propunerii de invenție prezintă următoarele avantaje:**

- Aderență ridicată la substraturi polare, lemn și produse prefabricate pe bază de lemn;
- Utilizarea unor cantități reduse de solvenți (sub 10%)
- Utilizarea unei componente revalorificată chimic, ca urmare a reconversiei unui compus de tip deșeu;
- Contribuie la reducerea deșeurilor prin realizarea unor produse finite cu valoare nou-adăugată;
- Reducerea consumului energetic prin realizarea componentei polioliolice în câmp de microunde

Sinteza de adezivi poliuretatici bicomponenți conform descrierii de brevet presupune într-o primă etapă obținerea componentei A pe bază de poliester polioliol cu grad de nesaturare controlată prin depolimerizarea fulgilor de PET în câmp de microunde în prezența de glicoli (ex. etilen glicol, dietilen glicol sau propilen glicol) ca agenți de solvoliză, în raport masic PET : Agent solvoliză cuprins între 0,5 și 3, de preferință între 0,6 și 1,8. Reacția de solvoliză este catalizată de o sare a unui acid organic exemplificată în acetatul de zinc, utilizat în proporție de 0,1 până la 0,9% masic. Solvoliza are loc la temperaturi de 200-260°C, pe durata unui interval de 2,5 – 6 ore, de preferință 3 – 5 ore sub agitare continuă. Masa moleculară medie numerică a poliester polioliolului are valori cuprinse între 450 și 1000, cu un indice de dispersie situat în domeniul 1,1 și 1,5. Controlul gradului de nesaturare al poliester polioliolului se realizează într-o a doua etapă prin intermediul reacției de policondensare a poliester polioliolului cu anhidrida maleică în 3 trepte de încălzire în câmp de microunde, în raport molar Poliester Polioliol / Anhidridă în domeniul 2,5÷1,5 / 1 timp de 2÷6 ore, de

preferință între 2,5 și 4,5 ore. În funcție de compatibilitatea structurală, se poate realiza aditivarea poliester polioliului în ponderi de aditivare situate în domeniul 0,0 și 30% masic cu ajutorul unei soluții de elastomer de tip policloropren, cu concentrație masică cuprinsă între 5,0 și 15,0 %, dizolvat într-un solvent polar. Rolul soluției de elastomer este de a conduce la obținerea unor pelicule cu o flexibilitate relativ ridicată a filmului adeziv. Pentru modificări ale structurii adezivului se pot utiliza ca aditivi amine polioxiolchilate (ex. produs comercial PA 500-5D,  $I_{OH} = 400 - 500$  mgKOH/g probă) în proporții de 1 – 12% masic de preferință 4 – 8% masic, ulei de ricin în proporții de 1 – 12% masic de preferință 3 – 8% masic.

În continuare sunt prezentate două exemple nelimitative de obținere a poliester polioliului cu grad de nesaturare controlat:

### **Exemplul 1**

Într-un reactor cu microunde cu frecvența 2,45 GHz, echipat cu sistem de agitare, gură alimentare, termometru, coloană de reflux / distilare și linie de gaz inert sub presiune (azot), se încarcă 1500 g dietilen glicol, 10 g acetat de zinc și 2000 g fulgi de PET (polietilen tereftalat). Se barbotează azot în masa de reacție timp de 30 minute. Se pornește încălzirea masei de reacție aplicând o densitate de microunde de 300 W/kg. Într-o primă etapă se încălzește masa de reacție până la 180°C, unde se menține timp de 45 minute. Se încălzește în continuare până la temperatura de 230°C unde se menține izoterm pe durata a 2,5 ore. În etapa de răcire, la temperatura de 130°C se procedează la filtrarea poliester polioliului astfel sintetizat.

### **Exemplul 2**

Într-un reactor cu microunde cu frecvența 2,45 GHz, echipat cu sistem de agitare, gură alimentare, termometru, trapă Dean-Stark, coloană de reflux, se încarcă 3200 g poliester polioliol obținut în exemplul 1. Se adaugă x g anhidridă maleică și 100 g toluen. Se pornește agitarea și încălzirea cu microunde a amestecului de reacție aplicând o densitate de microunde de 260 W/kg. Se încălzește într-o primă etapă masa de reacție până la temperatura de 120°C unde se menține izoterm pe durata a 40 minute. Se încălzește în continuare până la 160°C unde se menține izoterm pe durata a 90 minute timp în care are loc obținerea monoesterului anhidridei maleice cu poliester polioliolul. Se încălzește până la 220°C unde se menține pe durata a 90 minute timp în care are loc reacția de

policondensare. Reacția de policondensare fiind o reacție de echilibru, îndepărtarea apei de reacție prin antrenare azeotropă asigură deplasarea echilibrului spre formarea poliester polioliului cu nesaturare controlată.

În continuare sunt prezentate trei exemple nelimitative de obținere a unor adezivi poliuretatici bicomponenți:

### **Exemplul 3**

Pentru obținerea componentei A, se amestecă 10,24 g poliester polioliol obținut conform exemplului 1, cu 5,22g elastomer tip policloropren, de concentrație masică de 8,4% în toluen. Se omogenizează amestecul timp de 5 minute.

Peste componenta A se adaugă 5,23 g componentă B. Componenta B are rol de întăritor și este reprezentată de un compus difuncțional din clasa izocianatilor (ex.: 4,4' metilen difenil diizocianat sub formă solidă sau în diverse amestecuri izomerice lichide). Amestecul este omogenizat timp de 2 minute. Aplicarea adezivului se realizează la temperatura camerei prin metoda pensulării sau pulverizare. Reacția de întărire are loc la temperatura camerei timp de 6 - 24 h în funcție de raportul dintre componenți.

### **Exemplul 4**

Pentru obținerea componentei A, se amestecă 5,0 g poliester polioliol obținut conform exemplului 2, cu 0,5 g polioliol aminat (denumirea comercială PA 500-5D, cu indicele de hidroxil  $I_{OH} = 400 - 500$  mgKOH/g probă). Se omogenizează amestecul timp de 5 minute.

Peste componenta A se adaugă 5,0 g componentă B de 4,4' metilen difenil diizocianat. Amestecul este omogenizat timp de 2 minute. Aplicarea adezivului se realizează la temperatura camerei prin metoda pensulării sau pulverizare. Reacția de întărire are loc la temperatura camerei timp 24 h în funcție de raportul dintre componenți.

### **Exemplul 5**

Pentru obținerea componentei A, se amestecă 10,0 g poliester polioliol obținut conform exemplului 2, cu 1,5 g polioliol aminat (denumirea comercială PA 500-5D, cu indicele de hidroxil  $I_{OH} = 400 - 500$  mgKOH/g probă) și 1,5 g ulei de ricin. Se omogenizează amestecul timp de 5 minute.

Peste componenta A se adaugă 5,0 g componentă B de 4,4' metilen difenil diizocianat. Amestecul este omogenizat timp de 2 minute. Aplicarea adezivului se realizează la temperatura camerei prin metoda pensulării sau pulverizare. Reacția de întărire are loc la temperatura camerei timp 24 h în funcție de raportul dintre componenți.

Testele de verificare a eficienței rețetelor de adezivi au fost realizate în conformitate cu standardul în vigoare referitor la verificarea rezistenței la rupere pentru epruvete suprapuse, BS EN 205:2003. Au fost folosite epruvete din lemn de fag, tăiate în lungul fibrei, cu umiditate de 12%. Testele de rezistență au fost efectuate pe un echipament Tinius Olsen model H50KT. Datele valorilor medii de rezistență la tracțiune pentru cele trei exemple de rețete de adezivi sunt prezentate în Tabelul 1.

**Tabel 1.** Rezistența la tracțiune pentru rețetele de adezivi poliuretani bicomponenți

<b>Proba</b> <b>Parametrul</b>	<b>Exemplul 3</b>	<b>Exemplul 4</b>	<b>Exemplul 5</b>
<b>Rezistența la tracțiune (MPa)</b>	6.76	5,23	4,63

\*Standard BS EN 205:2003

## Revendicări

1. Adeziv poliuretanic bicomponent pentru lipirea suprafețelor de lemn, a panourilor OSB, precum și a panourilor prefabricate pe bază de lemn, pe bază de poliester polioliol cu grad de nesaturare controlat, realizat în urma reacției de depolimerizare a deșeurilor de sticle din poli(etilen tereftalat) (PET) sub acțiunea microundelor cu frecvența de 2,45 GHz și densitatea de putere de 20-600 W/kg
2. Poliester polioliol cu grad de nesaturare controlat conform revendicării 1 caracterizat prin solvoliza în câmp de microunde a fulgilor de polietilentereftalat în glicoli (ex. etilen glicol, dietilen glicol sau propilen glicol) în raport masic **PET : Agent solvoliză** cuprins între 0,5 și 3, de preferință între 0,6 și 1,8, urmată de policondensarea cu anhidridă maleică pentru care se folosește un raport molar Poliester Polioliol / Anhidridă în domeniul 2,5÷1,5 /1.
3. Componentă poliolică A conform revendicărilor 1 și 2 caracterizată prin aceea că se obține din amestecarea unui poliester polioliol saturat obținut conform revendicării 2 în pondere de 40 - 60 părți cu 15 - 30 părți soluție elastomerică de tip policloropren în solvent polar de concentrație 5 - 15%.
4. Componentă poliolică A conform revendicărilor 1 și 2 caracterizată prin aceea că se obține din amestecarea unui poliester polioliol nesaturat obținut conform revendicării 2 în pondere de 40 - 60 părți cu 3 - 10 părți ulei de ricin și / sau 3 - 10 părți polialchilen amină.
5. Adeziv poliuretanic bicomponent, conform revendicărilor 1, 2,3 și 4, caracterizat prin aceea că se obține prin amestecarea componentei A conform revendicărilor 2 și 3 cu componenta B (4,4' – difenilmetan diizocianat) adăugată în pondere de 25 până la 70%, de preferință între 30 – 60% masic.