



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00849**

(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,
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-ELENA, 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;
• TEODORESCU FLORINA,
CALEA ȘERBAN VODĂ, NR.286, BL.3A,
SC.A, AP.16, ET.3, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GHEBAUR ADI, STR. PONTONIERILOR
NR. 51, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• CHITULESCU VICTOR-IOAN,
STR.MILCOVULUI, NR.3, BL.22C, SC.A,
ET.1, AP.5, CÂMPINA, PH, RO;
• SURDU GEORGE, STR.OCTAVIAN
GOGA, NR.88, SAT AGIGEA,
COMUNA AGIGEA, CT, RO;
• POPA STERICĂ, STR.DEZROBIRII,
NR.118, BL.IS5, SC.B, ET.5, AP.49,
CONSTANȚA, CT, RO

(54) **POLIOLI CU STRUCTURA POLIESTER-AMIDICĂ CONTINÂND UNITĂȚI STRUCTURALE MEZOGENE PENTRU SPUME POLIURETANICE SEMIFLEXIBILE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor polioli cu structură poliester-amidică conținând unități structurale mezogene pentru spume poliuretanice semiflexibile. Procedeul, conform inventiei, constă în etapele succesive de:

(1) glicoliza PET în prezența unui amestec de dietilenglicol și polietilenglicol 600, în raport molar de 50...100/0...50, la raport molar PET/glicoli de 1/3...4, 5, în prezența a 5% molar față de PET catalizator 1,8-Diazabiciclo [5.4.0]undec-7-enă la temperatură de 190°C, sub agitare, atmosferă de azot și reflux total, timp de 3...4 h,

(2) aminoliza cu o diamină aromatică în prezență de 5% molar față de PET, catalizator 1, 5, 7-Triazabaciclo[4.4.0]dec-5-enă, în aceleași condiții, timp de 5 h,

(3) esterificarea amestecului de reacție cu acid adipic, în raport molar față de PET de 1,5...2, în prezență de catalizator tetraizopropoxid de titan, la temperatură de 200...205°C, timp 4...6 h, rezultând polioli cu masa moleculară medie de 630...2000 g/mol, indice de aciditate de 1,5...3,5 mg KOH/g, indice de hidroxil 50...180 mg KOH/g, funcționalitate 2 și viscozitate dinamică la 25°C de 7000-15000 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 continute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI	
Cerere de brevet de inventie	
Nr. a 2019 00849	
Data denozit 03-12-2019	

**POLIOLI CU STRUCTURA POLIESTER-AMIDICA CONTINAND UNITATI
STRUCTURALE MEZOGENE PENTRU SPUME POLIURETANICE SEMIFLEXIBILE SI
PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

Inventia se refera la polioli cu structura poliester-amidica astfel proiectata (functionalitate, continut de unitati structurale flexibile si rigide, arhitectura, prezenta grupelor functionale) incat sa conduca la formarea de unitati structurale mezogene si sa determine caracteristicile necesare pentru utilizarea, ca atare, in componenta poliolica in formularile pentru spume poliuretanice semiflexibile, si la un procedeu de obtinere a acestora din deseuri 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. Poliolii cu continut de unitati mezogene sunt destinati obtinerii de spume poliuretanice semiflexibile care pot fi utilizate in obtinerea de structuri capabile sa amortizeze solicitarile provocate de undele de soc.

Comportarea spumelor poliuretanice ca umpluturi in diferite structuri proiectate pentru aplicatii privind absorbtia de energie au constituit subiect de investigatie in numeroase studii. Rezultatele obtinute au relevat faptul ca mecanismele de absorbtie a energiei raspund cerintelor privind scopul propus si respectivele materiale pot constitui o componenta valoroasa a sistemelor proiectate pentru aceste aplicatii. 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>]. Totusi, aceste spume au, in general, proprietati fizico-mecanice relativ slabe. Este deci de dorit obtinerea unor spume poliuretanice (semi)flexibile care sa prezinte proprietati bune de absorbtie de energie, fara sacrificarea altor proprietati ca rezilienta, rezistenta la traciune, la compresiune si la rupere, etc [Jin, H., Lu, W.-Y., Scheffel, S., Hinnerichs, T. & Neilsen, M., International Journal of Solids and Structures 2007, 44(21), 6930–6944].

Unele din materialele polimerice cele mai performante, care prezinta proprietati mecanice si stabilitate termica remarcabile si care sunt deja utilizate cu succes in aplicatii privind absorbtia de

energie sunt polimerii cu proprietati lichid-cristaline. Acesteia prezinta anizotropie spontana si orientare usor de indus in starea lichid cristalina. Entitatile responsabile de comportamentul anizotrop sunt cunoscute sub denumirea de unitati mezogene. Rigiditatea moleculelor este o trasatura importanta a mezogenelor. Polimerii lichid cristalini prezinta un caracter de auto-ranforsare, producand composite moleculare in situ. Polimerii auto-ranforsanti sunt bloc-copolimeri formati din macromolecule cu segmente rigide si flexibile. În timpul procesării sub forfecare înaltă și câmpuri extensionale, segmentele rigide devin extrem de orientate, polimerii devenind astfel autoranforsati.

[Julio C. Viana, *Plastics, Rubber and Composites 2006, 35 (6/7), DOI: 10.1179/174328906X146522*]

Polimerii lichid cristalini sunt sintetizati din monomeri specifici si contin unitati mezogene, in catena principala sau in catenele laterale, ca grupe pendante. [Donald, A.M.; Windle, A.H. *Stability of liquid crystalline polyurethanes, Chapter 3. Liquid Crystalline Polymers; Donald,A.M .,Windle, A.H.,Eds.: University Press: Cambridge, 1992*].

Prepararea poliuretanilor lichid cristalini este realizata, de regula, urmand doua cai de sinteza, implicand reactii de poliaditie intre (i) un izocianat mezogenic cu un diol alifatic si (ii) un diol mezogenic cu un izocianat alifatic sau aromatic. Diolul poate fi parcial inlocuit cu un poliol (spacer flexibil). [T. Padmavathy , K. S. V. Srinivasan, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2003, 43(1), 45-85,*

<http://dx.doi.org/10.1081/MC-120018021>]

Principalele materii prime pentru spumele poliuretanice sunt poliolii si izocianatii, ambii derivand din petrol. Principiile sustenabilitatii au determinat explorarea posibilitatilor de utilizare ca materii prime a produselor derivate din biomasa ca si acelea de reciclare a deseurilor polimerice. Reciclarea PET este, in prezent, mai critica decat oricand, datorita efectului pozitiv al acesteia asupra echilibrului energetic si micsorarii emisiilor de CO₂, iar reciclarea sa chimica, un process versatil, conform cu principiile dezvoltarii durabile, permite prepararea de oligoesteri cu o multitudine de structuri chimice, deschizand noi cai pentru obtinerea de produse bazate pe biomateriale [A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, Gh. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally, *Egyptian Journal of Petroleum, 2016, 25, (1), 53–64*]. Grupele functionale esterice ale PET pot fi scindate de diversi compusi, conducand la formarea de oligomeri cu structura chimica dirijata, utili pentru obtinerea altor clase de polimeri. [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. Elsaed, A. A. Abdel-Azim, *J. Appl. Polym. Sci., 2007, 103, 3175-3182*].

Glicoliza si aminoliza, sau aminoglicoliza, sunt unele dintre cele mai atractive procedee de reciclare a PET, care constau in degradarea chimică a polimerului cu di(poli)oli, alcanolamine. di sau poliamine,

in general în prezență de catalizatori, prin ruperea legăturilor esterice și formarea de oligomeri continând grupuri funktionale esterice și/sau amidice și grupuri terminale hidroxil sau amino. Glicoliza sau aminoliza pot fi urmate de reacții de (trans)esterificare sau (trans)amidare cu alți acizi dicarboxilici sau derivați, conducând la formarea de oligoesteri sau oligoesteramide, precursorsi pentru diferiți copolimeri. Aceste reacții permit utilizarea ca agenti de degradare/modificare chimică a PET a unor compusi provenind din biomasa, sau care pot fi obținuti din biomasa prin procedee biochimice și/ sau chimice, și prepararea unor poliooli precursorsi pentru poliuretani. [M. R. Patel, J. V. Patel, V. K. Sinha, *Polymer Degrad. Stab.*, 2005, 90 (1), 111-115].

Copoliesteri lichid cristalini cu unități mezogene în catena principală au fost sintetizați utilizând ca materie prima polietilenetereftalatul. Un exemplu îl constituie sinteza de copoliesteri lichid cristalini prin reacții de policondensare de tip acidoliza în stare topită, utilizând derivați acetiliți ai acidului p-hidroxibenzoic și PET sau oligomeri de PET. [T. Yamanaka, H. Ohme, T. Inoue, *Pure Appl. Chem.*, 2007, 79, 9, 1541–1551]. Recent a fost sintetizată polifenilenterefalamida (Kevlar) din deseurile de butelii de PET, în sensul că ambele materii prime, clorura de tereftaloil și p-fenilendiamina au fost sintetizate din acid tereftalic obținut din PET reciclat [Issam A.M.: *Research on Chemical Intermediates* 2014, 40, 3033]

<http://dx.doi.org/10.1007/s11164-013-1149-5>

Aminoliza PET cu p-fenilendiamina în topitura, în prezența unui catalizator organic (1,5,7-Triazabiciclo[4.4.0]dec-5-ena – TBD) a fost studiată, între altele, cu rezultate care deschid perspective favorabile (randament 72 %) [Kazuki Fukushima, Julien M. Lecuyer, Di S. Wei, Hans W. Horn, Gavin O. Jones, Hamid A. Al-Megren, Abdullah Mohammad, Fares D. Alsewailem, Melanie A. McNeil, Julia E. Rice, James L. Hedrick “Advanced Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) Through Organocatalytic Aminolysis” *Electronic Supplementary Material (ESI) for Polymer Chemistry © The Royal Society of Chemistry 2012*].

Studiul se referă doar la obținerea N1,N4-bis(4-aminophenyl)terephthalamidei, prin aminoliza PET cu exces de p-fenilendiamina, fără modificări chimice ulterioare care ar putea fi utile în scopul obținerii caracteristicilor necesare pentru ca produsul să poată fi utilizat, ca atare, în formularile pentru spume poliuretanice.

Brevetul US 4,946,872/1990 descrie un prepolimer lichid, solubil în poliizocianat, utilizabil la formarea de spume poliuretanice flexibile sau rigide cu proprietăți fizico-mecanice imbunătățite, care este produsul de reacție al unui exces de poliizocianat cu un poliol continând grupuri mezogene, constând în nucleu aromatic legate prin grupuri funktionale, între altele, esterice și/sau amidice și

avand la capetele lanturilor unitati structurale oxietilenice sau oxipropilenice si grupari functionale terminale hidrogenactive, cum sunt grupele hidroxil sau amino.

Structura chimica a poliolului continand unitati structurale mezogene nu concorda in totalitate, in nici unul din cazurile particulare descrise, cu structura poliolului conform prezentei inventii, iar acesta nu ar putea fi obtinut prin procedeul de obtinere conform inventiei, din desuri de PET. Brevetul nu descrie procedee de obtinere ale poliolilor continand unitati structurale mezogene.

Brevetul American US 5,204,454/1993 prezinta prepolimeri polioli continand unitati mezogene, sintetizati prin condensarea unui polieterpoliol cu acizi mezogenici bifunctionali sau derivati, utilizabili ca precursori in formularea de poliuretani, care prezinta temperaturi de topire relativ scazute si mase moleculare cuprinse intre 1000-2500 g/mol si pot fi obtinuti prin condensarea unor polieteri alifatici cu acizi difunctionali mezogenici sau derivatii lor (esteri), in topitura, la temperaturi de pana la 240-250°C. Poliolii descrisi prezinta dezavantajul ca se obtin la temperaturi mari, sunt solizi la temperatura ambianta si sunt obtinuti din materii prime virgine.

Un obiectiv al inventiei este obtinerea de polioli cu structura poliester-amidica continand unitati structurale mezogene, care sa poata fi integrat ca atare in formularile pentru spume poliuretanice semiflexible. Un alt obiectiv al inventiei este stabilirea unui procedeu de obtinere a respectivelor polioli utilizand ca materii prime deseuri de PET si 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, care sa permita simplificarea operatiilor si reducerea temperaturii reactiilor de sinteza fata de procedeele traditionale si sa conduca la formarea unei structuri chimice a poliolilor care sa integreze gruparile mezogene, sa imprime starea de agregare si caracteristicile fizico-chimice necesare pentru integrarea acestora, ca atare, in formularile pentru obtinerea spumelor poliuretanice semiflexible si sa induca, de preferinta, proprietati lichid cristaline spumelor poliuretanice.

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje: realizarea unor polioli cu structura poliester-amidica continand grupari mezogene, care pot fi utilizati ca atare in proportie de pana la 25 % din componenta poliolica in formularile pentru obtinerea de spume poliuretanice semiflexible, 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; reducerea cheltuielilor energetice prin reducerea temperaturilor de reactie datorita utilizarii unui catalizator organic, reducerea consumului de materii prime derivand din prelucrarea petrolului.

Intr-un prim aspect, inventia se refera la polioli cu structura poliester-amidica si continut de unitati structurale mezogene, caracterizati prin aceea ca prezinta stare de agregare lichida, au o masa

moleculara medie cuprinsa intre 630-2000 g/mol, functionalitate 2, Indici de hidroxil cuprinsi intre 50-180 mg KOH/g, viscozitati dinamice la 25°C cuprinse intre 7000-15000 cP, pot fi utilizati ca atare in proportie de pana la 25 % din componenta poliolica in formularile pentru obtinerea de spume poliuretanice semiflexible si sunt constituiti din: 33-40 % molar, fata de total componenta acida, unitati structurale de acid tereftalic provenind din PET, 60-67 % molar, din total componenta acida, unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturati liniari, 18-25 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale de etilenglicol provenind din PET, 75-85 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale provenind din polioxialchilendioli liniari si 33% molar, raportat la PET, unitati structurale provenind din diamine aromatice primare;

Intr-un aspect preferat unitatile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturati liniari pot fi, de preferinta, unitati de acid adipic iar unitatile structurale provenind din polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferinta, unitati de dietilenglicol si polietilenglicol 600 in raport molar 50-100/ 0-50, iar unitatile structurale provenind din diamine aromatice pot fi, de preferinta unitati de p-fenilendiamina;

Poliolii cu structura poliester-amidica si continut de unitati structurale mezogene conform inventiei rezolva problemele mentionate prin aceea ca prezinta o anumita compositie chimica si masa moleculara, astfel incat sa prezinte stare de agregare lichida, un indice de hidroxil si o viscozitate care sa permita integrarea acestora ca atare in proportie de pana la 25 % din componenta poliolica in formularile pentru obtinerea de spume poliuretanice semiflexible. S-a avut deosemenea in vedere faptul ca unitatile mezogene alternand cu unitati flexible, pot imprima spumelor poliuretanice un caracter lichid cristalin, asigurand astfel proprietatile fizico-mecanice (tranzitii de faza, rezistenta la compresie, modul de stocare, modul de pierderi, modul de elasticitate) adecvate pentru utilizarea in obtinerea de structuri capabile sa amortizeze solicitările provocate de undele de soc.

Intr-un al doilea aspect inventia se refera la un procedeu de obtinere a poliolilor cu structura poliester-amidica si continut de unitati structurale mezogene care este un procedeu de glicoliza/aminolizare/esterificare/transesterificare in topitura si utilizeaza ca materii prime deseurile de PET si, de preferinta, agenti de destructie /modificare chimica a acestuia provenind din biomasa, sau care ar putea fi obtinuti din biomasa prin procedee biochimice si/sau chimice, si presupune urmatoarea succesiune de etape: (1) glicoliza PET in prezenta unui amestec de polioxialchilendioli liniari, la un raport molar PET/oxialchilendioli cuprins intre 1/3-4,5, in prezenta a 5 % molar fata de PET 1,8-Diazabiciclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU), la temperatura de 190°C, sub agitare, atmosfera de azot si reflux total, timp de 3-4 ore, in functie de componetitia amestecului de polioxialchilendioli; (2) aminoliza oligoesterilor formati in prima etapa cu o diamina aromatica, in prezenta a 5 % molar fata

de PET 1,5,7-Triazabaciclo[4.4.0]dec-5-ena – TBD catalizator, sub agitare, atmosfera de azot si reflux total, la temperatura maxima de 190 °C, timp de 5 ore; (3) esterificarea amestecului de reactie cu un acid dicarboxilic alifatic saturat liniar, la un raport molar raportat la PET de 1,5-2/1, in prezenta unui catalizator de (trans)esterificare in cantitate de 0-0,5 % molar fata de acidul alifatic saturat, sub agitare si atmosfera de azot, la temperatura maxima de 200-205 °C, timp de 4-6 ore, in functie de compozitia amestecului de oxialchilendioli;

Intr-un aspect preferat polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferinta, dietilenglicol si polietilenglicol 600, in rapoarte molare dietilenglicol/polietilenglicol 600 de 50-100/0-50, acidul dicarboxilic alifatic saturat poate fi, de preferinta, acidul adipic, iar catalizatorul de (trans)esterificare poate fi, de preferinta, tetraisopropoxid de titan (IV).

Procedeul de obtinere a poliolilor cu structura poliester-amidica conform inventiei rezolva problemele mentionate prin aceea ca succesiunea de etape, rapoartele materiilor prime si parametrii de reactie descrisi anterior asigura integrarea gruparilor mezogene in structura chimica a poliolilor si permite proiectarea succesiunii unitatilor structurale astfel incat grupurile mezogene rigide sa alterneze cu unitati structurale flexibile, favorizand astfel aparitia structurii anizotropice care induce proprietatile lichid cristaline polimerului si asigurand starea de agregare lichida si proprietatile necesare pentru a permite integrarea, ca atare, in formularile de obtinere a spumelor poliuretanice, in timp ce utilizarea catalizatorilor organici permite reducerea temperaturilor la maxim 190, respectiv 205°C in primele doua, respectiv a treia etapa a reactiei de sinteza.

In continuare sunt prezentate cateva exemple de realizare a inventiei.

Pentru caracterizarea fizico-chimica a probelor de polioli 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 FT-IR, pe un echipament Nicolet™ Summit PRO (Thermo Fisher Scientific) cu dispozitiv ATR Everest cu cristal Zn-Se, in domeniul 4000-550 cm^{-1} , rezolutie de 4 cm^{-1}
- Spectroscopie ^1H -RMN pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz, utilizandu-se CDCl_3 ca solvent, respectiv TMS standard intern;
- Densitatea spumelor poliuretanice s-a determinat conform ISO 845,
- Stabilitatea termica a probelor de spume poliuretanice a 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;

- Analiza mecanica in regim dinamic a probelor de spume poliuretanice a fost realizata pe un echipament TRITEC 2000 (Triton Technology Ltd), la frecvența 1 Hz, utilizand modul de deformare "single cantilever bending", domeniul de temperatură -80+180 °C viteza de incalzire 5 °C/min.;
- Incercarile mecanice pe materialele poliuretanice au fost realizate cu masina universala de incercari mecanice INSTRON 3382 (tractiune – ISO 527/ compresie - ISO 3386-1).

Obtinerea poliolilor cu structura poliester-amidica si continut de unitati structurale mezogene

Exemplul 1 (cod poliol CC1) 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 (N_2), termometru, sistem de refrigerenti 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: 19,2 g (0,1 mol) polietilenterftalat (PET) deseu provenit din butelii postconsum taiate, 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, 47,7 g (0,45 mol) dietilenglicol (DEG) produs comercial si 0,8 ml (5% mol/PET) catalizator 1,8-Diazabiciclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) produs comercial. Sub agitare, atmosfera de azot si reflux total, s-a ridicat temperatura si s-a mentinut, la 185-190°C, timp de 3 ore. Intr-o a doua etapa, dupa racirea masei de reactie la temperatura sub 100°C, s-au adaugat 3,6 g (0,33 mol) p- fenilendiamina (p-FDA) produs comercial si 0,7 g (5 % mol/PET) 1,5,7-Triazabiciclo[4.4.0]dec-5-ena (TBD) produs comercial. S-a reluat incalzirea sub agitare, atmosfera de azot si reflux total si s-amentinut masa de reactie la temperatura de 190 °C timp de 5 ore. Intr-o a treia etapa, dupa racirea masei de reactie la temperatura de 100°C, s-au adaugat 29,2 g (0,2 mol) acid adipic (AA), produs comercial 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 4 ore, in care s-au colectat aproximativ 7,5 ml de distilat. A rezultat un produs omogen, relativ fluid, brun-negru, care a prezentat I_A de 3,3 mgKOH/g, I_{OH} de 178 mg KOH/g si viscozitatea dinamica la 25 °C de aprobindativ 7.000 cP.

Exemplul 2 (cod poliol CC2) S-a repetat procedura din exemplul 1, cu urmatoarele deosebiri: in etapa intai, pe langa PET, s-a incarcat un amestec de 21,2 g (0,2 mol) DEG si 120g (0,2 mol) polietilenglicol (PEG) 600, iar timpul de glicoliza a fost de 4 ore; in etapa a treia s-au adaugat 21,9 g (0,15 mol) AA si 0,2 ml tetraisopropoxid de Ti (IV) (TIPT), catalizator 0,15 % molar raportat la total acizi), iar timpul de reactie a fost de 6 ore, in care s-au colectat aproximativ 5,7 ml de distilat. A rezultat un produs omogen, vascos, brun-negru, care a prezentat I_A de 1,8 mgKOH/g, I_{OH} de 47 mg KOH/g si viscozitatea dinamica la 25 °C de aprobindativ 15.000 cP.

Caracterizarea poliolilor prin spectroscopie FT-IR a evidențiat prezența grupărilor funktionale amidice (peak asociat grupării carbonil din amide la $1630\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$) precum și benzile atribuite legăturilor carbon-oxygen dublu legat și simplu legat caracteristice esterelor și benzile atribuite legăturilor carbon-hidrogen alifatice și aromatică.

Prin spectroscopia $^1\text{H-RMN}$ s-a putut calcula un grad mediu de oligomerizare de 1,63, precum și un raport între PEG liber și PEG legat de aproximativ 1 / 2.

Testarea poliolilor la obținerea spumelor poliuretanice

Procedura: Materialele descrise în continuare (componenta poliolică), dozate pe balanță electronica, cu precizie de +/- 0,1%, într-un pahar de polietilena, au fost omogenizate circa 2 minute cu un agitator disc cu turatie 2500 rpm. După omogenizare s-a adugat izocianatul dozat și s-a continuat omogenizarea pentru inca 6 - 7 secunde. Amestecul de reacție s-a turnat într-o cutie de carton. S-a urmarit: timpul de cremare și timpul de creștere

Formulare: A. Componenta poliolica: Polieter poliol Petol 36-3BR - Polieter triol cu reactivitate înaltă, cu masa molecular nominal 4700, I_{OH} -33-39, viscozitate $25\text{ }^\circ\text{C}$ 700-1000cP: 80 parti gravimetrice (Pg); poliol conform inventiei (cod CC): 20 Pg; Extender de lant 1,4 butandiol: 5 Pg; Catalizatori: Dabco 33LV (1,4-Diazabiciclo[2.2.2]octan solutie): 0,3 Pg pentru varianta CC1 și 0,6 Pg pentru varianta CC2 * și

Dimetilaminoetanol: 0,3 Pg; Surfactant siliconic Tegostab BF 4113: 0,3 Pg; Agent de spumare apă: 0,5 Pg;

B. Izocianat -MDI (metilendifenildiisocianat) brut, index: 110

Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 1, iar caracteristicile fizico-chimice și fizico-mecanice ale spumelor poliuretanice în Tabelele 2,3 și 4.

Tabel 1 Variante experimentale de spume poliuretanice semiflexibile

Materiale	Varianta S1	Varianta S2
Compozit	CC1	CC2
Aspect amestec polioli	omogen viscozitate mica	omogen viscozitate mica
Componenta poliolica MDI	100 56	100 56
Reactivitate: -cremare -crestere	10 65	18 141
Densitate ,kg/m ³ -proiectata - determinata	265 187	265 213
Structura celulara Culoare	deschisa maronie	deschisa maronie

Tabel 2 Rezultate ale analizelor TGA

Cod proba/ cod poliol	T 5%, °C	P1, %	T1, °C	P2, %	T2, °C	Pierdere masica totala P, %	Reziduu 600 °C, %
S1/CC1	275,58	15,12	286,82	56,57	385,74	70,55= 1,444mg	29,45
S2/CC2	270,46	20,5	290,74	57,76	390,06	85,19%=1,198mg	85,19

Tabel 3 Rezultate ale analizelor DMA

Cod proba/ cod poliol	Tg, °C	Tc, °C	Modul de stocare (E') la Tg, MPa	Modul de pierderi (E'') la Tg, MPa	Tan δ max
S1/CC1	-39	126,3	4,860	1,993	4,080 * 10 ⁻¹
S2/CC2	-38,9	60,9	31,169	7,442	2,349* 10 ⁻¹

Tabel 4 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
S1/CC1	138	199	144.3	42	520
S2/CC2	149	223	299	51	808

**POLIOLI CU STRUCTURA POLIESTER-AMIDICA CONTINAND UNITATI
STRUCTURALE MEZOGENE PENTRU SPUME POLIURETANICE SEMIFLEXIBILE SI
PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

REVENDICARI

1. Polioli cu structura poliester-amidica si continut de unitati structurale mezogene, caracterizati prin aceea ca prezinta stare de agregare lichida, au o masa moleculara medie cuprinsa intre 630-2000 g/mol, functionalitatea 2, Indici de hidroxil cuprinsi intre 50-180 mg KOH/g, Indici de aciditate cuprinsi intre 1,5-3,5 mg KOH/g, viscozitati dinamice la 25°C cuprinse intre 7000-15000 cP, pot fi utilizati ca atare in proportie de pana la 25 % din componenta poliolica in formularile pentru obtinerea de spume poliuretanice semiflexibile si sunt constituti din: 33-40 % molar, fata de total componenta acida, unitati structurale de acid tereftalic provenind din PET, 60-67 % molar, din total componenta acida, unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturati liniari, 18-25 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale de etilenglicol provenind din PET, 75-85 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale provenind din polioxialchilendioli liniari si 33% molar, raportat la PET, unitati structurale provenind din diamine aromatice primare;
- 2 Polioli cu structura poliester-amidica si continut de unitati structurale mezogene conform revendicarii 1, caracterizate prin aceea ca unitatile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturati liniari pot fi, de preferinta, unitati de acid adipic iar unitatile structurale provenind din polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferinta, unitati de dietilenglicol si polietilenglicol 600 in raport molar 50-100/ 0-50, iar unitatile structurale provenind din diamine aromatice pot fi, de preferinta unitati de p-fenilendiamina;
3. Un procedeu de obtinere a poliolilor cu structura poliester-amidica si continut de unitati structurale mezogene, caracterizat prin aceea ca este un procedeu de glicoliza/aminoliza/ esterificare/transesterificare in topitura si utilizeaza ca materii prime deseurile de PET si, de preferinta, agentii de destructie /modificare chimica a acestuia provenind din biomasa, sau care ar putea fi obtinuti din biomasa prin procedee biochimice si/sau chimice, constand in: (1) glicoliza PET in prezenta unui amestec de polioxialchilendioli liniari, la un raport molar PET/oxialchilendioli cuprins intre 1/3-4,5, in prezenta a 5 % molar fata de PET 1,8-Diazabiciclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) catalizator, la temperatura de 190°C, sub agitare, atmosfera de azot si reflux total, timp de 3-4 ore, in functie de componitia amestecului de polioxialchilendioli; (2) aminoliza oligoesterilor formati in prima etapa cu o diamina aromatica, in prezenta a 5 % molar fata de PET 1,5,7-Triazabiciclo[4.4.0]dec-5-ena (TBD) catalizator, sub agitare, atmosfera de azot si reflux total, la

temperatura maxima de 190 °C, timp de 5 ore; (3) esterificarea amestecului de reactie cu un acid dicarboxilic alifatic saturat liniar, la un raport molar raportat la PET de 1,5-2 /1, in prezenta unui catalizator de (trans)esterificare in cantitate de 0-0,5 % molar fata de acidul alifatic saturat, sub agitare si atmosfera de azot, la temperatura maxima de 200-205 °C, timp de 4-6 ore in functie de compozitia amestecului de oxialchilendioli;

4. Un procedeu de obtinere a poliolilor cu structura poliester-amidica si continut de unitati structurale mezogene, conform revendicarii 3, caracterizat prin aceea ca polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferinta, dietilenglicol si polietilenglicol 600, in rapoarte molare dietilenglicol/polietilenglicol 600 de 50-100/0-50, acidul dicarboxilic alifatic saturat poate fi, de preferinta, acidul adipic, iar catalizatorul de (trans)esterificare poate fi, de preferinta, tetraisopropoxid de titan (IV);