



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2023** BOPI nr. **11/2023**

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

(73) Titular:
• **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;**
• **IODACHE 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 110256648 A; UA 55963 A

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

Examinator: ing. ANCA MARINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 135066 B1

1 Invenția se referă la polioli cu structura poliester-amidică astfel proiectată (funcționali-
tate, conținut de unități structurale flexibile și rigide, arhitectura, prezența grupelor funcțio-
3 nale) încât să conducă la formarea de unități structurale mezogene și să determine carac-
teristicile necesare pentru utilizarea, ca atare, în componența poliolică în formulările pentru
5 spume poliuretanic semiflexibile, și la un procedeu de obținere a acestora din deșeuri de
PET, utilizând ca agenți de scindare/modificare chimică, de preferință, compuși provenind
7 din biomasă, sau care ar putea fi obținuți din biomasă prin procedee biochimice și/sau
chimice. Polioli cu conținut de unități mezogene sunt destinați obținerii de spume poliure-
9 tanice semiflexibile care pot fi utilizate în obținerea de structuri capabile să amortizeze
solicitățile provocate de undele de șoc.

11 Comportarea spumelor poliuretanic ca umpluturi în diferite structuri proiectate pentru
aplicații privind absorbția de energie au constituit subiect de investigație în numeroase studii.
13 Rezultatele obținute au relevat faptul că mecanismele de absorbție a energiei răspund
cerințelor privind scopul propus și respectivele materiale pot constitui o componentă
15 valoroasă a sistemelor proiectate pentru aceste aplicații. Spumele poliuretanic flexibile sunt
cunoscute ca având proprietăți superioare de elasticitate, absorbție de energie, rezistență
17 la manevrare, durabilitate. O categorie specială a spumelor poliuretanic o constituie
spumele semiflexibile cu proprietăți situate între spumele flexibile și spumele rigide, care sunt
19 caracterizate prin reziliența/elasticitatea redusă care se manifestă în forțe mari de deformare
și viteza mică de revenire după deformare, proprietăți care conferă acestui tip de spume
21 caracteristici foarte bune de absorbție a energiei de impact. ["**Polyurethane**", **book edited**
by Fahmina Zafar and Eram Sharmin, ISBN 978-953-51-0726-2, Published: August 29,
23 **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
25 **Filipe Teixeira-Dias, <http://dx.doi.org/10.5772/47996>**]. Totuși, aceste spume au, în general,
proprietăți fizico-mecanice relativ slabe. Este deci de dorit obținerea unor spume
27 poliuretanic (semi)flexibile care să prezinte proprietăți bune de absorbție de energie, fără
sacrificarea altor proprietăți ca reziliența, rezistența la tracțiune, la compresiune și la rupere
29 etc. [Jin, H., Lu, W.-Y., Scheffel, S., Hinnerichs, T. & Nielsen, M, **International Journal**
of Solids and Structures 2007, 44(21), 6930-6944].

31 Unele din materialele polimerice cele mai performante, care prezintă proprietăți
mecanice și stabilitate termică remarcabile și care sunt deja utilizate cu succes în aplicații
33 privind absorbția de energie sunt polimerii cu proprietăți lichid-cristaline. Aceștia prezintă
anizotropie spontană și orientare ușor de indus în starea lichid cristalină. Entitățile respon-
35 sabile de comportamentul anizotrop sunt cunoscute sub denumirea de unități mezogene.
Rigiditatea moleculelor este o trăsătură importantă a mezogenelor. Polimerii lichid cristalini
37 prezintă un caracter de auto-ranforsare, producând composite moleculare *in situ*. Polimerii
auto-ranforsați sunt bloc-copolimeri formați din macromolecule cu segmente rigide și
39 flexibile. În timpul procesării sub forfecare înaltă și câmpuri extensionale, segmentele rigide
devin extrem de orientate, polimerii devenind astfel autoranforsați. [Julio C. Viana, **Plastics,**
41 **Rubber and Composites 2006, 35 (6/7), DOI: 10.1179/174328906X146522**] Polimerii lichid
cristalini sunt sintetizați din monomeri specifici și conțin unități mezogene, în catena
43 principală sau în catenele laterale, ca grupe pendante. [Donald A.M.; Windle A.H., **Stability**
of liquid crystalline polyurethanes, Chapter 3. Liquid Crystalline Polymers;
45 **Donald, A.M., Windle, A.H., Eds.; University Press: Cambridge, 1992**].

Prepararea poliuretanilor lichid cristalini este realizată, de regulă, urmând două căi de sinteză, implicând reacții de poliadiție între (I) un izocianat mezogenic cu un diol alifatic și (II) un diol mezogenic cu un izocianat alifatic sau aromatic. Diolul poate fi parțial înlocuit cu un polioli (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 poliuretane sunt polioli și izocianții, ambii derivând din petrol. Principiile sustenabilității au determinat explorarea posibilităților de utilizare ca materii prime a produselor derivate din biomasă ca și acelea de reciclare a deșeurilor polimerice. Reciclarea PET este, în prezent, mai critică decât oricând, datorită efectului pozitiv al acesteia asupra echilibrului energetic și micșorării emisiilor de CO₂, iar reciclarea sa chimică, un proces versatil, conform cu principiile dezvoltării durabile, permite prepararea de oligoesteri cu o multitudine de structuri chimice, deschizând noi căi pentru obținerea 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 funcționale esterice ale PET pot fi scindate de diverși compuși, conducând la formarea de oligomeri cu structura chimică dirijată, utili pentru obținerea altor clase de polimeri. [G. Colomines, J. Robin and G. Tersac, *Polymer*, 2005, 46, 3230-3247; F. Pardal and G. Tersac, *Polym. Degrad. Ștab.*, 2006, 91, 2567-2578; A. Atta, M. E. Abdel-Raouf S. M. Elsaed, A. A. Abdel-Azim, *J. Appl. Polym. Șeu*, 2007, 103, 3175-3182].

Glicoliza și aminoliza, sau aminoglicoliza, sunt unele dintre cele mai atractive procedee de reciclare a PET, care constau în degradarea chimică a polimerului cu di(poli)oli, alcanolamine, și sau poliamine, în general în prezență de catalizatori, prin ruperea legăturilor esterice și formarea de oligomeri conținând grupări funcționale esterice și/sau amidice și grupări 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, precursori pentru diferiți copolimeri. Aceste reacții permit utilizarea ca agenți de degradare/modificare chimică a PET a unor compuși provenind din biomasă, sau care pot fi obținuți din biomasă prin procedee biochimice și/sau chimice, și prepararea unor polioli precursori pentru poliuretani. [M. R. Patel, J. V. Patel, V. K. Sinha, *Polymer Degrad. Ștab.*, 2005, 90 (1), 111-115].

Copoliesteri lichid cristalini cu unități mezogene în catena principală au fost sintetizați utilizând ca materie primă polietilentereftalatul. Un exemplu îi constituie sinteza de copoliesteri lichid cristalini prin reacții de policondensare de tip acidoliză în stare topită, utilizând derivați acetilați 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 polifenilentereftalamida (Kevlar) din deșeuri 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/s1164-013-1149-5>]

Aminoliza PET cu *p*-fenilendiamina în topitură, în prezența unui catalizator organic (1,5,7-Triazabicyclo[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. Alsewailam, 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].

RO 135066 B1

1 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
3 fi utile în scopul obținerii caracteristicilor necesare pentru ca produsul să poată fi utilizat, ca
atare, în formulările pentru spume poliuretanică.

5 Brevetul **US 4946872** descrie un prepolimer lichid, solubil în poliizocianat, utilizabil
la formarea de spume poliuretanică flexibile sau rigide cu proprietăți fizico-mecanice îmbună-
7 tățite, care este produsul de reacție al unui exces de poliizocianat cu un polioliol conținând
grupări mezogene, constând în nuclee aromatice legate prin grupări funcționale, între altele,
9 esterice și/sau amidice și având la capetele lanțurilor unități structurale oxietilenice sau
oxipropilenice și grupări funcționale terminale hidrogenactive, cum sunt grupele hidroxil sau
11 amino.

Structura chimică a polioliolului conținând unități structurale mezogene nu concordă în
13 totalitate, în nici unul din cazurile particulare descrise, cu structura polioliolului conform prezen-
tei invenției, iar acesta nu ar putea fi obținut prin procedeul de obținere conform invenției, din
15 desuri de PET. Brevetul nu descrie procedee de obținere ale polioliolilor conținând unități
structurale mezogene.

17 Brevetul **US 5204454** prezintă prepolimeri polioli conținând unități mezogene,
sintetizați prin condensarea unui polieterpolioliol cu acizi mezogenici bifuncționali sau derivați,
19 utilizabili ca precursori în formularea de poliuretani, care prezintă temperaturi de topire relativ
scăzute și mase moleculare cuprinse între 1000-2500 g/mol și pot fi obținuți prin condensa-
21 rea unor polieteri alifatici cu acizi difuncționali mezogenici sau derivații lor (esteri), în topitură,
la temperaturi de până la 240-250°C. Poliolioli descriși prezintă dezavantajul că se obțin la
23 temperaturi mari, sunt solizi la temperatura ambiantă și sunt obținuți din materii prime virgine.

De asemenea, în literatura de specialitate, se regăsesc documentele: **CN 110256648**
25 **A** în care se descrie o compoziție de poliuretan care conține cel puțin un prepolimer fără
grupe izocianat obținut prin reacția dintre cel puțin un polioliol selectat dintre polieter polioliol și
27 poliester polioliol cu cel puțin un poliizocianat în exes stoichiometric și mai conține cel puțin un
polioliol obținut prin reciclarea polietilen tereftalatului, și **UA 55963 A** în care se prezintă o
29 metodă de obținere a unei spume poliuretanică din deșeuri de polietilen tereftalat, folosind
și deșeuri de uleiuri vegetale

31 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unor poliolioli cu
structură poliester-amidică conținând unități structurale mezogene, care să poată fi integrați
33 ca atare în formulările pentru spume poliuretanică semiflexibile.

Poliolioli cu structură poliester-amidică conținând unități structurale mezogene, conform
35 invenției, sunt constituiți din: 33...40% molar, față de total componenta acidă, unități
structurale de acid tereftalic provenind din PET, 60...67% molar, din total componenta acidă,
37 unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturați liniari, 18...25% molar, față
de total componenta poliolică, unități structurale de etilenglicol provenind din PET, 75...85%
39 molar, față de total componenta poliolică, unități structurale provenind din polioxialchilendioli
liniari și 33% molar, raportat la PET, unități structurale provenind din diamine aromatice
41 primare, poliolioli având stare de agregare lichidă, o masă moleculară medie de 630...2000
g/mol, funcționalitatea 2, indici de hidroxil de 50...180 mg KOH/g, indici de aciditate de
43 1,5...3,5 mg KOH/g, vâscozități dinamice la 25°C de 7000...15000 cP.

Într-o variantă preferată, în poliolioli conform invenției, unitățile structurale provenind
45 din acizi dicarboxilici alifatici saturați liniari pot fi, de preferință, unități de acid adipic, unitățile
structurale provenind din polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferință, unități de dietilenglicol
47 și polietilenglicol 600 în raport molar 50...100/0...50, iar unitățile structurale provenind din
diamine aromatice pot fi, de preferință unități de *p*-fenilendiamina.

RO 135066 B1

Procedeu de obținere a polioliilor conform invenției, are următoarele etape:	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-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena la temperatura de 190°C, sub agitare, atmosferă de azot și reflux total, timp de 3-4 h;	3 5
- aminoliza cu para-fenilendialină în prezența, catalizatorului prezent în masa de reacție, în aceleași condiții, timp de 5 h;	7
- esterificarea amestecului de reacție cu acid adipic, în raport molar raportat la PET de 1,5-2/1, în prezența unui catalizator de tetraizopropoxid de titan, la temperatură maximă de 200-205°C, timp de 4-6 h, în funcție de compoziția amestecului de oxietilenglicoli, rezultând polioli cu masa moleculară medie de 630...2000 g/mol, indice de aciditate de 1,5...3,5 mgKOH/g, indice de hidroxil de 50...180 mg KOH/g, funcționalitate 2 și vâscozitate dinamică la 25°C de 7000-15000 cP.	9 11 13
Utilizarea unor polioli conform invenției, ca atare, în proporție de până la 25% din componenta poliolică, pentru obținerea formulărilor de spume poliuretanic semiflexibile care prezintă densități de 190...210 Kg/m ³ , temperaturi maxime de degradare de 385...390°C, temperaturi de tranziție sticloasă de -38...-39°C și module de elasticitate de 520...800 Kpa.	15 17
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje: realizarea unor polioli cu structură poliester-amidică conținând grupări mezogene, care pot fi utilizați ca atare în proporție de până la 25% din componenta poliolică în formulările pentru obținerea de spume poliuretanic semiflexibile, printr-un proces prietenos mediului, datorită utilizării ca materii prime a unor deșeuri polimerice și a unor produși chimici care pot fi obținuți din biomasă; reducerea cheltuielilor energetice prin reducerea temperaturilor de reacție datorită utilizării unui catalizator organic, reducerea consumului de materii prime derivând din prelucrarea petrolului.	19 21 23 25
Un obiectiv al invenției este obținerea de polioli cu structura poliester-amidică conținând unități structurale mezogene, care să poată fi integrat ca atare în formulările pentru spume poliuretanic semiflexibile. Un alt obiectiv al invenției este stabilirea unui procedeu de obținere a respectivilor polioli utilizând ca materii prime deșeuri de PET și agenți de scindare/modificare chimică a acestora provenind, de preferință, din biomasă, sau care ar putea fi obținuți din biomasă prin procedee biochimice și/sau chimice, care să permită simplificarea operațiilor și reducerea temperaturii reacțiilor de sinteză față de procedeele tradiționale și să conducă la formarea unei structuri chimice a polioliilor care să integreze grupările mezogene, să imprime starea de agregare și caracteristicile fizico-chimice necesare pentru integrarea acestora, ca atare, în formulările pentru obținerea spumelor poliuretanic semiflexibile și să inducă, de preferință, proprietăți lichid cristaline spumelor poliuretanic.	27 29 31 33 35
Într-un prim aspect, invenția se referă la polioli cu structura poliester-amidică și conținut de unități structurale mezogene, caracterizați prin aceea că prezintă stare de agregare lichidă, au o masă moleculară medie cuprinsă între 630...2000 g/mol, funcționalitate 2, Indici de hidroxil cuprinși între 50...180 mg KOH/g, vâscozități dinamice la 25°C cuprinse între 7000...15000 cP, pot fi utilizați ca atare în proporție de până la 25% din componenta poliolică în formulările pentru obținerea de spume poliuretanic semiflexibile și sunt constituiți din: 33...40% molar, față de total componenta acidă, unități structurale de acid tereftalic provenind din PET, 60...67% molar, din total componenta acidă, unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturați liniari, 18...25% molar, față de total componenta poliolică, unități structurale de etilenglicol provenind din PET, 75...85% molar, față de total componenta poliolică, unități structurale provenind din polioxialchiiendioli liniari și 33% molar, raportat la PET, unități structurale provenind din diamine aromatice primare.	37 39 41 43 45 47

RO 135066 B1

1 Într-un aspect preferat unitățile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici
saturați liniari pot fi, de preferință, unități de acid adipic iar unitățile structurale provenind din
3 polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferință, unități de dietilenglicol și polietilenglicol 600 în
raport molar 50...100/0...50, iar unitățile structurale provenind din diamine aromatice pot fi,
5 de preferință unități de *p*-fenilendiamina;

Poliolii cu structura poliester-amidică și conținut de unități structurale mezogene
7 conform invenției rezolvă problemele menționate prin aceea că prezintă o anumită compo-
ziție chimică și masa moleculară, astfel încât să prezinte stare de agregare lichidă, un indice
9 de hidroxil și o vâscozitate care să permită integrarea acestora ca atare în proporție de până
la 25% din componenta poliolică în formulările pentru obținerea de spume poliuretane
11 semiflexibile. S-a avut de asemenea în vedere faptul că unitățile mezogene alternând cu
unități flexibile, pot imprima spumelor poliuretane un caracter lichid cristalin, asigurând
13 astfel proprietățile fizico-mecanice (tranziții de fază, rezistența la compresie, modul de
stocare, modul de pierdere, modul de elasticitate) adecvate pentru utilizarea în obținerea de
15 structuri capabile să amortizeze solicitările provocate de undele de șoc.

Într-un al doilea aspect invenția se referă la un procedeu de obținere a poliolilor cu
17 structura poliester-amidică și conținut de unități structurale mezogene care este un procedeu
de glicoliză/aminoliză/esterificare/transesterificare în topitură și utilizează ca materii prime
19 deșeuri de PET și, de preferință, agenți de destrucție/modificare chimică a acestuia pro-
venind din biomasă, sau care ar putea fi obținuți din biomasa prin procedee biochimice și/sau
21 chimice, și presupune următoarea succesiune de etape: (1) glicoliza PET în prezența unui
amestec de polioxialchilendioli liniari, la un raport molar PET/oxialchilendioli cuprins între
23 1/3...4,5, în prezența a 5% molar față de PET 1,8...Diazabiciclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU),
la temperatura de 190°C, sub agitare, atmosfera de azot și reflux total, timp de 3...4 h, în
25 funcție de compoziția amestecului de polioxialchilendioli; (2) aminoliza oligoesterilor formați
în prima etapă cu o diamină aromatică, în prezența a 5% molar față de PET 1,5,7-Triazabi-
27 ciclo[4.4.0]dec-5-ena - TBD catalizator, sub agitare, atmosfera de azot și reflux total, la
temperatura maximă de 190°C, timp de 5 h; (3) esterificarea amestecului de reacție cu un
29 acid dicarboxilic alifatic saturat liniar, la un raport molar raportat la PET de 1,5...2/1, în pre-
zența unui catalizator de (trans)esterificare în cantitate de 0...0,5% molar față de acidul
31 alifatic saturat, sub agitare și atmosfera de azot, la temperatura maximă de 200...205°C, timp
de 4...6 h, în funcție de compoziția amestecului de oxialchilendioli.

33 Într-un aspect preferat polioxialchilendiolii liniari pot fi, de preferință, dietilenglicol și
polietilenglicol 600, în rapoarte molare dietilenglicol/polietilenglicol 600 de 50...100/0...50,
35 acidul dicarboxilic alifatic saturat poate fi, de preferință, acidul adipic, iar catalizatorul de
(trans)esterificare poate fi, de preferință, tetraisopropoxid de titan (IV).

37 Procedeu de obținere a poliolilor cu structura poliester-amidică conform invenției
rezolvă problemele menționate prin aceea că succesiunea de etape, rapoartele materiilor
39 prime și parametrii de reacție descriși anterior asigură integrarea grupărilor mezogene în
structura chimică a poliolilor și permite proiectarea succesiunii unităților structurale astfel
41 încât grupările mezogene rigide să alterneze cu unități structurale flexibile, favorizând astfel
apariția structurii anizotropice care induce proprietățile lichid cristaline polimerului și
43 asigurând starea de agregare lichidă și proprietățile necesare pentru a permite integrarea,
ca atare, în formulările de obținere a spumelor poliuretane, în timp ce utilizarea
45 catalizatorilor organici permite reducerea temperaturilor la maximum 190, respectiv 205°C
în primele două, respectiv a treia etapă a reacției de sinteză.

47 În continuare sunt prezentate două exemple de realizare a invenției.

RO 135066 B1

Pentru caracterizarea fizico-chimică a probelor de polioli și spume poliuretanică au fost utilizate următoarele metode:	1
- indicele de aciditate I_A s-a determinat conform ASTM-D4662-98;	3
- indicele de hidroxil I_{OH} s-a determinat conform ASTM-D4274-11;	
- vâscozitatea dinamică s-a determinat conform ASTM-D4878-03;	5
- masa moleculară medie a poliester-eter polioliilor a fost calculată după metoda grupelor terminale;	7
- spectroscopie FT-IR, pe un echipament Nicolet™ Summit PRO (Thermo Fisher Scientific) cu dispozitiv ATR Everest cu cristal Zn-Se, în domeniul $4000-550\text{ cm}^{-1}$, rezoluție de 4 cm^{-1} ;	9
- spectroscopie $^1\text{H-RMN}$ pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz, utilizându-se CDC13 ca solvent, respectiv TMS standard intern;	11
- densitatea spumelor poliuretanică s-a determinat conform ISO 845;	13
- stabilitatea termică a probelor de spume poliuretanică a fost evaluată utilizând un echipament Q500 TA la o viteză de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de la 30 la 600°C sub atmosferă de azot;	15
- analiza mecanică în regim dinamic a probelor de spume poliuretanică a fost realizată pe un echipament TRITEC 2000 (Triton Technology Ltd), la frecvența 1 Hz , utilizând modul de deformare "single cantilever bending", domeniul de temperatură $80+180^\circ\text{C}$ viteza de încălzire $5^\circ\text{C}/\text{min}$;	17
- încercările mecanice pe materialele poliuretanică au fost realizate cu mașina universală de încercări mecanice INSTRON 3382 (tracțiune - ISO 527/ compresie - ISO 3386-1).	19
	21
	23
Obținerea polioliilor cu structura poliester-amidică și conținut de unități structurale mezogene	25
Exemplul 1 (cod polioli CCI)	
Într-un balon cu 4 găuri cu capacitatea de 250 ml , încălzit într-o baie de ulei cu termoregulator, prevăzut cu agitator cu turație variabilă ($60-200\text{ rot}/\text{min}$), racord la atmosfera inertă (N_2), termometru, sistem de refrigerenți ascendent-descendent cu posibilitatea asigurării unui reflux parțial sau total, legat la un vas de colectare a distilatului, s-au încărcat într-o primă etapă: $19,2\text{ g}$ ($0,1\text{ mol}$) polietilentereftalat (PET) deseu provenit din butelii postconsum tăiate, granulatie $\sim 5/5\text{ mm}$, cu următoarele caracteristici fizico-chimice principale: masa moleculară ~ 40000 , Interval de topire $254-260^\circ\text{C}$, I_{OH} , $2,5-3\text{ mg KOH}/\text{g}$, $47,7\text{ g}$ ($0,45\text{ mol}$) dietilenglicol (DEG) produs comercial și $0,8\text{ ml}$ ($5\%\text{ mol}/\text{PET}$) catalizator 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) produs comercial. Sub agitare, atmosfera de azot și reflux total, s-a ridicat temperatura și s-a menținut, la $185-190^\circ\text{C}$, timp de 3 h . Într-o a doua etapă, după răcirea masei de reacție la temperatura sub 100°C , s-au adăugat $3,6\text{ g}$ ($0,33\text{ mol}$) <i>p</i> -fenilendiamina (<i>p</i> -FDA) produs comercial și $0,7\text{ g}$ ($5\%\text{ mol}/\text{PET}$) 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ena (TBD) produs comercial. S-a reluat încălzirea sub agitare, atmosfera de azot și reflux total și s-a menținut masa de reacție la temperatura de 190°C timp de 5 h . Într-o a treia etapă, după răcirea masei de reacție la temperatura de 100°C , s-au adăugat $29,2\text{ g}$ ($0,2\text{ mol}$) acid adipic (AA), produs comercial și, sub agitare, atmosfera de azot și cu refrigerentul ascendent încălzit la temperatura de 104°C , s-a reluat încălzirea și s-a menținut la $200-205^\circ\text{C}$ timp de 4 h , în care s-au colectat aproximativ $7,5\text{ ml}$ de distilat. A rezultat un produs omogen, relativ fluid, brun-negru, care a prezentat I_A de $3,3\text{ mg KOH}/\text{g}$, I_{OH} de $178\text{ mg KOH}/\text{g}$ și vâscozitatea dinamică la 25°C de aproximativ 7000 cP .	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45

RO 135066 B1

1 Exemplul 2 (cod polioli CC2)

3 S-a repetat procedura din exemplul 1, cu următoarele deosebiri: în etapa întâi, pe
lângă PET, s-a încărcat un amestec de 21,2 g (0,2 mol) DEG și 120 g (0,2 mol) polietilen-
glicol (PEG) 600, iar timpul de glicoliză a fost de 4 h; în etapa a treia s-au adăugat 21,9 g
5 (0,15 mol) AA și 0,2 ml tetraisopropoxid de Ti (IV) (TIPT), catalizator 0,15% molar raportat
la total acizi), iar timpul de reacție a fost de 6 h, în care s-au colectat aproximativ 5,7 ml de
7 distilat. A rezultat un produs omogen, vâscos, brun-negru, care a prezentat I_A de 1,8 mg
KOH/g, I_{OH} de 47 mg KOH/g și vâscozitatea dinamică la 25°C de aproximativ 15000 cP.

9 Caracterizarea polioliilor prin spectroscopie FT-IR a evidențiat prezența grupărilor
funcționale amidice (peak asociat grupării carbonil din amide la 1630-1690 cm^{-1}) precum și
11 benzile atribuite legăturilor carbon-oxigen dublu legat și simplu legat caracteristice esterilor
și benzile atribuite legăturilor carbon-hidrogen alifatic și aromatice.

13 Prin spectroscopia 1H -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.

15 Testarea polioliilor la obținerea spumelor poliuretanică

17 Procedura: Materialele descrise în continuare (componenta poliolică), dozate pe
balanța electronică, cu precizie de +/- 0,1%, într-un pahar de polietilenă, au fost omogenizate
circa 2 min cu un agitator disc cu turație 2500 rpm. După omogenizare s-a adăugat
19 izocianatul dozat și s-a continuat omogenizarea pentru încă 6-7 s. Amestecul de reacție s-a
turnat într-o cutie de carton. S-a urmărit: timpul de cremare și timpul de creștere Formulare:
21 A. Componenta poliolică: Polieter polioli Petol 36-3BR - Polieter triol cu reactivitate înaltă, cu
masa molecular nominal 4700, I_{OH} -33-39, vâscozitate 25°C 700-1000 cP: 80 părți
23 gravimetrice (Pg); polioli conform invenției (cod CC): 20 Pg; Extender de lanț 1,4 butandiol:
5 Pg; Catalizatori: Dabco 33LV (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan soluție): 0,3 Pg pentru varianta
25 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 (metilendifenil-
27 diisocianat) brut, index: 110.

29 Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1, iar caracteristicile fizico-chimice și fizico-
mecanice ale spumelor poliuretanică în tabelele 2, 3 și 4.

31 *Variante experimentale de spume poliuretanică semiflexibile*

Tabelul 1

33	Materiale	Varianta S1	Varianta S2
	Compozit	CC1	CC2
35	Aspect amestec polioli	Omogen vâscozitate mică	Omogen vâscozitate mică
	Componenta poliolică MDI	10056	10056
37	Reactivitate: - cremare	1065	18141
39	- creștere		
41	Densitate, kg/m^3 - proiectată	265187	265213
	- determinată		
43	Structura celulară Culoare	deschisă maronie	deschisă maronie

RO 135066 B1

Rezultate ale analizelor TGA

Tabelul 2

Cod proba/cod polioli	T 5%, °C	P1, %	T1, °C	P2, %	T2, °C	Pierdere masică totală P, %	Reziduu 600°C, %
S1/CC1	27558	1512	28682	5657	38574	70,55 = 1,444 mg	2945
S2/CC2	27046	205	29074	5776	39006	85,19% = 1,198 mg	8519

Rezultate ale analizelor DMA

Tabelul 3

Cod proba/cod polioli	Tg, °C	Tc, °C	Modul de stocare (E') la Tg, MPa	Modul de pierderi (E'') la Tg, MPa	Tan 5 max
S1/CC1	-39	1263	4860	1993	4,080 * 10-1
S2/CC2	-389	609	31169	7442	2,349* 10-1

Caracteristici fizico-mecanice ale spumelor poliuretanic

Tabelul 4

Cod proba/cod polioli	Rezistența la compresie 40% al., KPa	Rezistența la compresie 50% al, KPa	Rezistența la tracțiune, KPa	Alungire %	E, KPa
S1/CCI	138	199	144.3	42	520
S2/CC2	149	223	299	51	808

Revendicări

1. Polioli cu structura poliester-amidică conținând unități structurale mezogene, **caracterizați prin aceea că**, sunt constituiți din: 33...40% molar, față de total componenta acidă, unități structurale de acid tereftalic provenind din PET, 60...67% molar, din total componenta acidă, unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturați liniari, 18...25% molar, față de total componenta poliolică, unități structurale de etilenglicol provenind din PET, 75...85% molar, față de total componenta poliolică, unități structurale provenind din polioxialchilendioli liniari și 33% molar, raportat la PET, unități structurale provenind din diamine aromatice primare, polioli având stare de agregare lichidă, o masă moleculară medie de 630...2000 g/mol, funcționalitatea 2, indici de hidroxil de 50...180 mg KOH/g, indici de aciditate de 1,5...3,5 mg KOH/g, vâscozități dinamice la 25°C de 7000...15000 cP.

2. Polioli cu structura poliester-amidică conținând unități structurale mezogene conform revendicării 1, **caracterizați prin aceea că**, unitățile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturați liniari pot fi, de preferință, unități de acid adipic, unitățile structurale provenind din polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferință, unități de dietilenglicol și polietilenglicol 600 în raport molar 50...100/0...50, iar unitățile structurale provenind din diamine aromatice pot fi, de preferință unități de *p*-fenilendiamina.

3. Procedeu de obținere a polioliilor cu structura poliester-amidică conținând unități structurale mezogene, definiți în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape:

- 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-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena la temperatura de 190°C, sub agitare, atmosferă de azot și reflux total, timp de 3...4 h;

- aminoliza cu para-fenilendialină în prezența, catalizatorului prezent în masa de reacție, în aceleași condiții, timp de 5 h;

- esterificarea amestecului de reacție cu acid adipic, în raport molar raportat la PET de 1,5...2/1, în prezența unui catalizator de tetraizopropoxid de titan, la temperatură maximă de 200...205°C, timp de 4...6 h, în funcție de compoziția amestecului de oxietilenglicoli, 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 de 50...180 mg KOH/g, funcționalitate 2 și vâscozitate dinamică la 25°C de 7000...15000 cP.

4. Utilizarea unor polioli cu structura poliester-amidică conținând unități structurale mezogene, definiți în revendicarea 1, ca atare, în proporție de până la 25% din componenta poliolică, pentru obținerea formulărilor de spume poliuretanică semiflexibile care prezintă densități de 190...210 Kg/m³, temperaturi maxime de degradare de 385...390°C, temperaturi de tranziție sticloasă de -38...-39°C și module de elasticitate de 520...800 Kpa.

