



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00845**

(22) Data de depozit: **03/12/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2021** BOPI nr. **6/2021**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI  
PETROCHIMIE - ICECHIM BUCUREȘTI,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.202,  
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;  
• COMAN ALINA MIHAELA,  
SAT HOMORICIU, NR.118A,  
COMUNA IZVOARELE, PH, RO;  
• IORDACHE TANȚA VERONA,  
ALEEA DOLINA, NR.6, BL.70, SC. 1, ET.1,  
AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• SÂRBU ANDREI, STR. VALEA OLTULUI  
NR. 16, BL.A28, SC.C, ET.2, AP.37,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BARTHA EMERIC, BD.CAMIL RESSU  
NR.72, BL.PM 31, SC.1, ET.5, AP.24,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ȚINCU ROBERT ANDREI,  
STR.VISTIERNICUL STAVRINOS,  
NR.28BL.153, SC.2, ET.3, AP.71,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• GHEBAUR ADI, STR. PONTONIERILOR  
NR. 51, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DAMIAN CELINA MARIA,  
STR.PONTONIERILOR, NR.51, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• SURDU GEORGE,  
STR.OCTAVIAN GOGA, NR.88,  
SAT AGIEA, COMUNA AGIEA, CT, RO;  
• SAVASTRE ALEXANDRU,  
STR.TRAIAN VUIA, NR.35, BL.N21, AP.61,  
GALĂȚI, GL, RO

### (54) **COMPOZITE POLIESTER - ETER POLIOL/MONTMORILONIT PENTRU SPUME POLIURETANICE SEMIFLEXIBILE (NANO)COMPOZITE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite poliester-eter poliol/montmorilonit pentru spume poliuretanice semiflexibile (nano)compozite. Procedeul, conform inventiei, constă în etapele succesive de:

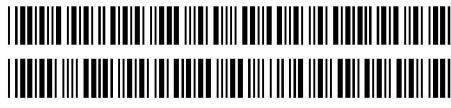
(1) dispersarea montmorilonitului într-un amestec de dietilenglicol și polietilenglicol 600, în rapoarte molare de 86...91/9...14, în prezența a 10...15% sare de imidazoniu, la temperatura de 150°C, sub agitare, și atmosferă de azot, timp de 1...2 h,

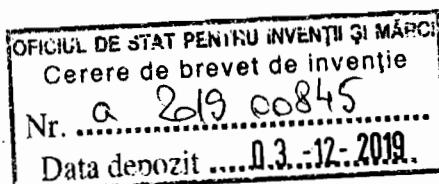
(2) glicoliza deșeurilor de PET în prezența amestecului de montmorilonit/dietilenglicol și polietilenglicol 600, la un raport molar de 1/2, 3...3, 4, la temperatură maximă de 185...190°C, timp de 3...4 h și

(3) esterificarea amestecului de reacție cu acid adipic în raport molar raportat la PET de 1/0,67...1,5, în prezența unui catalizator de tip tetraizopropoxid de titan, în cantitate de 0,15% molar față de total acizi, sub agitare și atmosferă de azot, la temperatură de 200...205°C, timp de 4...5 h, cu formarea unor compozite poliester-eter polioi având o masă moleculară medie de 1500...2000 g/mol, indice de aciditate de 1...5 mg KOH/g, viscozități dinamice la 25°C de 5000...10000 cP.

Revendicări: 4

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).





## COMPOZITE POLIESTER-ETER POLIOLI /MONTMORILONIT PENTRU SPUME POLIURETANICE SEMIFLEXIBILE (NANO)COMPOZITE SI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA

Inventia se refera la componzite poliester-eter poliolii/montmorilonit, in care componzitia chimica a poliester-eter poliolilor este proiectata astfel incat sa asigure cel putin intercalarea si dispersarea unui montmorilonit natural in topitura in poliester-eter poliol precum si proprietati adecvate pentru utilizarea in componenta poliolica in formularile pentru spume poliuretanice semiflexibile si la unprocedeu de obtinere a respectivelor componzite prin reciclarea chimica a deseurilor de PET utilizand ca agenti de scindare/modificare chimica, de preferinta, compusi provenind din biomasa, sau care ar putea fi obtinuti din biomasa prin procedee biochimice si/sau chimice, presupunand cel putin intercalarea montmorilonitului in topitura in timpul procesului de sinteza a poliester-eter poliolului. Componzitele poliester-eter poliolii/montmorilonit sunt destinate obtinerii de spume poliuretanice semiflexibile (nano)componzite, care pot fi utilizate in obtinerea de structuri capabile sa amortizeze solicitarile provocate de undele de soc.

Combinatia de proprietati cum sunt densitatea mica, costurile mici, flexibilitatea proiectarii si o mare capacitate de absorbtie a energiei prin deformarea peretilor celulari constituie un avantaj atractiv in utilizarea spumelor poliuretanice in aplicatii implicand absorbtia a energie. Spumele poliuretanice flexibile sunt cunoscute ca avand proprietati superioare de elasticitate, absorbtie de energie, rezistenta la manevrare, durabilitate. O categorie speciala a spumelor poliuretanice o constituie spumele semiflexibile cu proprietati situate intre spumele flexibile si spumele rigide, care sunt caracterizate prin rezilienta/elasticitatea redusa care se manifesta in forte mari de deformare si viteza mica de revenire dupa deformare, proprietati care confera acestui tip de spume caracteristici foarte bune de absorbtie a energiei de impact *"Polyurethane"*, book edited by Fahmina Zafar and Eram Sharmin, ISBN 978-953-51-0726-2, Published: August 29, 2012 under CC BY 3.0 license. Chapt. 15. On the Use of Polyurethane Foam Paddings to Improve Passive Safety in Crashworthiness Applications, Mariana Paulino and Filipe Teixeira-Dias, <http://dx.doi.org/10.5772/47996>.

Principalele materii prime pentru spumele poliuretanice sunt poliolii si izocianatii, ambii derivand din petroli. Principiile sustenabilitatii au determinat explorarea posibilitatilor de utilizare ca materii prime a produselor derivate din biomasa ca si acelea de reciclare a deseurilor polimerice, conform A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, Gh. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally, Egyptian Journal of Petroleum, 2016, 25, (1), 53–64. Polietilenereftalatul (PET), care este utilizat in cantitati de milioane de tone pe an, in principal pentru ambalarea bauturilor carbogazoase, cauzand probleme grave de mediu, este un poliester, cu o structura chimica adecvata pentru reciclarea chimica, tehnica de reciclare cea mai concordanta cu principiile dezvoltarii durabile. In lucrarea „G. Colomines, J. Robin and G. Tersac, Polymer, 2005, 46, 3230-3247; F. Pardal and G. Tersac, Polym. Degrad. Stab., 2006, 91, 2567-2578; A. Atta, M. E. Abdel-Raouf, S. M. Elsaeed, A. A. Abdel-Azim, J. Appl. Polym. Sci., 2007, 103, 3175-3182” se prezinta cum grupele sale functionale esterice pot fi scindate de diversi compusi, printre care si compusi provenind din biomasa, sau care pot fi obtinuti din biomasa prin procedee biochimice si/ sau chimice, conducand la formarea de oligomeri cu structura chimica dirijata, utili pentru obtinerea altor clase de polimeri. Glicoliza este una dintre cele mai atractive procedee de reciclare a PET, care consta in degradarea chimica a polimerului cu di(poli)oli, in prezena

catalizatorilor de transesterificare, prin ruperea legăturilor esterice și formarea de oligomeri cu grupuri terminale hidroxil. Glicoliza poate fi urmată de reacții de (trans)esterificare cu acizi dicarboxilici. În, „M. R. Patel, J. V. Patel, V. K. Sinha, *Polymer Degrad. Stab.*, 2005, 90 (1), 111-115” prezintă cum reacțiile permit prepararea oligoester poliolilor precursori pentru poliuretani]. Lichide ionice continând metale au fost utilizate drept catalizatori în reacții de glicoliză a PET, prezentând, în anumite variante, o activitate catalitică pronuntată, de exemplu utilizarea compusului [Bmim]ZnCl<sub>3</sub> care a condus la o conversie a PET de 97,9 % ,”Qun Feng Yue, Hua Guang Yang, Mi Lin Zhang, Xue Feng Bai, *Advances in Materials Science and Engineering, Volume 2014, Article ID 454756, 6 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/454756>*”.

Pe de alta parte, nanocompozitele de tip polimer-silicati stratificați prezintă un deosebit interes datorită proprietăților lor superioare cum sunt: stabilitate dimensională mare, proprietăți mecanice îmbunătățite, capacitate de disipare/absorbție a energiei, rezistență mare la foc, etc. Silicatii stratificați, nanoargile care se gasesc din abundanță și sunt rentabile din punct de vedere al costurilor, sunt alcătuși din nanoplatelete, care au o singură dimensiune – grosimea– de ordinul nanometrilor și lungimi de ordinul a sute până la mii de nanometri. Pentru a obține îmbunătățirea proprietăților nanocompozitelor polimerice, în cazul filosilikatilor, pachetele de straturi de silicati trebuie, ideal, separate în straturi unice, exfoliate și dispersate uniform în matricea polimerică „Somchoke Sontikaew Rigid polyurethane foam nanocomposites with unmodified clay, International Conference on Advances in Electrical and Mechanical Engineering (ICAEME'2012) 18-19, 2012 Phuket (Thailand)”. Îmbunătățirea proprietăților nanocompozitelor s-a estimat ca se datorează creșterii dramatice a suprafețelor interfaciale, creându-se astfel la interfața o fractie de volum semnificativă a polimerului cu proprietăți diferite de cele ale restului masei acestuia, și este în legătură cu o distanță critică între nanoparticule - pentru atingerea căreia filosilikatii trebuie să fie continuti în proporții de 1-3 % în matricea polimerică și să fie, cel puțin parțial, exfoliați. În aceste condiții creșterea capacitatii de preluare a sarcinii de către nanoumplutura și modificarea campului de stres al matricei favorizează absorbtia de energie, reducerea propagării fisurilor, etc. „Uddin, M. F., Mahfuz, H., Zalmuddin, S. & Jeelani, S., *Journal of Nanotechnology 2009: ID 794740, 8 pages*”. S-a demonstrat, în cazul spumelor polimerice nanocompozite, ca mici cantități de nanoparticule de umpluturi, datorită dimensiunii extrem de mici a particulelor, generează un număr mare de centri de nucleare, ceea ce conduce la o morfologie celulară îmbunătățită, cu celule mai mici și mai izotrope, și la creșterea densității acestora. De asemenea, conform lucrării „Lee, L.J., Zeng, C.H., Cao, X., Han, X., Shen, J. and Xu, G., *Composites Science and Technology 2005, 65: 2344–2363*”, nanoparticulele acționează ca agenți de ranforsare, asigurând proprietăți mecanice îmbunătățite ,și conform lucrare „Ayesha Kausar, *Polymer-Plastics Technology and Engineering 2017, DOI:10.1080/03602559.2017.1329433*” se prezintă cum pot induce proprietăți de rezistență la foc prin favorizarea formării unor zone carbonizate care restrâng transferul de căldură și difuzarea gazelor combustibile. Nanoparticulele aglomerate însă acționează ca defecte și pot avea un efect dăunător asupra performanțelor spumelor. Proprietățile îmbunătățite ale acestora depind în principal de dispersarea fină a nanoparticulelor în interiorul matricei astăzi cum se prezintă în „Christopher C. Ibeh, Monika Bubacz Current Trends in Nanocomposite Foams Journal of Cellular Plastics 2008 44: 493”. Dacă dispersarea filosilikatilor este controlată, se poate realiza dimensiuni uniforme ale celulelor și îmbunătățiri semnificative ale proprietăților mecanice cum este prezentat în lucrarea „Limeng Chen, Deniz Rende, Linda S. Schadlerb, Rahmi Ozisikb,, *J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 3837*”.

Amestecarea in topitura, intercalarea în soluție si polimerizarea in situ sunt cele mai utilizate proceduri pentru sinteza sau prepararea nanocompozitelor asa cum prezinta „*Semenzato S., Lorenzetti A., Modesti M., Ugel E., Hrelja D., Besco S., Rino A., Sassi A., Facchin G., Zorzi F., Bertani R., Appl. Clay Sci., 2009, 44,35*”, utilizand diferite tehnici pentru a obține cel mai înalt grad posibil de dispersare a nanoumpluturii in matricea polimerica, cum sunt: amestecarea prin forfecare, ultrasonarea „*Y. H. Kim, S. J. Choi, J. M. Kim, M. S. Han și W. N. Kim, Macromol. Res., 2007, (15), 7, 676-681*”, sau prelucrarea in camp de microunde „*A. Lorenzetti, D. Hrel, S. Besco, M. Roso, M. Modesti, J. of Appl. Polym. Sci., 2010, 115,3667–3674*”. In cazul spumelor poliuretanice, nanoumpluturile pot fi dispersate in poliol, izocianat, prepolymer sau extender de lanținaintea sau în timpul formarii spumelor”*Ayesha Kausar, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017, DOI:10.1080/03602559.2017.1329433*”. S-a demonstrat ca exfolierea nanoumpluturii in poliol este favorizata de temperaturi mai ridicate decat cea ambienta si de structura chimica a poliolului. Un grad de ramificare mai mare al spumei poliuretanice, indus de continutul de compusi polifunctionali in amestecul de polioi, conduce deasemenea la un grad mai mare de exfoliere „*In situ synthesis of polymer nanocomposites*” Edited by Vikas Mittal2012 Wiley – VCH Verlag&Co KgaA, Weinheim, Germany”. Filosilicatul-ul poate fi, de asemenea, natural sau modificat „*Michele Modesti, Alessandra Lorenzetti, Stefano Besco, Polymer Engineering and Science, 2007, Published online in Wiley InterScience, DOI 10.1002/pen.20819*”. Scopul modificării nanoumpluturii este acela de a asigura miscibilitatea silicatiilor stratificați cu matricea polimerica, prin reducerea energiei de suprafață, îmbunătățirea caracteristicilor de umectare ale matricei polimerice și marirea distanțelor dintre straturile de filosilicat. Pentru realizarea acestui deziderat, caracterul, in mod natural hidrofil, al suprafetei silicatului este transformat in caracter organofil „*J. Xiong, Z. Zheng, H. Jiang, S. Ye, and X. Wang, Composites A, 2007, 38 (1),132–137*”. Prin patrunderea moleculelor organice modificate in galeriile dintre straturile filosilicatilor si mărirea distantei interplanare, este favorizata interacțiunea moleculelor polimerilor sau oligomerilor cu straturile de filosilicat. În general, modificarea este realizată prin reacții de schimb ionic cu agenti tensioactivi cationici incluzând cationi primari, secundari, terțiari și cuaternari de alchilamoniu sau alchilfosfoniu „*S. Sinha Ray and M. Okamoto, Progress in Polymer Science, 2003, 28 9(11), 1539–1641*”. Montmoriloniti neorganofilizati (Montmorilonit –Na) au fost tratati, de asemenea, cu diferite saruri de imidazoliu substituit cu lanturi alifatice de diferite lungimi, obtinandu-se structuri intercalate cu spatii interlamelare direct proportionale cu lungimea lanturilor alifatice „*Diego F. Montano, Herley Casanova, Wilson I. Cardona, Luis F. Giraldo, Materials Chemistry and Physics 2017,198, 386-392*”. O alta solutie pentru organofilizarea nanoumpluturii este intercalarea in filosilicat a unor oligomeri sau polimeri hidrofili, cum ar fi polietilenglicolul (PEG). Prepararea filosilicatilor organofilizati prin intercalarea moleculelor de PEG intre straturile de montmorilonit- Na a fost studiată in mediu apos și in topitura, evidențiindu-se faptul ca galeriile filosilicatilor s-au extins in aceeasi masura, in ambele variante „*Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, Polymer 2002, 43, 4251–4260; Shen, G. P. Simon, Y.-B. Cheng,European Polymer Journal2003, 39 (9), 1917–1924*”. Montmorilonit-Na intercalat cu polieteroli cu 5 sau mai multe secente de etilenoxid in proportie gravimetrica de 15-30 % a fost obtinut prin dispersarea montmorilonitului in polieterol sub agitare la viteza mare, urmata de ultrasonare. Numarul de secente de etilenoxid necesar pentru intercalare a fost pus in legatura cu posibilitatea complexarii de tip eteri coroana a atomilor de oxigen din polieteroli cu ionii metalici

interplanari, conform „*Yong Lu, Shiao-Tong Kong, Hans-Jorg Deiseroth, Werner Mormann, Macromol. Mater. Eng. 2008, 293, 900–906*”.

**Brevetul US 6,461,423/2002** descrie filosilicati intercalati formati prin contactarea materialului stratificat cu un continut de apa de minim 4 %, cu un intercalant monomer continand una sau mai multe grupari hidroxil si / sau un inel aromatic, sau amestecuri ale acestora, la un raport gravimetric intercalant/ filosilicat de minim 1 la 20, concentratia monomerului intercalant in compozitie fiind de minim 5 %, pana la 900 %. Produsele rezultate sunt partial hidrofile si partial hidrofobe. Complecsii rezultati sunt ulterior combinati cu produsi organici lichizi polari, in procent de 40-99,95 % conducand la obtinerea unor materiale viscoase, care pot fi utilizate ca plastifianti, lubrifianti, antispumanti, modificatori de reologie pentru vopseluri, cosmetice, etc, sau pot fi combinati cu materiale polimerice pentru formarea de nanocompozite. Deosebirea fata de prezenta inventie consta in aceea ca respectivii intercalanti sunt monomerici, prin urmare nu sunt compusi formati in situ, cu atat mai putin dintr-o reactie de destructie chimica a PET iar compozitele intercalate rezultate sunt utilizate ca atare sau sub forma de concentrate in alti polimeri, pentru formarea de nanocompozite, nefind mentionata posibilitatea utilizarii lor ca intermediari in reactii chimice ulterioare.

**Brevetul WO 2005/068565A1**, se refera lamateriale stratificate intercalate, in particular filosilicati, prin tratarea cu compusi continand grupari hidroxil, ca atare sau in solutii apoase, de preferinta polietilenglicol sau alcool polivinilic de mase de la 400 la 2.000.000, cu sau fara agitare, urmata de tratament termic (soc termic) intre -100-100°C pentru eliminarea moleculelor de apa care se gasesc ii reteaua montmorilonitului, in cristalite, inter sau intrastraturi. Filosilicatii stratificati pot fi folositi pentru formarea nanocompozitelor cu matrici de polimeri termoplastici si termorigizi. Deosebirea fata de prezenta inventie consta in faptul ca materialele intercalate descrise se refera la polieteri, nu si la poliesteri sau poliester-eteri polioli, cu atat mai putin obtinuti prin destructia chimica a PET si nu mentioneaza posibilitatea utilizarii acestora ca intermediari in reactii chimice ulterioare.

**Brevetul US 5,877,248/1999** prezinta filosilicat istratificati (preferential montmorilonit) ca atare (ne tratati pentru organofilizare), intercalate si exfoliati, obtinuti prin adsorbtia si/sau absorbtia intre straturile planare ale silicatului, in proportie de 1:20 pana la 1:1,5, a unuia sau mai mult or oligomeri sau polimeri solubili sau dispersabili in apa sau insolubili in apa, continand grupari functionale, intre altele, hidroxil, carboxyl, eter ester, sau inele aromatice, cu formarea unor legaturi de tip chelat intre grupele functionale a uneia sau mai multor molecule de intercalant si cationii metalici legati de suprafetele interioare ale plateletelor silicatului. Oligomerii sau polimerii utilizati pot fi, intre altii, poliesteri, polieteri, poliuretani, etc. Filosilicatul trebuie sa includa minim 4 %, preferabil 25-50 % apa, care poate fi continuta in material in forma naturala sau poate fi adaugata inaintea sau in timpul contactului cu intercalantul. Intercalantii pot fi introdusi in compozitie in forma solida,in solutie sau dispersie apoasa sau in solutie organica. Agitarea, incalzirea sau ultrasonarea compozitiei favorizeaza intercalarea/exfolierea. Compozitele pot contine oligomeri polimerizabili ulterior, cu formarea matricei polimerului final, sau pot fi dispersati in polimeri termoplastici sau termorigizi.

Avantajul prezentei inventii este acelac a nu foloseste solvent sau compusi suplimentari pentru realizarea intercalarii/ exfolierii filosilicatului, fata de materiile prime care intra in compozitia compozitului final si, in acelasi timp, agitarea si incalzirea care favorizeaza intercalarea/ exfolierea filosilicatului se realizeaza in situ, in timpul reactiei de destructie/ modificare chimica a PET, cu formarea poliester-eterpoliolilor, compusii prezenti in masa de reactie, respective materiile prime si produsii finali functionand ca intercalanti pentru montmorilonit.

Un obiectiv al inventiei constă în obtinerea unor comozite poliester-eter poliol/montmorilonit care sa prezinte caracteristici fizico-chimice adecvate utilizarii in formularile pentru formarea spumelor poliuretanice semiflexibile (nano)compozitesi sa asigure interactiile necesare intre poliester-eter polioi si montmorilonit care sa favorizeze, cel putin, intercalarea in topitura a montmorilonitului, respectiv dispersarea acestuia in poliester-eter-poliol. Un alt obiectiv al inventiei constă în realizarea unui procedeu de obtinere a comozitelor poliester-eter polioi care sa utilizeze ca materii prime deseuri de PET, agenti de scindare/modificare chimica a acestora provenind, de preferinta, din biomasa, sau care ar putea fi obtinuti din biomasa prin procedee biochimice si/sau chimice si montmorilonit natural, astfel incat sa se evite modificarile suplimentare conventionale aplicate in mod uzual montmorilonitului in scopul favorizarii intercalarii/ exfolierii acestuia in matricea polimerica finala, pentru obtinerea spumelor poliuretanice (nano)compozite si sa se asigure scurtarea timpului de obtinere a comozitelor poliester-eter polioi/filosilicati si simplificarea operatiilor.

Intr-un prim aspect inventia se refera la comozite poliester-eter poliol/montmorilonit care prezinta o masa moleculara medie cuprinsa intre 1500-2000 g/mol, o functionalitate de aproximativ 2,2, Indici de hidroxil cuprinsi intre 60-180 mg KOH/g, viscozitati dinamice la 25°C cuprinse intre 5000-10000 cP, pot fi utilizate ca atare in proportie de pana la 30 % din componenta poliolica in formularile pentru obtinerea de spume poliuretanice semiflexibile nanocompozite si sunt constituite din 5,5 -8 % gravimetric montmorilonit, in forma, cel putin, intercalata si 92- 94,5 % gravimetric poliester-eter polioi care contin: 40-60 % molar, fata de total componenta acida, unitati structurale de acizi dicarboxilici aromatici, 40-60 % molar, din total componenta acida, unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturati liniari, 15-35 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale de dioli alifatici liniari, 60-80 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale provenind din polioxialchilendioli liniari si 5-10% molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale provenind din polioxialchilenpolioi ramificati.

Intr-un aspect preferat unitatile structurale de acizi dicarboxilici aromatici pot fi, in totalitate, unitati de acid tereftalic provenind din PET, unitatile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturati liniari pot fi unitati de acid adipic, unitatile structurale de dioli alifatici liniari pot fi, in totalitate, unitati de etilenglicol provenind din PET, unitatile structurale provenind din polioxialchilendioli liniari pot fi unitati de dietilenglicol si polietilenglicol 600, in raport molar 0-40/100-60, si unitatile structurale provenind din polioxialchilenpolioi ramificati pot fi unitati de trimetilolpropan. Compozitele poliester-eter polioi conform inventiei rezolva problemele mentionate prin aceea ca prezinta o anumita masa moleculara si viscozitate iar poliester-eter polioi prezinta un caracter hidrofil-lipofil conferit de structura chimica compusa, in anumite proportii, din segmente cu caracter polar, constand in nuclee aromatici si unitati structurale oxialchilenice, grupari functionale cu caracter polar, constand in grupari functionale esterice si hidroxil si segmente cu caracter nepolar constand in catene ale unitatilor structurale de dioli si acizii carboxilici alifatici. S-a avut in vedere faptul ca prezenta segmentelor si gruparilor functionale polare ar favoriza formarea unor legaturi complexe de tip chelat intre gruparile uneia sau mai multor molecule ale poliester-eter polioi si cationii metalici legati de suprafetele interioare ale filosilicatilor, contribuind astfel la cresterea gradului de intercalare a plateletelor, in timp ce prezenta segmentelor cu caracter nepolar ar favoriza interactia filosilicatului cu matricea polimerica, facilitand astfel dispersia montmorilonitului in poliuretan.

Intr-un al doilea aspect inventia se refera și la un procedeu de obtinere a compositelor poliester-eter poliooli/filosilicati care este un procedeu de esterificare-transesterificare in topitura, utilizeaza ca materii prime deseuri de PET, agenti de destructie/modificare chimica a acestuiade preferinta provenind din biomasa, sau care ar putea fi obtinuti din biomasa prin procedee biochimice si/sau chimice, si montmorilonit natural, asigura, cel putin, intercalarea montmorilonitului in topitura in matricea de poliester-eter poliol, si presupune urmatoarea succesiune de etape: 1 dispersarea montmorilonitului, in proportie de 5,5-8 % fata de total produs final, intr-un amestec format din polioxialchilendioli liniari si polioxialchilenpoliooli ramificati in raport molar de 86-91/ 9-14, in prezena a 10-15 % gravimetric, raportat la montmorilonit, o sare de imidazoliu (lichid ionic), la temperatura de 150°C, sub agitare si atmosfera de azot, timp de 1,5-2 ore; 2 glicoliza PET in prezena amestecului de montmorilonit/polioxialchilendi(poli)oli, la un raport molar PET/ total di(poli)oli cuprins intre 1 /2,3-3,4, la temperatura maxima de 185-190 °C, sub agitare si atmosfera de azot, timp de 3,5-4 ore; 3 esterificarea amestecului de reactie cu un acid dicarboxilic alifatic saturat liniar, la un raport molar raportat la PET de 1/0,67-1,5, in prezena unui catalizator de (trans)esterificare in cantitate de 0,15 % molar fata de total acizi, sub agitare, si atmosfera de azot, la temperatura maxima de 200-205 °C, timp de 4-5 ore;

Intr-un aspect preferat polioxialchilendioli liniari pot fi dietilenglicol si polietilenglicol 600, polioxialchilenpoliolul ramificat poate fidi-trimetilolpropan, in rapoarte molare dietilenglicol/polietilenglicol 600/di-trimetilolpropan de 0-37/54-87/9-13, sareea de imidazoliu poate ficolora de zinc si butil metil imidazoliu, clorura de zinc si dodecil metil imidazoliu sau amestecuri ale acestora, acidul dicarboxilic alifatic saturat poate fiacidul adipic, iar catalizatorul de (trans)esterificare poate fi tetraisopropoxid de titan(IV).

Procedeul de obtinere a compositelor poliester-eter poliooli/montmorilonit conform inventiei rezolva problemele mentionate prin aceea ca succesiunea de etape, rapoartele materiilor prime si parametrii de reactie descriși anterior asigura realizarea simultana a proceselor chimice de transesterificare intre toate speciile prezente in mediul de reactie, conducand la obtinerea maselor moleculare dorite, inclusiv prin atingerea unui anumit grad de scindare a PET, la incorporarea segmentelor si gruparilor functionale polare si a segmentelor nepolare in structura chimica a poliester-eter poliolilor si la obtinerea raportului urmarit intre acestea, si a proceselor fizice de intercalare a montmorilonitului, prin favorizarea anumitor interactii intre speciile prezente in masa de reactie si montmorilonit, unii reactanti functionand atat ca agenti de scindare sau catalizatori in procesul de glicoliza cat si ca agenti de intercalare a montmorilonitului, impreuna cu alte specii de produsi de reactie.

Inventia are urmatoarele avantaje:realizarea unor composite poliester-eter poliooli/montmorilonit care pot fi utilizate ca atare in proportie de pana la 30 % din componenta poliolica in formularile pentru obtinerea de spume poliuretanice semiflexibile (nano)compozite printr-un proces prietenos mediului, datorita utilizarii ca materii prime a unor deseuri polimerice si a unor produsi chimici care pot fi obtinuti din biomasa si a realizarii intercalarii montmorilonitului fara utilizare de solventi;reducerea timpului de obtinere a compositelor poliester-eter poliooli/montmorilonit si simplificarea operatiilor prin realizarea simultana a procesului de sinteza a poliester-eter poliolului si a procesului de intercalare a montmorilonitului; reducerea cheltuielilor energetice, energia consumata asociata reactiilor de depolimerizare/ esterificare servind, in acelasi timp, la realizarea procesului de intercalare a montmorilonitului in topitura; reducerea consumului de materii prime derivand din prelucrarea petrolului.

Pentru caracterizarea fizico-chimica a probelor de composit poliester-eter polioli/ montmorilonit si spume poliuretanice au fost utilizate urmatoarele metode:

- Indicele de aciditate  $I_A$  s-a determinat conform ASTM-D4662-98;
- Indicele de hidroxil  $I_{OH}$  s-a determinat conform ASTM-D4274-11;
- Viscozitatea dinamica s-a determinat conform ASTM-D4878-03;
- Masa moleculara medie a poliester-eter poliolilor a fost calculata dupa metoda grupelor terminale;
- Spectroscopie  $^1H$ -RMN, pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz, utilizandu-se CDCl<sub>3</sub> ca solvent, respectiv TMS standard intern;
- Difractometria de raze X -pe un difractometru Rigaku SmartLab, in urmatoarele conditii de operare: 45 kV, 200 mA, radiatie Cu K $\alpha$  (1,54059 Å), configuratie paralela a fasciculului (mod de scanare 20/θ), de la 1 la 90 θ grade, continuu, la o viteza de scanare de 4θ grade/min.;
- Densitatea spumelor poliuretanice s-a determinat conform ISO 845,
- Stabilitatea termica a probelor de spume poliuretanicea fost evaluata utilizand un echipament Q500 TA la o viteza de incalzire de 10 °C/min, de la 30 la 600°C sub atmosfera de azot;
- Analizamecanica in regim dinamic a spumelor poliuretanicea fost realizata pe un echipament TRITEC 2000 (Triton Technology Ltd), la frecvența 1 Hz utilizand modul de deformare "single cantilever bending" in domeniul de temperatura -80 +180 °C la o viteza de incalzire de 5 °C/min.;
- Incercarile mecanice pe materialele poliuretanice au fost realizate cu masina universala de incercarile mecanice INSTRON 3382 (tractiune – ISO 527/ compresie- ISO 3386-1).

In continuare sunt prezentate cateva exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1(cod composit MC1) Intr-un balon cu 4 gaturi cu capacitatea de 250 ml, incalzit intr-o baie de ulei cu termoregulator, prevazut cu agitator cu turatie variabila (60- 200 rotatii / min), racord la atmosfera inerta, termometru, sistem de refrigeranti ascendent – descendent cu posibilitatea asigurarii unui reflux partial sau total, legat la un vas de colectare a distilatului, s-au incarcat intr-o prima etapa: 120 g (0,2 mol) polietilenglicol (PEG) 600, produs comercial, 7,8 g (0,031 mol) di-trimetilolpropan (di-TMP), produs comercial, 9,5 g montmorilonit natural (5,6 % fata de total poliol), produs comercial, ca atare, si 0,933 g clorura de zinc si butil, metil imidazoliu ([Bmim]ZnCl<sub>3</sub>) sintetizat in laborator. Sub agitare, atmosfera inerta (N<sub>2</sub>) si reflux total, s-a incalzit masa de reactie la 150°C, unde a fost mentinuta timp de 1,5 ore. Intr-o a doua etapa, dupa racirea masei de reactie la 100°C, s-au adaugat 19,2 g (0,1 mol) polietilentereftalat (PET) deseu provenit din butelii postconsumtaiate, granulatie ~ 5/5 mm, cu urmatoarele caracteristici fizico-chimice principale: masa moleculara ~ 40.000, Interval de topire 254-260°C,  $I_{OH}$ , 2,5-3 mg KOH /g. Sub agitare, atmosfera de azot si reflux total, s-a ridicat temperatura si s-a mentinut, timp de 4 ore la 185-190°C. Intr-o a treia etapa, dupa racirea masei de reactie la temperatura de 100°C, s-au adaugat 14,6 g (0,1 mol) acid adipic (AA) si 0,1 ml tetraisopropoxid de Ti (IV) (TIPT), catalizator 0,15 % molar raportat la total acizi) si, sub agitare, atmosfera de azot si cu refrigerentul ascendent incalzit la temperatura de 104°C, s-a reluat incalzirea si s-a mentinut la 200-205 °C timp de 5 ore, in care s-au colectat aproximativ 3 ml de distilat. S-au separat din masa de reactie aproximativ 3 g de PET gonflat dar nedigerat. A rezultat un produs omogen, relativ fluid, gri matisat, care a prezentat  $I_A$  de 3,33 mgKOH/g,  $I_{OH}$  de 72 mg KOH/g si viscozitatea dinamica la 25 °C de aproximativ 8.000 cP.

Exemplul 2 (cod composit MC4) S-a repetat procedura din exemplul 1, cu diferenta ca in prima etapa s-au incarcat 13,9 g montmorilonit (8 % fata de total poliol) si 2,15 g [Bmim]ZnCl<sub>3</sub>, timpul de mentinere la 150 oC fiind de 2 ore, in etapa a doua timpul de glicoliza a fost de 3 ore iar in etapa a

treia timpul de esterificare a fost de 4 ore. S-au colectat aproximativ 3,2 ml de distilat. S-au separat din masa de reactie aproximativ 2 g de PET gonflat dar nedigerat. A rezultat un produs omogen, relativ viscos, gri matisat, care a prezentat  $I_a$  de 3,1 mgKOH/g,  $I_{OH}$  de 76 mg KOH/g si viscozitatea dinamica la 25 oC de aproximativ 5.000 cP.

Exemplul 3 (cod composit MC5)S-a repetat procedura din exemplul 1, cu diferenta ca in prima etapa s-au incarcat 10,25 g montmorilonit (6 % fata de total poliol), 1,33 g clorura de zinc si dodecil metil imidazoliu [Ddmim]ZnCl<sub>3</sub>, in etapa a doua timpul de glicoliza a fost de 4 ore, iar in etapa a treia timpul de esterificare a fost de 5 ore. S-au colectat aproximativ 2,8 ml de distilat. S-au separat din masa de reactie aproximativ 3 g de PET gonflat dar nedigerat. A rezultat un produs omogen, relativ viscos, gri matisat, care a prezentat  $I_a$  de 1,4 mgKOH/g,  $I_{OH}$  de 77 mg KOH/g si viscozitatea dinamica la 25 oC de aproximativ 5.000 cP.

Exemplul 4 (cod composit MC6)S-a repetat procedura din exemplul 1, cu diferenta ca in prima etapa s-au incarcat 108 g (0,18 mol) PEG 600 si 12,72 g (0,12 mol) dietilenglicol (DEG) si 13,9 g montmorilonit (8 % fata de total poliol) si 2,15 g [Bmim]ZnCl<sub>3</sub>, timpul de mentinere la 150 oC fiind de 2 ore, in etapa a doua timpul de glicoliza a fost de 3,5 ore iar in etapa a treia timpul de esterificare a fost de 5 ore. S-au colectat aproximativ 3,2 ml de distilat. S-au separat din masa de reactie aproximativ 2 g de PET gonflat dar nedigerat. A rezultat un produs omogen, relativ fluid, gri matisat, care a prezentat  $I_a$  de 6,8 mgKOH/g,  $I_{OH}$  de 67 mg KOH/g si viscozitatea dinamica la 25 oC de aproximativ 6.000 cP.

Analizele RMN au permis calcularea unui grad mediud oligomerizare al produsilor de aproximativ 2,5 siraportul PEG 600 liber / PEG 600 legat in lant de 1 / 2, spredosebire de probele martor, cu aceea si compositie chimica dar fara montmorilonit, in care raportul este de aproximativ 1 / 1.

Difractometria de raze X a relevat o deplasare a unghiului de difractie ( $\theta$ ) pentru valoarea de 6,921 grade, specifica filosilikatului, catre valori mai mici in probele experimentale fata de filosilicat, insotita de crestere adistante interplanare in toate probele de comosite, demonstrand intercalarea polyester-eterpoliolului intre planele de montmorilonit. Rezultatele sunt prezентate in Tabelul 1.

Testarea compositelor poliester-eterpolioi / montmorilonit la obtinerea spumelor poliuretanice:

Materiale descrise in continuare, componenta poliolica, dozate pe balanta electronica cu precizie de +/- 0,1%, intr-un pahar de polietilena, au fost omogenizate circa 2 minute cu un agitator disc cu turatie 2500 rpm. După o mogenizare s-a adugat izocianatul dozat si s-a continuat omogenizarea pentru inca 6 - 7 secunde. Amestecul de reactie s-a turnat in o cutie de carton. S-au ramarit: timpul de cremare si timpul de crestere.

Formularea spumelor a fost urmatoarea: A. Componenta poliolica: Polieterpoliol Petol 36-3BR polietertriol cu reactivitate inalta, masa moleculara nominala 4700,  $I_{OH}$  33-39, viscozitate 25 °C 700-1000cP: 75 parti gravimetrice (Pg); Compozit poliester-eterpolioi/montmorilonit conform inventiei (cod MC): 25 Pg; Extender de lant 1,4 butandiol: 5 Pg; Catalizatori: Dabco 33LV 1,4-Diazabiciclo[2.2.2]octan solutie: 0,9 Pg si Dimetilaminoetanol: 0,3 Pg; Surfactant siliconic Tegostab BF 4113: 0,3 Pg; Agent de spumare apa: 0,5 Pg; B. Izocianat -MDI(metilendifenildiisocianat) brut, index: 110,

S-au obtinut variantele experimentale prezентate in Tabelul 2, iar caracteristicile fizico-chimice si fizico-mecanice ale spumelor poliuretanice sunt prezентate in Tabelele 3,4 si 5

**Tabelul 1** Deplasarea unghiurilor de difractie si cresterea distantei interplanare

Cod proba	2-theta(grd)	d(ang.)	I (cps)	FWHM(grd)	Dim(ang.)
MM (montmorilonit)	7.0919	12.45444	46820.47	1.2858	61.90
MC 1	5.7685	15.30852	3316.53	1.4259	55.79
MC 4	5.1060	17.29322	15208.83	1.0136	78.46
MC 1+4	5.4152	16.30627	2618.30	1.2961	61.36
MC 6	5.8659	15.05443	7653.59	1.2771	62.29
MC E (fara MM)	20.8177	4.26354	28886.95	7.7376	10.44

**Tabelul 2** Variante experimentale de spume poliuretanice semiflexibile

Materiale	Varianta S1	Varianta S2	Varianta S3
Compozit	MC5 (6 % MM)	MC 1+MC4 33/67(7,2 % MM)	MC 6 (8 % MM)
Aspect componenta poliolica	Omogen viscozitate mica	Omogen viscozitate mica	Omogen viscozitate mica
Compozitie formulare, Pg:			
Componenta poliolica	100	100	100
MDI	60	60	60
Reactivitate, s:			
-timp de cremare	9	10	10
- timp de crestere	62	80	60
Densitate, kg/m <sup>3</sup>			
- proiectata	276	276	276
- determinata	154	182	178
Structura celulara	deschisa	deschisa	deschisa
Culoare	bej	bej	bej

**Tabelul 3** Rezultate ale analizelor TGA

Cod proba/ cod poliol	T 5% P, °C	P1, %	T1, °C	P2, %	T2, °C	T3, °C	Pierderemasicato tala P, %	Reziduu la 600C, %
S2 /MC 1+4	276,75	13,79	291,49	7,37	317,21	391,14	86,92% = 1,276	13,08
S1/MC 5	269,53	20,25	287,52	70,09	-	388,86	95,71% = 1,431mg	4,29
S3/MC 6	268,9	18,74	280,97	73,45	-	387,51	99,95% = 1,628mg	0,05

**Tabel 4** Rezultate ale analizelor DMA

Cod proba/ cod poliol	Tg, °C	Tc, °C	Modulstocare la Tg, MPa	Modulpierderi la Tg, MPa	Tan δ max
S2 /MC 1+4	-40,9	97,1°C	11,87	3,775	3,023*10 <sup>-1</sup>
S1/MC 5	-40,2	87,6°C	29,14	12,13	4,162*10 <sup>-1</sup>
S3/MC 6	-41,3	92,1°C	50,92	19,13	3,757*10 <sup>-1</sup>

**Tabel 5** Caracteristici fizico-mecanice ale spumelor poliuretanice

Cod proba/ cod poliol	Rezistenta la compresie 40% al., KPa	Rezistenta la compresie 50% al., KPa	Rezistenta la tractiune, KPa	Alungire %	E,KPa
S2 /MC 1+4	92	163	170,3	33	560
S1/MC 5	57	83	114	28	520
S3/MC 6	1151	1230	257	50	560

**COMPOZITE POLIESTER-ETER POLIOLI /MONTMORILONIT PENTRU SPUME  
POLIURETANICE SEMIFLEXIBILE (NANO)COMPOZITE SI PROCEDEU DE  
OBTINERE A ACESTORA**

**REVENDICARI**

1. Compozite poliester-eter poliol/montmorilonit caracterizate prin aceea ca prezinta o masa moleculara medie cuprinsa intre 1500-2000 g/mol, o functionalitate de aproximativ 2,2, Indici de hidroxil cuprinsi intre 60-180 mg KOH/g, Indici de aciditate cuprinsi intre 1-5 mg KOH/g, viscozitati dinamice la 25°C cuprinse intre 5000-10000 cP, pot fi utilizate ca atare in proportie de pana la 30 % din componenta poliolica in formularile pentru obtinerea de spume poliuretanice semiflexibile (nano)compozite si sunt constituie din 5,5 -8,0 % gravimetric montmorilonit, in forma, cel putin, intercalata si 92-94,5 % gravimetric poliester-eter polioli care contin: 40-60 % molar, fata de total componenta acida, unitati structurale de acizi dicarboxilici aromatici, 40-60 % molar, din total componenta acida, unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturati liniari, 15-35 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale de dioli alifatici liniari, 60-80 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale provenind din polioxialchilendioli liniari si 5-10% molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale provenind din polioxialchilenpolioli ramificati;
2. Compozite poliester-eter poliol/montmorilonit conform revendicarii 1, caracterizate prin aceea ca unitatile structurale de acizi dicarboxilici aromatici pot fi, de preferinta in totalitate,unitati de acid tereftalic provenind din PET, unitatile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturati liniari pot fi, de preferinta, unitati de acid adipic, unitatile structurale de dioli alifatici liniari pot fi, de preferinta in totalitate, unitati de etilenglicol provenind din PET, unitatile structurale provenind din polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferinta, unitati de dietilenglicol si polietilenglicol 600 in raport molar 0-40/100-60 si unitatile structurale provenind din polioxialchilenpolioli ramificati pot fi, de preferinta, unitati de di-trimetilolpropan;
3. Procedeu de obtinere a compozitelor poliester-eter polioli/montmorilonit pentru spume poliuretanice semiflexibile conform revedicării 1, caracterizat prin aceea ca este un procedeu de esterificare-transesterificare in topitura, utilizeaza ca materii prime deseurile de PET, agentii de destructie /modificare chimica a acestuia provenind din biomasa, sau care ar putea fi obtinuti din biomasa prin procedee biochimicesi/sau chimice, si montmorilonit natural si asigura, cel putin, intercalarea montmorilonitului in topitura in matricea de poliester-eter poliol, constand in: 1 dispersarea montmorilonitului, in proportie de 5,5-8 % fata de total produs final, intr-un amestec format din polioxialchilendioli liniari si polioxialchilenpolioli ramificati in raport molar de 86-91/ 9-14, in prezenta a 10-15 % gravimetric, raportat la montmorilonit, a unui sari de imidazoliu (lichid ionic), la temperatura de 150°C, sub agitare si atmosfera de azot, timp de 1,5-2 ore; 2 glicoliza PET in prezenta amestecului de montmorilonit/polioxialchilendi(poli)oli, la un raport molar PET/ total di(poli)oli cuprins intre 1 /2,3-3,4, la temperatura maxima de 185-190 °C, sub agitare si atmosfera de azot, timp de 3,5-4 ore; (3) esterificarea amestecului de reactie cu un acid dicarboxilic alifatic saturat liniar, la un raport molar raportat la PET de 1/0,67-1,5, in prezenta unui catalizator de (trans)esterificare in cantitate de 0,15 % molar fata de total acizi, sub agitare si atmosfera de azot, la temperatura maxima de 200-205 °C, timp de 4-5 ore;

4. Procedeude obtinere a compozitelor poliester-eter poliooli/montmorilonit pentru spume poliuretanice semiflexibile conform revendicarii 3, caracterizat prin aceea ca polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferinta, dietilenglicol si polietilenglicol 600, iar polioxialchilenpoliolul ramificat poate fi, de preferinta, di-trimetilolpropan, in rapoarte molare dietilenglicol/polietilenglicol 600/di-trimetilolpropan de 0-37/54-87/9-13, sarea de imidazoliu poate fi, de preferinta, clorura de zinc si butil metil imidazoliu, clorura de zinc si dodecil metil imidazoliusau amestecuri ale acestora, acidul dicarboxilic alifatic saturat poate fi, de preferinta, acidul adipic, iar catalizatorul de (trans)esterificare poate fi, de preferinta, tetraisopropoxid de titan (IV);