



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00534**

(22) Data de depozit: **31/07/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2019 BOPI nr. **1/2019**

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- UNIVERSITATEA POLITEHNICA BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, 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;
- CĂPITANU STANCA, STR.NICOLAE ONCESCU NR.2 B, BL.101, SC.1, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

- CURSARU BOGDAN, CALEA DOROBANȚILOR NR. 248, AP. 3, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- APOSTOL STELUTĂ, STR.NOVACI NR.10, BL.P 60, SC.4, AP.92, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- BARTHA EMERIC, BD.CAMIL RESSU NR.72, BL.PM 31, SC.1, ET.5, AP.24, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- ION SIMONA FILOFTEIA, STR.STRAJA NR.12, BL.52, SC.A, ET.4, AP.25, SECTOR 4, BUCUREȘTI, BUCUREȘTI, B, RO;
- GAREA SORINA ALEXANDRA, STR.PRĂŞILEI NR.8, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- IONESCU MARCEL, STR. GRAULUI NR. 36, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **OLIGOESTER-POLIOLI DIN DEȘEURI
DE POLIETILENTEREFALTAT ȘI MATERIALE
REGENERABILE, PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA,
ȘI COMPOZIȚIE PENTRU SPUME POLIURETANICE
STROPITE, ÎNCORPORÂND RESPECTIVII
OLIGOESTERI-POLIOLI**

(57) Rezumat:

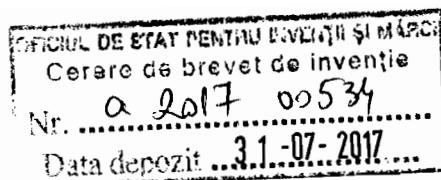
Invenția se referă la oligoester-polioli, un procedeu de obținere și o compozиie pe baza acestora, pentru formarea de spume poliuretanice. Oligoester-poliolii conform inventiei sunt constituiți din 25...27% unități structurale de acizi carboxilici aromatici, 8...10% unități structurale de acizi dicarboxilici alifatici cu 4...6 atomi de carbon, 63...68% unități structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari sau ramificați cu 2...6 atomi de carbon, 6...7% unități structurale de oxialchilenpolioli alifatici cu 4...6 funcții hidroxil primare și 8...12% gravimetric ulei vegetal. Procedeul, conform inventiei,

constă în transesterificarea degradativă a deșeurilor de PET în prezența unui amestec de dioli și ulei vegetal, precum și a unui catalizator organic, la temperatură maximă de 180°C, urmată de esterificarea produșilor cu amestecuri de acizi dicarboxilici, aromatici și alifatici, la temperatură de 205°C și presiunea atmosferică. Compoziția conform inventiei conține 20...55% oligoester-polioli, precum și ingrediente uzuale de prelucrare.

Revendicări: 5

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





h5

OLIGOESTER-POLIOLI DIN DESEURI DE POLIETILENTEREFTALAT SI MATERIALE REGENERABILE, PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA SI COMPOZITIE PENTRU SPUME POLIURETANICE STROPITE INCORPORAND RESPECTIVII OLIGOESTER-POLIOLI

Inventia se refera la oligoester-polioli din deseuri de polietilentereftalat (PET) si monomeri provenind din resurse regenerabile sau care pot fi produsi din resurse regenerabile prin procedee biochimice si/sau chimice, la un procedeu de obtinere a acestora si la utilizarea lor prin incorporarea intr-o compositie destinata obtinerii de spume poliuretanice stropite cu foarte bune proprietati termoizolante si flamabilitate redusa, pentru aplicatii in termo-izolatii pentru constructii civile si industriale noi sau in reabilitarea acestora. Resursele petroliere natural limitate, problemele ecologice cauzate de acumularea deseuriilor polimerice precum si cele asociate cu emisiile de CO₂ au impus masuri severe pentru dezvoltarea unor surse alternative celor derive din materii prime fosile, recuperarea si reciclarea deseuriilor polimerice precum si economisirea energiei. Spumele poliuretanice rigide (PUR) sunt unele din cele mai eficiente materiale izolatoare de inalta performanta, extrem de eficace in economisirea energiei, cu un consum de spatiu minim, prezentand o combinatie de proprietati fizice si mecanice care permit utilizarea lor pentru obtinerea multor produse multifunctionale pentru constructii, de la panouri sandwich cu fete metalice (galvanizate) si panouri compozite la spume formate in-situ prin turnare sau stropire pe suprafata dorita, atunci cand necesitatea pentru izolare termica este asociata cu necesitatea de rezistenta la impact, proprietati de etansare, economie de spatiu, greutate redusa, costuri de intretinere mici si longevitate: conductivitatea termica exceptional de mica, stabilitatea termica, in unele variante rezistenta la foc asigurata de insesi caracteristicile lor structurale, rezistenta chimica si biologica, rezistenta mare la forfecare si compresie, densitate mica, adezivitate, procesabilitate –fiind singurele materiale izolatoare care pot fi obtinute pe linii de productie industriala sau *in situ*, prin stropire sau turnare, sustenabilitate - studiile au aratat ca utilizarea spumelor PUR termoizolante conduce la economisirea unei cantitati de energie de multe ori mai mare decat cea consumata pentru producerea acestora. [Polyurethane Insulation: The Insulant of Choice for Low Energy Buildings - David A.C. Evans, Huntsman Europe BVBA, UTECH 2012, MAASTRICHT APR 2012].

In ultimele decenii au aparut tehnologii care furnizeaza noi materiale utilizand ca precursori produse provenind din biomasa, acesta constituind conceptul cheie al biorafinarii. Utilizarea unor monomeri provenind din biomasa, a poliolilor pe baza de carbohidrati sau a uleiurilor vegetale in sinteza poliester-poloiilor sau in formularile pentru spume poliuretanice este una dintre tendintele ecologice actuale in cercetare [„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].

Pe de alta parte, reciclarea deseurilor de PET, aplicata in mare masura pe plan mondial si, in special, in Uniunea europeana (51% in 2015) [The balance: Sustainable Businesses: Recycling Polyethylene Terephthalate (PET), Rick LeBlanc October 30, 2016 <https://www.thebalance.com/recycling-polyethylene-terephthalate-pet-2877869>] se afla, in continuare, in atentia domeniului stiintific si a celui industrial. PET-ul este un poliester cu structura adecvata pentru reciclarea chimica, in special prin reactii de glicoliza, obtinerea poliester-poliolilor pentru poliuretani din deseuri de PET, fiind bine cunoscuta in 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>]. O principala preocupare actuala consta in gasirea unui mod mai eficient de utilizare a acestor reactii, cum ar fi dezvoltarea de catalizatori de transesterificare mai activi decat cei utilizati in mod traditional, pentru imbunatatirea conditiilor de proces, evitandu-se in acelasi timp dezavantajele care apar in cazul utilizarii 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, Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts, Mohammad Khoonkari, Amir Hossein Haghghi, Yahya Sefidbakht, Khadijeh Shekoohi, Abolfazl Ghaderian, International Journal of Polymer Science, 2015, Article ID 124524, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/124524>].

Cererea de brevet US 20160347904 A1 descrie o metoda de producere a spumelor poliuretanice si poliizocianurice rigide incluzand ca unul din constituentele componentei poliolice un poliester-poliol obtinut, in unele variante, prin destructia chimica a PET in prezenta unor acizi grasi sau derivati, unor dioli sau oxialchilendioli alifatici, unor derivati alcoxilati ai unor starteri aromatici cu functionalitate cel putin egala cu 2 si a unor tri sau poliole.

Dezavantajul metodei descrise consta in aceea ca reactia de sinteza a poliester-poliolilor are loc la temperaturi ridicate, de pana la 260 °C, la o presiune mai mica de 500 mbar, in prezenta de catalizatori metalici traditionali. Nu se specifica daca compozitia amestecului de formare a spumelor poliuretanice rigide este adecvata pentru formarea de spume stropite.

Cererea de brevet US 20160145374 A1, mentioneaza o componenta poliolica utilizabila pentru obtinerea de spume poliuretanice rigide, in unele variante adecvata aplicarii acestora prin stropire, cuprinzand: un amestec de poliole avand Indicele de hidroxil intre 100 si 550 mgKOH/g, un agent de expandare continand una sau mai multe hidrohaloolefine , un catalizator pe baza de imidazol, unul sau

mai multi acizi alifatici dicarboxilici cu 4-5 atomi de carbon si monocarboxilici nesaturati (acizi grasi) si un surfactant. Amestecul de polioli poate contine: poliester-polioli, polieter-polioli, polioli polimerici, polioli bazati pe rasini fenolice si polioli Mannich si prezinta excelente proprietati de reactivitate si stabilitate la stocare. Poliester-poliolii pot fi obtinuti prin reactii de condensare intre acizi polibazici aromatici sau alifatici sau derivati si alcooli polihidrifici sau prin glicoliza deseurilor de PET cu unul sau mai multi alcooli polihidrifici.

Parametrii reactiilor de sinteza a poliester-poliolilor nu sunt descrisi in cererea de brevet. Eventualii acizi grasi continuti in compozitia poliolica formeaza un amestec fizic cu restul constituentilor.

Cerarea de brevet WIPO 2013154874 A1, publicata si ca CA2869739A1, CN104379630A, EP2836534A1, US20150051304 si incorporand revendicarile brevetului american anterior **US 6,133,329**, descrie unii poliester-polioli preparati prin transesterificarea unui amestec cuprinzand: glicoli, care pot fi etilenglicol, dietilenglicol, sau polietilenglicoli, propilenglicol, dipropilenglicol sau polipropilenglicoli, o sursa de unitati structurale aromatice, care poate fi PET, acid tereftalic, ahidrida ftalica, acid izoftalic sau amestecuri ale acestora, polioli care pot fi glicerina, pentaeritritol, metilglucozide, sorbitol si ulei vegetal natural modificat sau derivati ai acizilor grasi din ulei natural, care poate fi ulei de ricin, de palmier, de soia, de tall, de in, etc., la temperaturi de 230-240°C, in prezenta de catalizator complex -trietanolamina titanat chelat, urmata de o etapa de distilare a elilenglicolului sub vid de 150 mmHg. Poliester-poliolii au o functionalitate cuprinsa intre 2,8-3,2, un indice de hidroxil cuprins intre 300-400 si o viscozitate la 25°C cuprinsa intre 4000-10000 cP si sunt adevarati pentru utilizare in proportie de 65-80 % in componenta poliolica la obtinerea de spume poliuretanice stropite.

Procedeul de obtinere descris prezinta dezavantajul ca are loc la temperaturi inalte, in prezenta unui catalizator care contine titan si cuprinde o etapa de distilare a elilenglicolului sub vid, fiind mai putin eficient in termenii consumurilor energetice.

Cerarea de brevet WIPO 2016028492 A1 mentioneaza poliester-polioli obtinuti prin reciclarea chimica a poliesterilor termoplastici, printre care PET, cu un amestec de dioli, oxialchilenglicoli si uleiuri vegetale, eventual modificate, in prezenta de catalizatori metalici, de preferinta alcoxizi de titan, la temperaturi de pana la 260, preferabil 230°C si putand incorpora si acizi dicarboxilici alifatici si aromatici. Poliester-poliolii sunt transparenti si prezinta Indici de aciditate sub 5 mg KOH/g, Indice de hidroxil cuprins intre 25-800 mg KOH/g, functionalitate cuprinsa intre 1,8-2,7, viscozitate la 25°C sub 10000CP, si pot fi utilizati in formulari pentru obtinerea unei game largi de poliuretani.

Metoda descrisa prezinta dezavantajul ca poliester-poliolii sunt obtinuti in prezenta de catalizatori metalici traditionali, la temperatura inalta, si prezinta viscozitati relativ mari. Utilizarea acestor pliester-polioli in formularile pentru spume poliuretanice stropite nu este mentionata in cererea de brevet.

Cererea de brevet RO A 00956 /2015 se refera la oligoester-polioli aromatic-alifatici utilizabili pentru obtinerea de spume poliuretanice rigide, obtinuti din deseuri de polietilenterftalat (PET) si monomeri provenind din resurse regenerabile sau care pot fi obtinuti din resurse regenerabile prin procedee biochimice si/sau chimice, constituiti din: 16,5-35 % unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici aromatici sau derivati, care pot fi acid tereftalic provenit din PET sau un amestec de acid tereftalic provenit din PET si anhidrida ftalica; 6-18 % unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici sau derivati cu 4-6 atomi de carbon, care pot fi anhidrida succinica sau acid adipic; 60-63% unitati structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari, ramificati sau ciclici cu 2-6 atomi de carbon, care pot fi : etilenglicol, dietilenglicol, 1,3 propandiol, 2-metil 1-3 propandiol, 2,2-dimetil 1-3 propandiol, izosorbit sau amestecuri ale acestora, sau dialcanolamine substituite ca N-butildietanolamina; 2-7 % unitati structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6 functiuni hidroxil primare, care pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol si 6-8 % gravimetric ulei vegetal care nu contine grupari hidroxil libere, care poate fi ulei de floarea soarelui sau soia, si la un procedeu de obtinere a acestora constand in transesterificarea degradativa a deseuriilor de PET in prezenta unui amestec de dioli alifatici oxialchilen dioli, oxialchilen polioli, dialcanolamine substituite si ulei vegetal, mentionate mai sus, si a unor catalizatori organici, care pot fi baze amidinice biciclice, preferabil 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU), in procente molare fata de PET cuprinse intre 1,2 si 3,6, si esterificarea produsilor obtinuti cu acizi dicarboxilici alifatici sau derivati sau amestecuri ale acestora cu acizi dicarboxilici aromatici sau derivati, mentionati mai sus. Oligoester poliolii prezinta functionalitate 2,2, indice de hidroxil cuprins intre 230-350 si viscozitate dinamica la 25°C intre 2000 -26000 cP si au fost testati la obtinerea de spume poliuretanice rigide, in formulari adecvate pentru obtinerea de spume stropite.

Dezavantajul solutiei prezentate consta in aceea ca oligoester-poliolii care nu incorporeaza dialcanolamine substituite prezinta o viscozitate dinamica la 25°C relativ mare, cuprinsa intre 6.000-26.000 CP, cu consecinte nefavorabile in procesul de preparare a componozitiei pentru formarea spumelor poliuretanice rigide aplicabile prin stropire, iar continutul de ulei vegetal care, pe langa faptul ca este un produs regenerabil, asigura compatibilitatea componentelor care formeaza sistemul de spumare, este relativ redus.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in obtinerea unor oligoester-polioli din deseuri de PET si materiale regenerabile, cu maximizarea continutului in monomeri provenind din biomasa, sau care pot fi obtinuti din biomasa prin procedee biochimice si/sau chimice, oferind astfel potențiale

modalitati de valorificare a acestor produse, concomitent cu asigurarea obtinerii unor proprietati ale oligoester-poliolilor, si anume: indice de aciditate, indice de hidroxil, functionalitate, viscozitate adecate utilizarii in formularile destinate obtinerii de spume poliuretanice stropite, printr-un procedeu care sa evite utilizarea de catalizatori metalici, asigurand, in acelasi timp, desfasurarea reactiilor in conditii mai blande, si conducand la economie de energie, precum si utilizarea oligoester-poliolilor in compozitii destinate formarii de spume poliuretanice rigide si intrand in compositia acestora intr-o proportie cat mai mare, asigurandu-se, in acelasi timp, reactivitatea necesara a sistemului de spumare si obtinerea proprietatilor fizico-mecanice si termice urmarite ale spumelor poliuretanice stropite.

Intr-un prim aspect inventia se refera la o serie de oligoester-polioli care sunt constituiti din: 25-27 % unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici aromatici sau derivati, care pot fi acid tereftalic provenit din PET sau un amestec de acid tereftalic provenit din PET si anhidrida ftalica; 8-10 % unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici sau derivati ai acestora cu 4-6 atomi de carbon, care pot fi anhidrida succinica sau acid adipic, preferabil acid adipic; 63-68% unitati structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari sau ramificati cu 2-6 atomi de carbon, care pot fi : etilenglicol provenit din PET, dietilenglicol, 1,3 propandiol, 2-metil 1-3 propandiol, 2,2-dimetil 1-3 propandiol, sau amestecuri ale acestora, preferabil etilenglicol provenit din PET, dietilenglicol si 2-metil 1-3 propandiol; 6-7 % unitati structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6 functiuni hidroxil primare, care pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol, preferabil di-trimetilolpropan, si 8-12 % gravimetric ulei vegetal care nu contine grupari hidroxil libere si care poate fi ulei de floarea soarelui sau soia.

Intr-un aspect preferat oligoester-poliolii conform inventiei au o functionalitate de 2,2, Indice de hidroxil cuprins intre 320-360 mgKOH/g, Indice de aciditate cuprins intre 2,5-4 mgKOH/g si viscozitate dinamica la 25°C intre 2500 -5000 cP.

Intr-un alt aspect preferat oligoester-poliolii conform inventiei sunt compatibili cu polieter-polioli utilizati in mod uzual la obtinerea spumelor poliuretanice stropite, formand cu acestia amestecuri omogene si stabile timp indelungat si pot fi utilizati in compositia formularilor pentru spume poliuretanice stropite in proportie de pana la 55 % din amestecul de polioli, conducand la proprietati fizico-mecanice si termice ale acestora similar celor ale spumelor poliuretanice stropite standard.

Oligoester-poliolii conform inventiei rezolva problema mentionata prin aceea ca incorporeaza unitati structurale provenind din PET precum si o cantitate considerabila de monomeri proveniti din biomasa, sau care pot fi obtinuti din resurse regenerabile prin procedee biochimice si/sau chimice, asigurandu-se, in acelasi timp, indice de aciditate mic, indice de hidroxil si functionalitate proiectate, viscozitate relativ mica, reactivitate mare, proprietati adecate formularilor pentru spume poliuretanice stropite, si o buna

compatibilitate cu celelalte componente ale respectivelor formulari, putand fi incorporate in acestea intr-o proportie apreciabila.

Intr-un al doilea aspect inventia se refera la un procedeu de obtinere a oligoester-poliolilor, care este un procedeu de glicoliza-esterificare- transesterificarea in topitura si care rezida in transesterificarea degradativa a deseurilor de PET in prezenta unui amestec de dioli alifatici si/sau oxialchilen dioli, oxialchilen polioli si ulei vegetal in rapoarte molare PET: dioli alifatici si/sau oxialchilendioli de 1:2,5-3, PET/ oxialchilen polioli de 1: 0,35-0,4, PET/ulei vegetal 1: 0,1, si a unor catalizatori organici care pot fi baze amidinice biciclice, preferabil 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) sau baze guanidinice biciclice derivatizate, preferabil 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ena (TBD) derivatizata cu feniltiouree, in procente molare fata de PET cuprinse intre 2 si 3,6, la temperatura maxima de 180°C, timp de 1,5-3 ore, si esterificarea produsilor obtinuti in prima etapa cu amestecuri echimolare de acizi dicarboxilici aromatice sau derivati cu acizi dicarboxilici alifatici sau derivati, in rapoart molar PET: acizi modificatori 1: 0,8-1,2, la temperatura maxima de 205°C si presiune atmosferica, timp de 2,5-4 ore, cu distilarea apei rezultate din reactie.

Procedeul conform inventiei rezolva problema tehnica mentionata prin aceea ca evita utilizarea de catalizatori metalici, asigurand, in acelasi timp, desfasurarea reactiilor in conditii mai blande si conducand astfel la economie de energie, iar succesiunea etapelor si rapoartele reactantilor determina gradul de scindare a PET si proprietatile fizico-chimice necesare ale produsilor.

Intr-un al treilea aspect inventia se refera la o compositie pentru formarea spumelor poliuretanice stropite, compusa din: (A) - Componenta poliolica, prezentand Indici de hidroxil cuprinsi intre 300-320 mgKOH/g si viscozitati cuprinse intre: 600-1200 cP si constand in (%/total componenta poliolica): PETOL PZ 360-4G- polieter-poliol pe baza de zaharoza cu functionalitate medie, Indice de hidroxil: 360 mg KOH/g, Viscozitate la 25°C 3000-3100 cP: 6- 25; PETOL PM 500-3F - poliol Mannich cu masa moleculara 500 si functionalitate 3, pe baza de fenol, Indice de hidroxil: 500 mg KOH/g, Viscozitate la 25°C 7500-7600 cP: 8-14; OLIGOESTER-POLIOL conform revendicarii 1: 20-55, preferabil 30-40; Glicerina: 2-3; TCPP- tris(cloropropil)fosfat agent ignifugant: 10-11; TEGOSTAB B 8461 -surfactant siliconic: 1-1,5; Apa: 1,3-1,5; Polycat 34 – catalizator aminic cu miros redus : 1-1,5; Jeffcat T12- catalizator dibutilstaniu dilaurat: 0,1-0,15; HFC 365mfc/227 ea - agent de expandare amestec 86-92% 1,1,1,3,3 pentaflorbutan/8-14% 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane: 14-15 si (B) - Izocianat – Suprasec 5005 (MDI brut) : 112 parti in greutate/100 parti componenta poliolica (raport volumetric 1/1).

Compozitia pentru formarea spumelor poliuretanice stropite rezolva problema tehnica mentionata prin aceea ca incorporeaza oligoester-poliolii conform inventiei in proportie de pana la 55% din componenta

poliolica, asigura reactivitatea sistemului adecvata formarii de spume poliuretanice stropite, precum si proprietatile fizico-mecanice si termice urmarite ale spumelor poliuretanice.

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje: reducerea consumului de materii prime derivand din prelucrarea petrolului, prin utilizarea ca materie prima a unui deseu polimeric care pune serioase probleme de mediu si utilizarea unor cantitati semnificative de materii prime provenind din resurse regenerabile, sau care pot fi obtinute din resurse regenerabile prin procedee biochimice si/sau chimice; scaderea consumurilor energetice prin utilizarea unor conditii de reactie mai blande; evitarea obtinerii de produse secundare si deseuri toxice sau care necesita separare, recuperare sau distrugere, cu exceptia apei rezultate din reactie in cantitati relativ mici (maxim 3,5 % gravimetric fata de produsul final); diversificarea productiei de oligoester-polioli intermediari pentru spume poliuretanice stropite, materiale cu proprietati de izolare termica si comportare la foc superioare, utilizabile pe scara larga in constructii, in contextul necesitatii asigurarii eficientei energetice a cladirilor, conform normelor impuse de Uniunea Europeana.

Procedeul de sinteza a oligoester poliolilor din deseuri de polietilentereftalat si materii prime regenerabile descris de prezenta inventie este un procedeu de glicoliza-esterificare-transesterificare in topitura.

Pentru caracterizarea fizico-chimica si structurala a oligoester-poliolilor au fost utilizate urmatoarele metode:

Indicele de aciditate (I_A) s-a determinat conform ASTM-D-4662-98 Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea aciditatii si alcalinitatii poliolilor;

Indicele de hidroxil (I_{OH}) s-a determinat conform ASTM-D4274-05 - Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea Indicelui de hidroxil al poliolilor;

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

Spectrele 1H -RMN si ale probelor de oligoester-polioli in cloroform deuterat au fost inregistrate pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz.

Evaluarea oligoester-poliolilor in procesul de spumare s-a efectuat conform testului pahar in variante de formulari de obtinere a spumelor poliuretanice ignifugate stropite, prin procedeul de crestere la liber, si a urmarit: reactivitatea amestecului de reactie, proprietatile fizico-mecanice ale spumelor obtinute, stabilitatea termica si conductivitatea termica a acestora.

Timpii de reactie s-au determinat prin masurarea timpului de cremare (modificare a culorii amestecului de reactie) si a timpului de crestere a spumei la reactia a 100 g componenta poliolica cu 112 g izocianat.

Caracterizarea fizico-mecanica a spumelor poliuretanice obtinute s-a realizat conform metodelor de determinare standard, si anume:

- determinarea densitatii s-a efectuat conform ISO845;
- determinarea rezistentei la compresie s-a efectuat conform ISO844;
- determinarea rezistentei la incovoiere s-a efectuat conform ISO1209;
- determinarea stabilitatii dimensionale s-a efectuat conform ISO2796.

Analiza termogravimetrica (TGA) a spumelor poliuretanice s-a realizat pe un Analizor termogravimetric Q500 – TA Instruments, domeniu de temperatura 20°C –700°C; atmosfera de azot.

Analiza mecanica in regim dinamic (DMA) a spumelor poliuretanice s-a realizat pe un analizor TRITON DMA Q 800 (TA-Instruments), domeniul de temperatura -50 +400°C.

Conductivitatea termica s-a determinat conform ISO 8301.

Exemplu 1 (cod oligoester-poliol T2)

Intr-un balon cu 4 gaturi cu capacitatea de 1 l, incalzit intr-o baie de ulei cu termoregulator, prevazut cu agitator cu turatie variabila (60- 200 rotatii / min), racordat la atmosfera inerta, termometru, sistem de refrigerenti ascendent – descendent cu posibilitatea asigurarii unui reflux partial sau total, legat la un vas de colectare a distilatului, se incarca: 192 g (1 mol) polietilenereftalat (PET) deseu provenit din butelii postconsum taiate, granulatie 5/5 mm, cu urmatoarele caracteristici fizico-chimice principale: Viscozitate intrinseca 0,78 dL/g, Interval de topire 254-260°C, Umiditate < 0,2 %, 190,8 g (1,8 moli) dietilenglicol (DEG) –produs comercial, 90 g (1 mol) 2 metil-1,3 propandiol (2Me1,3PD)–produs comercial, 95 g (0,38 moli) di-trimetilolpropan (di-TMP) – produs comercial, 90 g ulei de flarea soarelui si 5,47 g (36 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) – produs comercial, catalizator. Sub atmosfera inerta (N_2), s-a ridicat temperatura si s-a mentinut, sub agitare, timp de 1,5 h la 180°C, la reflux total. Dupa finalizarea etapei de transesterificare degradativa (disparitia particulelor de PET) se raceste masa de reactie la 100°C sub atmosfera inerta, urmata de incalzirea in mantaua refrigerentului ascendent pana la o temperatura de 105 °C si se incarca 74 g (0,5 moli) anhidrida ftalica (AF) si 73 g (0,5 moli) acid adipic (AA). Se reia incalzirea sub atmosfera inerta si agitare si se mentine masa de reactie timp de 2 ore la temperatura maxima de 205°C, timp in care se colecteaza 28 ml distilat. Rezulta un produs omogen galben-brun, transparent, relativ fluid la rece, cu un Indice de aciditate de 2,78 mg KOH/g, un Indice de hidroxil de 353 mg KOH/g si viscozitatea de 3500 cP la 25°C.

Spectrele RMN evidentaaza un continut important in monomeri si scazut in oligomeri.

Exemplu 2 (cod oligoester-poliol T8)

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 1, cu deosebirea ca masa de reactie a fost mentinuta la 205 °C pentru reactia de esterificare cu AF si AA timp de 2,5 ore, in urma reactiei de esterificare au distilat

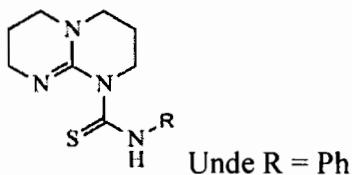
32 ml distilat, iar produsul obtinut este ceva mai vascos, prezentand un Indice de aciditate de 1,2 mg KOH/g, un Indice de hidroxil de 327 mg KOH/g si o viscozitate de 4960 cP la 25°C.

Spectrele RMN au pus in evidenta a un continut mai mare de oligomeri fata de varianta T2.

Exemplu 3 (cod oligoester-poliol T6)

S-a repetat procedura descrisa in Exemplul 1, cu deosebirea ca in etapa de transesterificare degradativa a PET se incarca 5,5 g (20 mmol) catalizator un compus guanidinic biciclic derivatizat, obtinut in laborator, avand Formula I (1,5,7-Triazabaciclo[4.4.0]dec-5-ena –TBD- derivatizat cu feniliouree), amestecul de reactie se mentine timp de 3,5 ore la 180°C, pana la disparitia particulelor de PET si timp de 3 ore la 205°C, timp in care se colecteaza 29 ml. de distilat. Rezulta un produs omogen brun-galbui, transparent, relativ fluid la rece, cu un Indice de aciditate de 1,56 mg KOH/g, un Indice de hidroxil de 321 mg KOH/g si o viscozitate de 3900 cP la 25°C. Spectrele RMN au pus in evidenta o compositie a produsului relativ similara celei a variantei T2, cu un continut ceva mai mic de EG si DEG liber.

Formula I: Structura chimica a compusului guanidinic biciclic derivatizat obtinut in laborator si utilizat drept catalizator in sinteza oligoester-poliolilor, conform Exemplului 3



Exemplu 4 (cod oligoester-poliol P1)

Intr-o autoclava de otel inoxidabil, cu capacitatea de 10.000 cm³ cu autoetansare, prevazuta cu: manta cu difil incalzit cu rezistente electrice, cu termoregulator, agitator ancora cu turatia de 60 –70 rotatii/ min, racord admisie azot, inregistrare temperatura in masa de reactie, coloana de distilare teflonata in interior, fara umplutura, cu inaltimea de 1200 mm si diametrul de 70 mm, prevazuta cu manta de incalzire cu ajutorul unui termostat cu recirculare; refrigerent descendant racit cu apa; vas de colectare a distilatului cu traseu de barbotare a gazului inert se incarca 1920 g (10 moli) deseuri de PET impreuna cu 1908 g (18 moli) DEG, 900 g (10 moli) 2Me1,3PD, 950 g (3,8 moli) di-TMP, 900 g (1 mol, considerand masa moleculara 900) ulei de floarea soarelui si 57,8 g (0,36 moli) DBU catalizator. Sub atmosfera de azot si reflux total masa de reactie se incalzeste la 100°C, unde se mentine aproximativ 30 de minute, dupa care, sub agitare (70 rpm) se continua incalzirea pana la 180°C, mentionandu-se timp de 3 ore. Se raceste apoi masa de reactie sub atmosfera de azot la 100°C si se incarca 740 g (5 moli) AF si 730 g (5 moli) AA. Se reia apoi incalzirea sub atmosfera de azot, agitare si reflux partial (refrigerent incalzit la 105-106°C, pentru distilarea apei care a rezultat din reactiile de esterificare si refluxarea glicolilor prezenti in masa de reactie, pana la temperatura de 205°C, unde se mentin timp de aproximativ 4 ore, pana la

distilarea cantitatii stoechiometrice a apei rezultata din reactie (270 g) si scaderea indicelui de aciditate sub 4 mg KOH/g. Dupa racire la aprox. 100°C, produsul de reactie se evacueaza si se filtreaza pe un filtru de presiune cu capacitatea de 8 l, din otel inoxidabil, prevazut cu: placa de filtru cu panza filtranta, manta de incalzire cu abur de la un generator cu flacara, racord admisie gaz inert, la temperatura de 80-100°C, sub presiune de azot. Rezulta aproximativ 7780 g de oligoester-poliol brun-galbui deschis (culoarea chihlimbarului) transparent, relativ fluid, care prezinta un Indice de aciditate de 3,8 mg KOH/g, un Indice de hidroxil de 347 mg KOH/g si o viscozitate de 2730 cP la 25°C. Spectrele RMN au pus in evidenta o componozitie a produsului relativ similara celei a variantei T2.

Exemplu 5 (cod componozitie C1)

Se preprea o componozitie pentru formarea de spume poliuretanice stropite alcatauita dintr-o componenta poliolica - 100 parti in greutate si Izocianat – Suprasec 5005 (MDI brut) - 112 parti in greutate, in urmatoarele conditii: temperatură componentă poliolica și MDI: 10 °C; timp agitare amestec de reactie : 2-3 sec.. Formula de conditionare a componenteii poliolice, exprimata in %/total componenta poliolica, a fost urmatoarea: PETOL PZ 360-4G- polieter-poliol pe baza de zaharoza, cu functionalitate medie, Indice de hidroxil 367 mg KOH/g, viscozitate la 25 °C 3100 cP: 15,1; PETOL PM 500-3F - poliol Mannich cu masa moleculara 500 si functionalitate 3, pe baza de fenol, Indice de hidroxil 508 mg KOH/g, viscozitate la 25 °C 7678 cP: 14,05; OLIGOESTER-POLIOL conform Exemplului 4: 40; Glicerina: 3; TCPP- tris(cloropropil)fosfat agent ignifugant: 10,55; TEGOSTAB B 8461 -surfactant siliconic: 1,05; APA: 1,5; Polycat 34 - catalizator aminic cu miros redus: 1; Jeffcat T12- catalizator dibutilstaniu dilaurat: 0,1; HFC 365mfc/227 ea -agent de expandare - amestec 86-92% 1,1,1,3,3 pentaflorbutan / 8-14% 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane: 14,1.

Componozitia a fost testata la formarea spumei poliuretanice conform testului pahar, prin procedeul de crestere la liber. Reactivitatea amestecului de reactie, proprietatile fizico-mecanice ale spumelor obtinute, stabilitatea termica si conductivitatea termica ale acestora sunt prezentate in Tabelul nr. 1.

Exemplu 6 (cod componozitie C2)

S-a repetat procedura descrisa in exemplul 5, cu deosebirea ca procentul constituentilor cu hidrogen activ din componenta poliolica a fost: PETOL PZ 360-4G – 6; PETOL PM 500-3F – 8; OLIGOESTER-POLIOL conform Exemplului 4: 55, glicerina: 3.

Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul nr. 1.

Exemplu 7 (cod componozitie C3)

S-a repetat procedura descrisa in exemplul 5, cu deosebirea ca procentul constituentilor cu hidrogen activ din componenta poliolica a fost: PETOL PZ 360-4G- 15; PETOL PM 500-3F – 15,26; OLIGOESTER-POLIOL conform Exemplului 1: 40, glicerina-2,8.



Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul nr. 1.

Exemplu comparativ 8 (cod compositie C4)

S-a repetat procedura descrisa in exemplul 5, cu deosebirea ca procentul constituentilor cu hidrogen activ din componenta poliolica a fost: PETOL PZ 360-4G- 35,15; PETOL PM 500-3F – 14,05; OLIGOESTER-POLIOL conform Exemplului 1 : 21,06, glicerina: 2,8, iar continutul de catalizatori a fost: catalizatori aminici - Dabco 33LV (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane) -0,7, Dimetiletanolamina -0,56 si s-a utilizat, alaturi de catalizatorul stanic Jeffcat T12 - 0,15 si Dabco K15 (octoat de potasiu in DEG) – 0,1. Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul nr. 1.

Exemplu comparativ 9 (cod compositie C5)

S-a repetat procedura descrisa in exemplul comparativ 8, cu deosebirea ca oligoester-poliolul utilizat a fost un poliester-poliol standard (obtinut din anhidrida ftalica si dietilenglicol), iar proportia catalizatorilor metalici utilizati a fost: Dabco K15-0,014, Jeffcat T12-0,008.

Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul nr. 1.

Tabelul nr 1. Reactivitatea sistemului de spumare si proprietatile fizico-mecanice si termice ale spumelor poliuretanice

Caracteristici	C* UM	C1	C2	C3	C4	C5	E***
Oligoesterpoliol		P1	P1	T2	T2	PPS**	
Cifra de hidroxil	mgKOH/g	347	347	353	353	268	
Aciditate	mgKOH/g	3,8	3,8	2,78	2,71	0,74	
Viscozitate,25°C	cP	2730	2730	3500	3500	2800	
Caract. struct. oligoester calc.: -masa moleculara medie -aromaticitate	Daltoni %	355,68 21,37	355,68 21,37	377 20,16	349,6 21,74	419 18,12	
Comp. cu H activ in comp. pol.: -polieteri -oligoester -glicerina	% % %	29,15 40 3	14 55 3	30,26 40 2,8	49,2 21,06 2,8	49,2 21,06 2,8	
Caract. comp. poliolice -cifra de hidroxil -aromaticitate -viscozitate	mgKOH/g % cP	318,3 11,67 1046	315,75 14,877 1037	306,9 11,76 1107	312,6 7,345 -	293,4 7,01 -	
Reactivitate sistem: -timp cremare -timp de gel -timp de crestere Timp lipiciozitate	Sec. Sec. Sec. Sec.	4 17 22 22	5 18 22 24	3 12 16 17	6 21 27 27	9 26 32 32	3-6
Proprietati spuma :							

-densitate	Kg/m ³	29,64	31,27	33,15	33,3	41,2	27-37
-rezistenta la compresie	kPa	276	284	262	230	285	180-310
-rezistenta la incovoiere	kPa	300	315	315	205	420	
-stabil.	%vol.	-0,996	-1	-1,55	-0,55	-0,53	
dimens.,24h/80 ⁰ C	%	2,3	1,02	2	1,6	1,8	
-friabilitate	W/mK						
-conductivitate termica		0,0241	0,0240	0,0217	0,01991	0,02115	
10 ⁰ C		0,0248	0,0247	0,0228	0,02087	0,02223	
20 ⁰ C		0,0260	0,0256	0,0237	0,02202	0,02332	
30 ⁰ C							
Comportarea la ardere :							
- timp de ardere	Sec.	15	15	20	21	-	
- autostingere	Sec.	0	0	5	6	-	
Temp. pierdere masa 5%	°C	183,2	200	224,36	201,26	-	
Temp. vit. max. degrad.	°C	311,3	313,2	298,34	296,92	-	
Reziduu la 700 ⁰ C	%	26,25(N ₂) 1,98 (aer)	25,74(N ₂) 1,32 (aer)	25,29(N ₂)	24,21(N ₂)	-	
Tg	°C	125-157	125-157	115-153	128-153	-	

* - cod compositie

** - poliester-poliol standard

***- etalon – valori medii furnizate de producatori pentru spume poliuretanice stropite cu celule inchise, de densitate medie

Componentele poliolice incorporand structurile de oligoester –poliol prezinta reactivitate inalta, specifica aplicarii prin procedeul de stropire. Testele efectuate la intervale de timp pana la 60 de zile, au evideniat o foarte buna stabilitate la stocare a componentelor poliolice, proprietatile de interes ale acestora (aspect transparent, fara depunere de solide, viscozitate, reactivitate) precum si densitatea spumelor poliuretanice obtinute mentionandu-se la valori similar.

Spunele poliuretanice stropite obtinute conform exemplelor de mai sus prezinta foarte bune proprietati termice si proprietati fizico-mecanice similar celor ale spumelor poliuretanice stropite standard.

**OLIGOESTER-POLIOLI DIN DESEURI DE POLIETILENTEREFTALAT SI MATERIALE
REGENERABILE, PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA SI COMPOZITIE PENTRU
SPUME POLIURETANICE STROPITE INCORPORAND RESPECTIVII
OLIGOESTER-POLIOLI**

REVENDICARI

1. Oligoester-polioli aromatic-alifatici **caracterizati prin aceea ca** sunt constituiti din: 25-27 % unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici aromatici sau derivati, care pot fi acid tereftalic provenit din PET sau un amestec de acid tereftalic provenit din PET si anhidrida ftalica; 8-10 % unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici sau derivati ai acestora cu 4-6 atomi de carbon, care pot fi anhidrida succinica sau acid adipic, preferabil acid adipic; 63- 68% unitati structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari sau ramificati cu 2-6 atomi de carbon, care pot fi : etilenglicol provenit din PET, dietilenglicol, 1,3 propandiol, 2-metil 1-3 propandiol, 2,2-dimetil 1-3 propandiol, sau amestecuri ale acestora, preferabil amestec de dietilenglicol si 2-metil 1-3 propandiol; 6-7 % unitati structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6 functiuni hidroxil primare, care pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol, preferabil di-trimetilolpropan, si 8-12 % gravimetric ulei vegetal care nu contine grupari hidroxil libere, preferabil ulei de floarea soarelui sau ulei de soia;
2. Oligoester-polioli conform revendicarii 1, **caracterizati prin aceea ca** au o functionalitate de 2,2, Indice de hidroxil cuprins intre 320-360 mgKOH/g, Indice de aciditate cuprins intre 2,5-4 mgKOH/g si viscozitate dinamica la 25°C intre 2500 -5000 cP.
3. Oligoester-polioli conform revendicarii 1, **caracterizati prin aceea ca** sunt compatibili cu polieterpoliolii utilizati in mod uzual la obtinerea spumelor poliuretanice rigide, formand cu acestia amestecuri omogene si stabile timp indelungat si pot fi utilizati in compositia formularilor pentru spume poliuretanice stropite in proportie de pana la 55 % din amestecul de polioli, conducand la proprietati fizico-mecanice si termice ale acestora similar celor ale spumelor poliuretanice stropite standard.
4. Un procedeu de obtinere a unor oligoester-polioli conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** este un procedeu de glicoliza - esterificare – transesterificare in topitura care rezida in: (1) transesterificarea degradativa a deseurilor de PET in prezenta unui amestec de dioli alifatici sau oxialchilen dioli, oxialchilen polioli si ulei vegetal, in rapoarte molare PET: dioli alifatici si/sau oxialchilendioli de 1: 2,5-3, PET: oxialchilen polioli de 1: 0,35-0,4, PET: ulei vegetal 1: 0,1, si a unor catalizatori organici, care pot fi baze amidinice biciclice, preferabil 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) sau baze guanidinice biciclice derivatizate, preferabil 1,5,7-

Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ena (TBD) derivatizata cu feniltiouree, conform Formulei I, in procente molare fata de PET cuprinse intre 2-3,6, la temperatura maxima de 180°C, timp de 1,5-3 ore; (2) esterificarea produsilor obtinuti in prima etapa cu amestecuri echimolare de acizi dicarboxilici aromatici sau derivati si acizi dicarboxilici alifatici sau derivati, in raport molar PET: acizi modificatori 1: 0,8-1,2, la temperatura maxima de 205°C si presiune atmosferica, timp de 2,5-4 ore, cu distilarea apei rezultate din reactie.

5. O compositie pentru formarea spumelor poliuretanice stropite, **caracterizata prin aceea ca este compusa din:** (A) - Componenta poliolica, prezentand Indici de hidroxil cuprinsi intre 300-320 mgKOH/g si viscozitati cuprinse intre: 600-1200 cP si constand in (%/total componenta poliolica): PETOL PZ 360-4G- polieter-poliol pe baza de zaharoza cu functionalitate medie, Indice de hidroxil: 360 mg KOH/g, Viscozitate la 25°C 3000-3100 cP: 6- 25; PETOL PM 500-3F - poliol Mannich cu masa moleculara 500 si functionalitate 3, pe baza de fenol, Indice de hidroxil: 500 mg KOH/g, Viscozitate la 25°C 7500-7600 cP: 8-14; OLIGOESTER-POLIOL conform revendicarii 1: 20-55, preferabil 30-40; Glicerina: 2-3; TCPP- tris(cloropropil)fosfat agent ignifugant: 10-11; TEGOSTAB B 8461 -surfactant siliconic: 1-1,5; Apa: 1,3-1,5; Polycat 34 – catalizator aminic cu miros redus : 1-1,5; Jeffcat T12- catalizator dibutilstaniu dilaurat: 0,1-0,15; HFC 365mfc/227 ea - agent de expandare amestec 86-92% 1,1,1,3,3 pentaflorbutan/8-14% 1,1,1,2,3,3-Heptafluoropropane: 14-15 si (B) - Izocianat – Suprasec 5005 (MDI brut) : 112 parti in greutate/100 parti componenta poliolica (raport volumetric 1/1).