



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2021** BOPI nr. **3/2021**

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

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ 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 STELUȚA, 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, B, RO;**
- **GAREA SORINA ALEXANDRA, STR.PRĂȘILEI NR.8, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **IONESCU MARCEL, STR. GRAULUI NR. 36, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 131976 A2**

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



# RO 133049 B1

1           Invenția se referă la oligoester-polioli din deșeuri de polietilentereftalat (PET) și  
2 monomeri provenind din resurse regenerabile sau care pot fi produși din resurse regene-  
3 rabile prin procedee biochimice și/sau chimice, la un procedeu de obținere a acestora și la  
4 utilizarea lor prin încorporarea într-o compoziție destinată obținerii de spume poliuretanic  
5 stropite cu foarte bune proprietăți termoizolante și flamabilitate redusă, pentru aplicații în  
6 termo-izolații pentru construcții civile și industriale noi sau în reabilitarea acestora. Resursele  
7 petroliere natural limitate, problemele ecologice cauzate de acumularea deșeurilor polimerice  
8 precum și cele asociate cu emisiile de CO<sub>2</sub> au impus măsuri severe pentru dezvoltarea unor  
9 surse alternative celor derivate din materii prime fosile, recuperarea și reciclarea deșeurilor  
10 polimerice precum și economisirea energiei. Spumele poliuretanic rigide (PUR) sunt unele  
11 din cele mai eficiente materiale izolatoare de înaltă performanță, extrem de eficiente în  
12 economisirea energiei, cu un consum de spațiu minim, prezentând o combinație de proprietăți  
13 fizice și mecanice care permit utilizarea lor pentru obținerea multor produse multifuncționale  
14 pentru construcții, de la panouri sandwich cu fețe metalice (galvanizate) și panouri compozite  
15 la spume formate *in situ* prin turnare sau stropire pe suprafața dorită, atunci când necesitatea  
16 pentru izolare termică este asociată cu necesitatea de rezistență la impact, proprietăți de  
17 etanșare, economie de spațiu, greutate redusă, costuri de întreținere mici și longevitate:  
18 conductivitatea termică excepțional de mică, stabilitatea termică, în unele variante rezistența  
19 la foc asigurată de înseși caracteristicile lor structurale, rezistența chimică și biologică, rezis-  
20 tență mare la forfecare și compresie, densitate mică, adezivitate, procesabilitate - fiind sin-  
21 gurele materiale izolatoare care pot fi obținute pe linii de producție industrială sau *in situ*, prin  
22 stropire sau turnare, sustenabilitate - studiile au arătat ca utilizarea spumelor PUR termo-  
23 izolante conduce la economisirea unei cantități de energie de multe ori mai mare decât cea  
24 consumată pentru producerea acestora. [**Polyurethane Insulation: The Insulant of Choice  
25 for Low Energy Buildings - David A.C. Evans, Huntsman Europe BVBA, UTECH 2012,  
26 MAASTRICHT APR 2012**].

27           În ultimele decenii au apărut tehnologii care furnizează noi materiale utilizând ca  
28 precursori produse provenind din biomasa, acesta constituind conceptul cheie al biorafinării.  
29 Utilizarea unor monomeri provenind din biomasa, a polioliilor pe bază de carbohidrați sau a  
30 uleiurilor vegetale în sinteza poliester-polioliilor sau în formulările pentru spume poliuretanic  
31 este una dintre tendințele ecologice actuale în cercetare [„**Synthesis of new polyester  
32 polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids**” Sylvain Caillol, Myriam  
33 Desroches, Gilles Boutevin, Cedric Loubat, Remi Auvergne, Bernard Boutevin Eur. J.  
34 Lipid Sci. Technol. 2012, 114, 1447].

35           Pe de altă parte, reciclarea deșeurilor de PET, aplicată în mare măsură pe plan  
36 mondial și, în special, în Uniunea europeană (51% în 2015) [**The balance: Sustainable  
37 Businesses: Recycling Polyethylene Terephthalate (PET)**, Rick LeBlanc October 30,  
38 2016 <https://www.thebalance.com/recycling-polyethylene-terephthalate-pet-2877869>]  
39 se află, în continuare, în atenția domeniului științific și a celui industrial. PET-ul este un  
40 poliester cu structură adecvată pentru reciclarea chimică, în special prin reacții de glicoliză,  
41 obținerea poliester-polioliilor pentru poliuretani din deșeuri de PET, fiind bine cunoscută în  
42 domeniu [**Material Recycling-Trends and Perspectives**, Ed. Achillas D.S. (2012), 2.  
43 **Recent Developments in the Chemical Recycling of PET - Bartolome, L., Imran, M. L.,  
44 Cho, B. G., Al-Masry, W. A., Kim, D. H** <http://www.intechopen.com>]. O principală pre-  
45 ocupare actuală constă în găsirea unui mod mai eficient de utilizare a acestor reacții, cum  
46 ar fi dezvoltarea de catalizatori de transesterificare mai activi decât cei utilizați în mod tradi-  
47 țional, pentru îmbunătățirea condițiilor de proces, evitându-se 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, **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 metodă de producere a spumelor poliuretanică și poliizocianurice rigide incluzând ca unul din constituențele componente poliolică un poliester-poliol obținut, în unele variante, prin destrucția chimică a PET în prezența unor acizi grași sau derivați, unor dioli sau oxialchilendioli alifatici, unor derivați alcoilați ai unor starteri aromatici cu funcționalitate cel puțin egală cu 2 și a unor tri sau polioli.

Dezavantajul metodei descrise constă în aceea că reacția de sinteză a poliester-poliolilor are loc la temperaturi ridicate, de până la 260°C, la o presiune mai mică de 500 mbar, în prezență de catalizatori metalici tradiționali. "Nu se specifică dacă compoziția amestecului de formare a spumelor poliuretanică rigide este adecvată pentru formarea de spume stropite.

Cererea de brevet **US 20160145374 A1**, menționează o componentă poliolică utilizabilă pentru obținerea de spume poliuretanică rigide, în unele variante adecvată aplicării acestora prin stropire, cuprinzând: un amestec de polioli având indicele de hidroxil între 100 și 550 mgKOH/g, un agent de expandare conținând una sau mai multe hidrohaleofine, un catalizator pe bază de imidazol, unul sau mai mulți acizi alifatici dicarboxilici cu 4-5 atomi de carbon și monocarboxilici nesaturați (acizi grași) și un surfactant. Amestecul de polioli poate conține: poliester-polioli, polieter-polioli, polioli polimerici, polioli bazați pe rășini fenolice și polioli Mannich și prezintă excelente proprietăți de reactivitate și stabilitate la stocare. Poliester-poliolii pot fi obținuți prin reacții de condensare între acizi polibazici aromatici sau alifatici sau derivați și alcoolii polihidrici sau prin glicoliza deșeurilor de PET cu unul sau mai mulți alcoolii polihidrici.

Parametrii reacțiilor de sinteză a poliester-poliolilor nu sunt descriși în cererea de brevet. Eventualii acizi grași conținuți în compoziția poliolică formează un amestec fizic cu restul constituenților.

Cererea de brevet **WIPO 2013154874 A1**, publicată și ca **CA 2869739 A1**, **CN 104379630 A**, **EP 2836534 A1**, **US 20150051304** și încorporând revendicările brevetului american anterior **US 6133329**, descrie unii poliester-polioli preparați prin transesterificarea unui amestec cuprinzând: glicoli, care pot fi etilenglicol, dietilenglicol, sau polietilenglicoli, propilenglicol, dipropilenglicol sau polipropilenglicoli, o sursă de unități structurale aromatice, care poate fi PET, acid tereftalic, ahidrida ftalică, acid izoftalic sau amestecuri ale acestora, polioli care pot fi glicerina, pentaeritritol, metilglucozide, sorbitol și ulei vegetal natural modificat sau derivați ai acizilor grași din ulei natural, care poate fi ulei de ricin, de palmier, de soia, de tall, de in etc, la temperaturi de 230-240°C, în prezență de catalizator complex - trietanolamina titanat chelat, urmată de o etapă de distilare a elilenglicolului sub vid de 150 mmHg. Poliester-poliolii au o funcționalitate cuprinsă între 2,8-3,2, un indice de hidroxil cuprins între 300-400 și o vâscozitate la 25°C cuprinsă între 4000-10000 cP și sunt adecvați pentru utilizare în proporție de 65-80% în componența poliolică la obținerea de spume poliuretanică stropite.

Procedeele de obținere descrise prezintă dezavantajul că are loc la temperaturi înalte, în prezența unui catalizator care conține titan și cuprinde o etapă de distilare a elilenglicolului sub vid, fiind mai puțin eficient în termenii consumurilor energetice.

# RO 133049 B1

1 Cererea de brevet **WIPO 2016028492 A1** menționează poliester-polioli obținuți prin  
2 reciclarea chimică a poliesterilor termoplastici, printre care PET, cu un amestec de dioli,  
3 oxialchilenglicoli și uleiuri vegetale, eventual modificate, în prezență de catalizatori metalici,  
4 de preferință alcoxizi de titan, la temperaturi de până la 260, preferabil 230°C și putând încor-  
5 pora și acizi dicarboxilici alifatici și aromatici. Poliester-poliolii sunt transparentți și prezintă  
6 indici de aciditate sub 5 mg KOH/g, indice de hidroxil cuprins între 25-800 mg KOH/g,  
7 funcționalitate cuprinsă între 1,8-2,7, vâscozitate la 25°C sub 10000 CP, și pot fi utilizați în  
8 formulări pentru obținerea unei game largi de poliuretani.

9 Metoda descrisă prezintă dezavantajul că poliester-poliolii sunt obținuți în prezență  
10 de catalizatori metalici tradiționali, la temperatură înaltă, și prezintă vâscozități relativ mari.  
11 Utilizarea acestor poliester-polioli în formulările pentru spume poliuretanică stropite nu este  
12 menționată în cererea de brevet.

13 Cererea de brevet **RO A 00956/2015** se referă la oligoester-polioli aromatic-alifatici  
14 utilizabili pentru obținerea de spume poliuretanică rigide, obținuți din deșeuri de polietilen-  
15 tereftalat (PET) și monomeri provenind din resurse regenerabile sau care pot fi obținuți din  
16 resurse regenerabile prin procedee biochimice și/sau chimice, constituiți din: 16,5-35%  
17 unități structurale provenind din acizi dicarboxilici aromatici sau derivați, care pot fi acid  
18 tereftalic provenit din PET sau un amestec de acid tereftalic provenit din PET și anhidrida  
19 ftalică; 6-18% unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici sau derivați cu 4-6  
20 atomi de carbon, care pot fi anhidrida succinică sau acid adipic; 60-63% unități structurale  
21 de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari, ramificați sau ciclici cu 2-6 atomi de carbon, care  
22 pot fi: etilenglicol, dietilenglicol, 1,3 propandiol, 2-metil 1-3 propandiol, 2,2-dimetil 1-3 propa-  
23 ndiol, izosorbit sau amestecuri ale acestora, sau dialcanolamine substituite ca N-butil-  
24 dietanolamina; 2-7% unități structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6  
25 funcțiuni hidroxil primare, care pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol și 6-8% gravi-  
26 metric ulei vegetal care nu conține grupări hidroxil libere, care poate fi ulei de floarea soarelui  
27 sau soia, și la un procedeu de obținere a acestora constând în transesterificarea degradativă  
28 a deșeurilor de PET în prezența unui amestec de dioli alifatici oxialchilen dioli, oxialchilen  
29 polioli, dialcanolamine substituite și ulei vegetal, menționate mai sus, și a unor catalizatori  
30 organici, care pot fi baze amidinice biciclice, preferabil 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena  
31 (DBU), în procente molare față de PET cuprinse între 1,2 și 3,6, și esterificarea produșilor  
32 obținuți cu acizi dicarboxilici alifatici sau derivați sau amestecuri ale acestora cu acizi dicar-  
33 boxilici aromatici sau derivați, menționați mai sus. Oligoester poliolii prezintă funcționalitate  
34 2,2, indice de hidroxil cuprins între 230-350 și vâscozitate dinamică la 25°C între 2000-  
35 26000 cP și au fost testați la obținerea de spume poliuretanică rigide, în formulări adecvate  
36 pentru obținerea de spume stropite.

37 Dezavantajul soluției prezentate constă în aceea că oligoester-poliolii care nu încor-  
38 porează dialcanolamine substituite prezintă o vâscozitate dinamică la 25°C relativ mare,  
39 cuprinsă între 6000-26000 CP, cu consecințe nefavorabile în procesul de preparare a  
40 compoziției pentru formarea spumelor poliuretanică rigide aplicabile prin stropire, iar conți-  
41 nutul de ulei vegetal care, pe lângă faptul că este un produs regenerabil, asigură compati-  
42 bilitatea componentelor care formează sistemul de spumare, este relativ redus.

43 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor oligoester-  
44 polioli din deșeuri de PET și materiale regenerabile, cu maximizarea conținutului în mono-  
45 meri provenind din biomasă, sau care pot fi obținuți din biomasă prin procedee biochimice  
46 și/sau chimice, oferind astfel potențiale modalități de valorificare a acestor produse, conco-  
47 mitent cu asigurarea obținerii unor proprietăți ale oligoester-poliolilor, și anume: indice de  
aciditate, indice de hidroxil, funcționalitate, vâscozitate adecvate utilizării în formulările

# RO 133049 B1

destinate obținerii de spume poliuretanic stropite, printr-un procedeu care să evite utilizarea de catalizatori metalici, asigurând, în același timp, desfășurarea reacțiilor în condiții mai blânde, și conducând la economie de energie, precum și utilizarea oligoester-poliolilor în compoziții destinate formării de spume poliuretanic rigide și intrând în compoziția acestora într-o proporție cât mai mare, asigurându-se, în același timp, reactivitatea necesară a sistemului de spumare și obținerea proprietăților fizico-mecanice și termice urmărite ale spumelor poliuretanic stropite.

Într-un prim aspect invenția se referă la o serie de oligoester-polioli care sunt constituiți din: 25-27% molare 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 anhidrida ftalică; 8-10% molare unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici sau derivați ai acestora cu 4-6 atomi de carbon, care pot fi anhidrida succinică sau acid adipic, preferabil acid adipic; 63-68% molare unități structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari sau ramificați 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 și 2-metil 1-3 propandiol; 6-7% molare unități structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6 funcțiuni hidroxil primare, care pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritrol, preferabil di-trimetilolpropan, și 8-12% gravimetric ulei vegetal care nu conține grupări hidroxil libere și care poate fi ulei de floarea soarelui sau soia. Într-un aspect preferat oligoester-poliolii conform invenției au o funcționalitate de 2,2, indice de hidroxil cuprins între 320-360 mg KOH/g, indice de aciditate cuprins între 2,5-4 mg KOH/g și vâscozitate dinamică la 25°C între 2500-5000 cP.

Într-un alt aspect preferat oligoester-poliolii conform invenției sunt compatibili cu polieter-polioli utilizați în mod uzual la obținerea spumelor poliuretanic stropite, formând cu aceștia amestecuri omogene și stabile timp îndelungat și pot fi utilizați în compoziția formulărilor pentru spume poliuretanic stropite în proporție de până la 55% din amestecul de polioli, conducând la proprietăți fizico-mecanice și termice ale acestora similare celor ale spumelor poliuretanic stropite standard. Oligoester-poliolii conform invenției rezolvă problema menționată prin aceea că încorporează unități structurale provenind din PET precum și o cantitate considerabilă de monomeri proveniți din biomasă, sau care pot fi obținuți din resurse regenerabile prin procedee biochimice și/sau chimice, asigurându-se, în același timp, indice de aciditate mic, indice de hidroxil și funcționalitate proiectate, vâscozitate relativ mică, reactivitate mare, proprietăți adecvate formulărilor pentru spume poliuretanic stropite, și o bună compatibilitate cu celelalte componente ale respectivelor formulări, putând fi încorporate în acestea într-o proporție apreciabilă.

Într-un al doilea aspect invenția se referă la un procedeu de obținere a oligoester-poliolilor, care este un procedeu de glicoliză-esterificare-transesterificarea în topitură și care rezidă în transesterificarea degradativă a deșeurilor de PET în prezența unui amestec de dioli alifatici și/sau oxialchilen dioli, oxialchilen polioli și ulei vegetal în rapoarte molare PET:dioli alifatici și/sau oxialchilendioli de 1:2,5-3, PET/oxialchilen polioli de 1:0,35-0,4, PET/ulei vegetal 1:0,1, și 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) derivatizată cu feniltiouree, în procente molare față de PET cuprinse între 2 și 3,6, la temperatura maximă de 180°C, timp de 1,5-3 h, și esterificarea produsilor obținuți în prima etapă cu amestecuri echimolare de acizi dicarboxilici aromatici sau derivați cu acizi dicarboxilici alifatici sau derivați, în rapoart molar PET:acizi modificatori 1:0,8-1,2, la temperatura maximă de 205°C și presiune atmosferică, timp de 2,5-4 h, cu distilarea apei rezultate din reacție.

# RO 133049 B1

1           Procedeul conform invenției rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că evită  
utilizarea de catalizatori metalici, asigurând, în același timp, desfășurarea reacțiilor în condiții  
3 mai blânde și conducând astfel la economie de energie, iar succesiunea etapelor și  
rapoartele reactanților determină gradul de scindare a PET și proprietățile fizico-chimice  
5 necesare ale produșilor.

Într-un al treilea aspect invenția se referă la o compoziție pentru formarea spumelor  
7 poliuretanic stropite, compusă din: (A) - Componenta poliolică, prezentând indici de hidroxil  
cuprinși între 300-320 mg KOH/g și vâscozități cuprinse între: 600-1200 cP și constând în  
9 (%/total componenta poliolică): PETOL PZ 360-4G-polieter-poliol pe baza de zaharoză cu  
funcționalitate medie, indice de hidroxil: 360 mg KOH/g, vâscozitate la 25°C 3000-3100 cP:  
11 6-25; PETOL PM 500-3F - polioli Mannich cu masa moleculară 500 și funcționalitate 3, pe  
bază de fenol, indice de hidroxil: 500 mg KOH/g, vâscozitate la 25°C 7500-7600 cP: 8-14;  
13 OL1GOESTER-POLIOL conform revendicării 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;  
15 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 365 mfc/227 ea - agent de expandare amestec 86-92%  
17 1,1,1,3,3 pentaflorbutan/8-14% 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane: 14-15 și (B) -Izocianat -  
Suprasec 5005 (MDI brut): 112 părți în greutate/100 părți componenta poliolică (raport  
19 volumetric 1/1).

Compoziția pentru formarea spumelor poliuretanic stropite rezolvă problema tehnică  
21 menționată prin aceea că încorporează oligoester-poliolii conform invenției în proporție de  
până la 55% din componenta poliolică, asigură reactivitatea sistemului adecvată formării de  
23 spume poliuretanic stropite, precum și proprietățile fizico-mecanice și termice urmărite ale  
spumelor poliuretanic.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje: reducerea consumului de  
25 materii prime derivând din prelucrarea petrolului, prin utilizarea ca materie primă a unui  
deșeu polimeric care pune serioase probleme de mediu și utilizarea unor cantități sem-  
27 nificative de materii prime provenind din resurse regenerabile, sau care pot fi obținute din  
resurse regenerabile prin procedee biochimice și/sau chimice; scăderea consumurilor ener-  
29 getice prin utilizarea unor condiții de reacție mai blânde; evitarea obținerii de produse secun-  
dare și deșeuri toxice sau care necesită separare, recuperare sau distrugere, cu excepția  
31 apei rezultate din reacție în cantități relativ mici (maximum 3,5% gravimetric față de produsul  
final); diversificarea producției de oligoester-polioli intermediari pentru spume poliuretanic  
33 stropite, materiale cu proprietăți de izolare termică și comportare la foc superioare, utilizabile  
pe scară largă în construcții, în contextul necesității asigurării eficienței energetice a clădiri-  
35 lor, conform normelor impuse de Uniunea Europeană.

37           Procedeul de sinteză a oligoester polioliilor din deșeuri de polietilentereftalat și materii  
prime regenerabile descris de prezenta invenție este un procedeu de glicoliză-esterificare-  
39 transesterificare în topitură.

Pentru caracterizarea fizico-chimică și structurală a oligoester-polioliilor au fost  
41 utilizate următoarele metode:

- 43 - indicele de aciditate ( $I_A$ ) s-a determinat conform ASTM D-4662-98 metode standard  
de testare a materiilor prime pentru poliuretani - determinarea acidității și alcalinității polioliilor;
- 45 - 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 polioliilor;
- 47 - vâscozitatea s-a determinat conform ASTM- D4878-03 - metode standard de testare  
a materiilor prime pentru poliuretani - determinarea vâscozității polioliilor;
- 49 - spectrele  $^1H$ -RMN și ale probelor de oligoester-polioli în cloroform deuterat au fost  
înregistrate pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz.

# RO 133049 B1

Evaluarea oligoester-poliolilor în procesul de spumare s-a efectuat conform testului pahar în variante de formulări de obținere a spumelor poliuretanic ignifugate stropite, prin procedeul de creștere la liber, și a urmărit: reactivitatea amestecului de reacție, proprietățile fizico-mecanice ale spumelor obținute, stabilitatea termică și conductivitatea termică a acestora.

Timpii de reacție s-au determinat prin măsurarea timpului de cremare (modificare a culorii amestecului de reacție) și a timpului de creștere a spumei la reacția a 100 g componentă poliolică cu 112 g izocianat.

Caracterizarea fizico-mecanică a spumelor poliuretanic obținute s-a realizat conform metodelor de determinare standard, și anume:

- determinarea densității s-a efectuat conform ISO845;
- determinarea rezistenței la compresie s-a efectuat conform ISO844;
- determinarea rezistenței la încovoire s-a efectuat conform ISO 1209;
- determinarea stabilității dimensionale s-a efectuat conform ISO2796.

Analiza termogravimetrică (TGA) a spumelor poliuretanic s-a realizat pe un Analizor termogravimetric Q500 - TA Instruments, domeniu de temperatura 20-700°C; atmosferă de azot.

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

Conductivitatea termică s-a determinat conform ISO 8301.

## **Exemplul 1** (cod oligoester-poliol T2)

Într-un balon cu 4 gături cu capacitatea de 1 L, încălzit într-o baie de ulei cu termoregulator, prevăzut cu agitator cu turație variabilă (60-200 rot/min), racordat la atmosfera inertă, termometru, sistem de refrigerenți ascendent - descendent cu posibilitatea asigurării unui reflux parțial sau total, legat la un vas de colectare a distilatului, se încarcă: 192 g (1 mol) polietilentereftalat (PET) deșeu provenit din butelii postconsum tăiate, granulație 5/5 mm, cu următoarele caracteristici fizico-chimice principale: vâscozitate intrinsecă 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 (2MeI,3PD) - produs comercial, 95 g (0,38 moli) di-trimetilolpropan (di-TMP) - produs comercial, 90 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<sub>2</sub>), s-a ridicat temperatura și s-a menținut, sub agitare, timp de 1,5 h la 180°C, la reflux total. După finalizarea etapei de transesterificare degradativă (dispariția particulelor de PET) se răcește masa de reacție la 100°C sub atmosferă inertă, urmată de încălzirea în mantaua refrigerentului ascendent până la o temperatură de 105°C și se încarcă 74 g (0,5 moli) anhidrida ftalică (AF) și 73 g (0,5 moli) acid adipic (AA). Se reia încălzirea sub atmosferă inertă și agitare și se menține masa de reacție timp de 2 h la temperatura maximă de 205°C, timp în care se colectează 28 ml distilat. Rezultă 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 și vâscozitatea de 3500 cP la 25°C. Spectrele RMN evidențiază un conținut important în monomeri și scăzut în oligomeri.

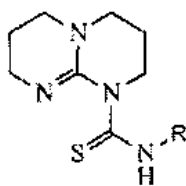
## **Exemplul 2** (cod oligoester-poliol T8)

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că masa de reacție a fost menținută la 205°C pentru reacția de esterificare cu AF și AA timp de 2,5 h, în urma reacției de esterificare au distilat 32 ml distilat, iar produsul obținut este ceva mai vâscos, prezentând un indice de aciditate de 1,2 mg KOH/g, un indice de hidroxil de 327 mg KOH/g și o vâscozitate de 4960 cP la 25°C. Spectrele RMN au pus în evidență un conținut mai mare de oligomeri față de varianta T2.

# RO 133049 B1

## 1 Exemplul 3 (cod oligoester-poliol T6)

3 S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu deosebirea că în etapa de transesterificare degradativă a PET se încarcă 5,5 g (20 mmol) catalizator un compus guanidinic biciclic derivatizat, obținut în laborator, având formula I (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ena -TBD - derivatizat cu feniltiouree), amestecul de reacție se menține timp de 3,5 h la 180°C, până la dispariția particulelor de PET și timp de 3 h la 205°C, timp în care se colectează 29 ml de distilat. Rezultă un produs omogen brun-gălbui, 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 și o vâscozitate de 3900 cP la 25°C. Spectrele RMN au pus în evidență o compoziție a produsului relativ similară celei a variantei T2, cu un conținut ceva mai mic de EG și DEG liber. Formula I: Structura chimică a compusului guanidinic biciclic derivatizat obținut în laborator și utilizat drept catalizator în sinteza oligoester-poliolilor, conform exemplului 3.



17 Unde R = Ph

## 19 Exemplul 4 (cod oligoester-poliol P1)

21 Într-o autoclavă de oțel inoxidabil, cu capacitatea de 10000 cm<sup>3</sup> cu autoetanșare, prevăzută cu: manta cu difil încălzit cu rezistențe electrice, cu termoregulator, agitator ancoră cu turația de 60-70 rot/min, racord admisie azot, înregistrare temperatură în masa de reacție, coloana de distilare teflonată în interior, fără umplutură, cu înălțimea de 1200 mm și diametrul de 70 mm, prevăzută cu manta de încălzire cu ajutorul unui termostat cu recirculare; refrigerent descendent răcit cu apă; vas de colectare a distilatului cu traseu de barbotare a gazului inert se încarcă 1920 g (10 moli) deșeuri de PET împreună cu 1908 g (18 moli) DEG, 900 g (10 moli) 2Me1,3PD, 950 g (3,8 moli) di-TMP, 900 g (1 mol, considerând masa moleculară 900) ulei de floarea soarelui și 57,8 g (0,36 moli) DBU catalizator. Sub atmosferă de azot și reflux total masa de reacție se încălzește la 100°C, unde se menține aproximativ 30 min, după care, sub agitare (70 rpm) se continuă încălzirea până la 180°C, menținându-se timp de 3 h. Se răcește apoi masa de reacție sub atmosferă de azot la 100°C și se încarcă 740 g (5 moli) AF și 730 g (5 moli) AA. Se reia apoi încălzirea sub atmosferă de azot, agitare și reflux parțial (refrigerent încălzit la 105-106°C, pentru distilarea apei care a rezultat din reacțiile de esterificare și refluxarea glicolilor prezenți în masa de reacție, până la temperatura de 205°C, unde se mențin timp de aproximativ 4 h, până la distilarea cantității stoichiometrice a apei rezultate din reacție (270 g) și scăderea indicelui de aciditate sub 4 mg KOH/g. După răcire la aproximativ 100°C, produsul de reacție se evacuează și se filtrează pe un filtru de presiune cu capacitatea de 8 l, din oțel inoxidabil, prevăzut cu: placă de filtru cu pânză filtrantă, manta de încălzire cu abur de la un generator cu flacăra, racord admisie gaz inert, la temperatura de 80-100°C, sub presiune de azot. Rezultă aproximativ 7780 g de oligoester-poliol brun-gălbui deschis (culoarea chihlimbarului) transparent, relativ fluid, care prezintă un indice de aciditate de 3,8 mg KOH/g, un indice de hidroxil de 347 mg KOH/g și o vâscozitate de 2730 cP la 25°C. Spectrele RMN au pus în evidență o compoziție a produsului relativ similară celei a variantei T2.

## 45 Exemplul 5 (cod compoziție C1)

47 Se prepară o compoziție pentru formarea de spume poliuretanic stropite alcătuită dintr-o componentă poliolică - 100 părți în greutate și Izocianat - Suprasec 5005 (MDI brut) - 112 părți în greutate, în următoarele condiții: temperatură componentă poliolică și MDI: 10°C; timp agitare amestec de reacție: 2-3 sec. Formula de condiționare a componentei poliolice,



# RO 133049 B1

exprimată în %/total componenta poliolică, a fost următoarea: PETOL PZ 360-4G-polieterpoliol pe bază de zaharoză, cu funcționalitate medie, indice de hidroxil 367 mg KOH/g, vâscozitate la 25°C 3100 cP: 15,1; PETOL PM 500-3F - polioli Mannich cu masa moleculară 500 și funcționalitate 3, pe bază de fenol, indice de hidroxil 508 mg KOH/g, vâscozitate 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 pentafluorbutan/8-14% 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane: 14,1.

Compoziția a fost testată la formarea spumei poliuretane conform testului pahar, prin procedeul de creștere la liber. Reactivitatea amestecului de reacție, proprietățile fizico-mecanice ale spumelor obținute, stabilitatea termică și conductivitatea termică ale acestora sunt prezentate în tabelul 1.

## Exemplul 6 (cod compoziție C2)

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 5, cu deosebirea că procentul constituenților cu hidrogen activ din componenta poliolică a fost: PETOL PZ 360-4G-6; PETOL PM 500-3F - 8; OLIGOESTER-POLIOL conform exemplului 4: 55, glicerina: 3. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

## Exemplul 7 (cod compoziție C3)

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 5, cu deosebirea că procentul constituenților cu hidrogen activ din componenta poliolică a fost: PETOL PZ 360-4G- 15; PETOL PM 500-3F - 15,26; OLIGOESTER-POLIOL conform exemplului 1: 40, glicerina-2,8. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

## Exemplul comparativ 8 (cod compoziție C4)

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 5, cu deosebirea că procentul constituenților cu hidrogen activ din componenta poliolică 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 conținutul de catalizatori a fost: catalizatori aminici - Dabco 33LV (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane) - 0,7, Dimetiletanolamina - 0,56 și s-a utilizat, alături de catalizatorul stanic Jeffcat T12 - 0,15 și Dabco K15 (octoat de potasiu în DEG) - 0,1. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

## Exemplul comparativ 9 (cod compoziție C5)

S-a repetat procedura descrisă în exemplul comparativ 8, cu deosebirea că oligoester-polioliolul utilizat a fost un poliester-polioliol standard (obținut din anhidrida ftalică și dietilenglicol), iar proporția catalizatorilor metalici utilizați a fost: Dabco K15-0,014, Jeffcat T12-0,008. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

### *Reactivitatea sistemului de spumare și proprietățile fizico-mecanice și termice ale spumelor poliuretane*

Tabelul 1

Caracteristici	C*	C1	C2	C3	C4	C5	E***
	UM						
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	

# RO 133049 B1

Tabelul 1 (continuare)

Caracteristici	C* UM	C1	C2	C3	C4	C5	E***
3 Caract. struct. oligoester calc:	Daltoni	355,68	355,68	377	349,6	419	
5 - masa moleculara medie	%	21,37	21,37	20,16	21,74	18,12	
7 - aromaticitate							
9 Comp. cu H activ în comp. pol.:	%	29,15	14	30,26	49,2	49,2	
11 - polieteri	%	40	55	40	21,06	21,06	
- oligoester	%	3	3	2,8	2,8	2,8	
- glicerina							
13 Caract. comp. poliolice	mgKOH/g	318,3	315,75	306,9	312,6	293,4	
15 - cifra de hidroxil	%	11,67	14,877	11,76	7,345	7,01	
17 - aromaticitate	cP	1046	1037	1107	-	-	
- vâscozitate							
19 Reactivitate sistem:							
- timp cremare	Sec.	4	5	3	6	9	3-6
- timp de gel	Sec.	17	18	12	21	26	
21 - timp de creștere	Sec.	22	22	16	27	32	
Timp lipiciozitate	Sec.	22	24	17	27	32	
23 Proprietăți spuma:	Kg/m <sup>3</sup>	29,64	31,27	33,15	33,3	41,2	27-37
25 - densitate	kPa	276	284	262	230	285	180-
- rezistența la	kPa	300	315	315	205	420	310
27 compresie	% vol.	- 0,996	- 1	- 1,55	- 0,55	- 0,53	
- rezistența la	%	2,3	1,02	2	1,6	1,8	
29 încovoiere	W/mK	0,0241	0,0240	0,0217	0,01991	0,02115	
- stabil. dimens., 24		0,0248	0,0247	0,0228	0,02087	0,02223	
31 h/80°C		0,0260	0,0256	0,0237	0,02202	0,02332	
- friabilitate							
33 - conductivitate termică							
35 10°C							
20°C							
30°C							
37 Comportarea la ardere :	Sec.	15	15	20	21	-	
39 - timp de ardere	Sec.	0	0	5	6	-	
- autostingere							
41 Temp. pierdere masa 5%	°C	183,2	200	224,36	201,26	-	
43 Temp. vit. max. degrad.	°C	311,3	313,2	298,34	296,92	-	
45 Reziduu la 700°C	%	26,25 (N <sub>2</sub> ) 1,98 (aer)	25,74 (N <sub>2</sub> ) 1,32 (aer)	25,29 (N <sub>2</sub> )	24,21 (N <sub>2</sub> )	-	
47							
49 Tg	°C	125-157	125-157	115-153	128-153	-	

51 - cod compoziție

\*\* - poliester-poliol standard

53 \*\*\* - etalon - valori medii furnizate de producători pentru spume poliuretanicе stropite cu celule închise, de densitate medie

## RO 133049 B1

Componentele poliolice încorporând structurile de oligoester-poliol prezintă reactivitate înaltă, specifică aplicării prin procedeul de stropire. Testele efectuate la intervale de timp până la 60 de zile, au evidențiat o foarte bună stabilitate la stocare a componentelor poliolice, proprietățile de interes ale acestora (aspect transparent, fără depunere de solide, vâscozitate, reactivitate) precum și densitatea spumelor poliuretanică obținute menținându-se la valori similare.	1 3 5
Spumele poliuretanică stropite obținute conform exemplilor de mai sus prezintă foarte bune proprietăți termice și proprietăți fizico-mecanice similare celor ale spumelor poliuretanică stropite standard.	7 9

# RO 133049 B1

## Revendicări

1

3 1. Oligoester-polioli aromatic-alifatici din deșeuri de polietilentereftalat și monomeri  
5 din resurse regenerabile, **caracterizați prin aceea că**, sunt constituiți din 25...27% molare  
7 uniăți structurale provenind din acizii dicarboxilici aromatici, inclusiv acid tereftalic provenit  
9 din polietilentereftalat; 8...10% molare unități structurale provenind din acizi dicarboxilici  
11 alifatici cu 4-6 atomi de carbon, 63...68% molare unități structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari sau ramificați cu 2-6 atomi de carbon, inclusiv etilenglicol provenit din  
13 polietilentereftalat, 6...7% molare unități structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici  
15 cu 4-6 funcțiuni hidroxil primare, raportate la numărul de unități structurale din 100 moli de  
17 materii prime, și 8...12% gravimetrice uleiuri vegetale fără conținut de grupări hidroxil libere,  
19 raportate la masa totală de reacție, fiind un amestec al produșilor de reacție dintre polietilen-  
21 tereftalat și dioli și/sau oxialchilendioli alifatici, care pot fi: dietilenglicol, 1,3 propandiol, 2-  
23 metil 1-3 propandiol, 2;2-dimetil 1-3 propandiol sau amestecuri ale acestora, preferabil dietil-  
25 englicol și 2-metil 1-3 propandiol, în raport molar față de polietilentereftalat de 1: 2,5-3, oxial-  
27 chilen polioli alifatici care pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol, preferabil di-  
29 trimetilolpropan, în raport molar față de polietilentereftalat de 1: 0,35-0,4, ulei vegetal, care  
31 poate fi ulei de floarea soarelui sau ulei de soia, în raport molar față de polietilentereftalat de  
33 1: 0,1, masa molară medie a uleiului fiind de 900 g/mol, acizi dicarboxilici aromatici și/sau  
35 alifatici sau derivați, care pot fi anhidrida ftalică, anhidrida succinică, acid adipic sau  
37 amestecuri ale acestora, preferabil anhidrida ftalică și acid adipic, în raport molar față de  
39 polietilentereftalat de: 1:0,8-1,2.

23 2. Oligoester-polioli conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că** au o  
25 funcționalitate de 2,2, indice de hidroxil cuprins între 320-360 mgKOH/g, indice de aciditate  
27 de maximum 4 mg KOH/g, vâscozitate dinamică la 25°C de maximum 5000 cP și sunt  
29 compatibili cu polieter-poliolii utilizați în mod uzual la obținerea spumelor poliuretanică rigide,  
31 formând cu aceștia amestecuri omogene și stabile timp îndelungat, în proporție de până la  
33 55% din amestecul de polioli.

29 3. Un procedeu de obținere a unor oligoester-polioli conform revendicării 1,  
31 **caracterizat prin aceea că**, este un procedeu de glicoliză - esterificare - transesterificare  
33 în topitura care rezidă în: (1) transesterificarea degradativă a deșeurilor de polietilentereftalat  
35 în prezența unui amestec de dioli alifatici, oxialchilen dioli, oxialchilen polioli și ulei vegetal,  
37 în rapoarte molare polietilentereftalat:dioli alifați și/sau oxialchilendioli:oxialchilenpoiloli: ulei  
39 vegetal de 1:2,5-3:0,35-0,4:0,1 și a unor catalizatori organici care pot fi baze amidinice  
41 biciclice, preferabil 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ena și/sau baze guanidinice biciclice  
43 derivatizate, preferabil 1,5,7-Triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ena, derivatizată cu feniltiouree, în  
45 rapoarte molare față de polietilentereftalat de 1:0,02-0,036, la o temperatură de maximum  
47 180°C, timp de 1,5-3 h; (2) esterificarea produșilor obținuți în prima etapă cu acizi  
dicarboxilici aromatici și/sau alifatici sau derivați, în raport molar polietilentereftalat:acizi  
modificatori 1:0,8-1,2, la o temperatură de maximum 205°C și presiune atmosferică, timp de  
2,5-4 h, cu distilarea apei rezultate din reacție.

43 4. Compoziție pentru formarea spumelor poliuretanică stropite, cu utilizarea  
45 oligoester-poliolilor definiți în revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că**, este compusă  
47 din: (A) componenta poliolică prezentând indici de hidroxil cuprinși între 300-320 mg KOH/g  
și vâscozități cuprinse între 600-1200 cP și constând în:

47 - 6...25% polieter-poliol pe bază de zaharoză cu funcționalitate medie 4,6, indice de  
hidroxil 360 mg KOH/g, și vâscozitate la 25°C 3000-3100 cP;

# RO 133049 B1

- 8...14% polioli Mannich cu masa moleculară 500 și funcționalitate 3, pe bază de fenol, indice de hidroxil 500 mg KOH/g, și vâscozitate la 25°C 7500-7600; 1
- 20...55%, preferabil 30...40% oligoester-polioli, conform revendicării 1, cu funcționalitate 2,2, indice de hidroxil 320-360 mg KOH/g, indice de aciditate 2,5-4 mg KOH/g, și vâscozitate la 25°C 2500-5000 cP; 3
- 2...3% glicerină; 5
- 10...11% agent ignifugant tris(cloropropil)fosfat; 7
- 1...1,5% surfactant siliconic copolimer polieter polidimetilsiloxan, cu vâscozitate la 25°C 200-650 cP; 9
- 1,3...1,5% apă; 11
- 1...1,5% catalizator aminic cu miros redus de tip amină terțiară; 11
- 0,1...0,15% catalizator dibutilstaniu dilaurat; 13
- 14...15% agent de expandare-amestec din 86-92% 1,1,1,3,3 pentaflorbutan/ 8-14% 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan, procentele fiind % gravimetrice raportate la total componentă poliolică, și 15
- (B)112 părți în greutate la 100 părți componentă poliolică de izocianat de tip difenilmetan diizocianat brut, 1/1 raport volumetric. 17

1



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 138/2021