



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00848**

(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;**
• **ZAHARIA ANAMARIA, BD. ALEXANDRU
OBREGIA NR.20 BIS, BL.20 BIS, SC.A,
ET.3, AP.14, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
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;**
• **ROTARIU TRAIAN, STR.INV.SARBU
CONSTANTIN, NR.4A, SAT DUDU,
COMUNA CHIAJNA, IF, RO;**
• **DARLOMAN FLORIN-MARIAN,
STR.PRIDVORULUI, NR.15, BL.12, SC.3,
ET.4, AP.51, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **HUBCĂ GHEORGHE, BD.IULIU MANIU,
NR.51, BL.222B, SC.B, ET.6, AP.69,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DAMIAN CELINA MARIA, ALEEA POARTA
ALBĂ, NR.2-4, BL.109A, SC.2, ET.4, AP.72,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2017/0029561 A1; US 2018/0030197 A1

(54) **COMPOZIȚIE POLIESTER-POLIOLICE PENTRU
POLIURETANI ELASTOMERI, PROCEDEU DE OBȚINERE
A ACESTORA ȘI MATERIALE COMPOZITE PENTRU
COMBUSTIBILI SOLIZI DE RACHETE SUB FORMA CĂRORA
POT FI UTILIZATE**



1 Inventția se referă la o compoziție poliester-poliolică proiectată astfel încât să prezinte
2 proprietăți adecvate pentru utilizarea în componenta poliolică în formulările pentru poliuretani
3 elastomeri, la un procedeu de obținere a respectivei compoziții poliester-poliolică prin
4 reciclarea chimică a deșeurilor de PET, care să asigure formarea, *in situ*, a unor plastifianți
5 poliesterici oligomeri reactivi, cu tendința redusă de migrare și la materiale compozite pentru
6 combustibili de rachete care conțin compoziția poliester-poliolică, conform invenției.
7 Compozițiile poliester-poliolice sunt destinate înlocuirii parțiale sau totale a polioliilor necesari
8 obținerii poliuretanilor elastomeri folosiți ca lianți în compozitele pentru combustibili solizi de
9 rachete, în scopul reducerii costurilor.

10 Pentru motoarele de rachetă se utilizează, în general, combustibili solizi heterogeni
11 (propergoli). Aceștia sunt materiale compozite constituite din trei componente de bază: (I)
12 un polimer organic care poate avea atât rol de liant cât și rol de carburant; (II), un oxidant
13 solid care este sursa de oxigen și (III), un aditiv metalic combustibil, care este sursa primară
14 de energie termică. În plus față de aceste trei ingrediente principale de bază, în formulările
15 pentru combustibili solizi se încorporează și alte componente, cum ar fi plastifianți, modi-
16 ficatori ai vitezei de ardere, agenți de cuplare și stabilizatori sau antioxidanți [**Becksteada**
17 **M.W., Puduppakkama K., Thakreb P., Yangb V., *Modeling of combustion and ignition***
18 ***of solid-propellant ingredients, Energy and Combustion Science, 2007, 33:497-551***].

19 Performanța combustibililor solizi este dată în principal, de încorporarea unei cantități
20 ridicate de componentele solide în liantul polimeric. Astfel, proprietatea de integritate meca-
21 nică a compozitelor este influențată de natura liantului polimeric utilizat [**Cohen N.S.,**
22 **Fleming R.W., *Role of binders in solid propellant combustion, Air force propulsion***
23 ***laboratory, 1972, California, <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/904486.pdf>***]. În studiile
24 de dezvoltare a acestor compozite, s-au utilizat numeroși polimeri ca lianți, cum ar fi: poli-
25 etilena, poliester, poliizobutilena, policlorura de vinil, poliacrilonitril, polisulfura etc. Utilizarea
26 acestor polimeri ca lianți pentru combustibilii solizi nu este favorizată, între altele, de pro-
27 prietăților mecanice scăzute ale compozitelor obținute [**Jain S.R., *Solid propellant binders,***
28 ***Journal of Scientific & Industrial Research, 2002, 61:899-911***]. Tendința actuală în
29 domeniul lianților pentru aceste compozite este dezvoltarea de lianți pe bază de poliuretani
30 obținuți din polibutadienă cu grupări funcționale terminale (HTPB) și de lianți energetici, care
31 au și rol de carburant [**Chaturvedi S., Dave P.N., *Solid propellants: AP/HTPB composite***
32 ***propellants, Arabian Journal of Chemistry, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.033>***]. Beneficiul binderilor poliuretanici este acela că polimerul conține cantități
33 substanțiale de oxigen, ceea ce permite reducerea cantității de oxidanți în compoziția mate-
34 rialului combustibil, pentru obținerea unei energii comparabile [**Ang H.G., Pisharath S.,**
35 ***Polymers as binders and plasticizers -Historical perspective, Energetic Polymers:***
36 ***Binders and Plasticizers for Enhancing Performance, First Edition, 2012, WILEY-VCH***
37 ***Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim***].

38 Având în vedere faptul că fabricarea lianților pe bază de HTPB presupune costuri
39 ridicate, în literatura de specialitate există numeroase studii cu privire la înlocuirea acestora
40 cu polieteri sau poliesteri, pentru scăderea costului de producție, în special pentru aplicații
41 civile, cum sunt rachetele antigrindină. De exemplu au fost studiați lianți poliesterici obținuți
42 din 1,2 și 1,3 propandiol etilenglicol, dietilenglicol și 1,4 butandiol cu acid succinic. [**Nicolis**
43 **Araujo, Jose carlos Pinto, Aldelio Bueno Caldeira, Keila dos Santos Copie Lima,**
44 **Antonio Lima, *Synthesis and Characterization of Binders for Propellants,***
45 ***Macromolecular Symposia, 2019, DOI 10.1002/masy.201800062***].

Plastifianții sunt compuși lichizi cu puncte de fierbere ridicate, de obicei esterii organici, care se adaugă în compozițiile lianților pentru modificarea proprietăților acestora.	1
Adiția de plastifianți îmbunătățește flexibilitatea, care sporește caracteristicile la temperaturi joase ale lianților. Folosirea unui plastifiant ajută la procesare și la încorporarea solidelor în formulări conducând la o performanță ridicată. Plastifianții pot fi reactivi sau nereactivi.	3
Plastifianții nereactivi nu formează legături chimice cu polimerul, având astfel dezavantajul că migrează din sistem în timpul stocării. Plastifianții reactivi reacționează cu polimerii, astfel că nu migrează din sistem [Ang HG, Pisharath S, Polymers as binders and plasticizers - Historical perspective, Energetic Polymers: Binders and Plasticizers for Enhancing Performance, First Edition, 2012, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim].	5
Pe de altă parte Polietilentereftalatul (PET), care este utilizat în cantități enorme, în principal pentru ambalarea băuturilor carbogazoase, cauzând probleme grave de mediu, este un poliester, cu o structură chimică adecvată pentru reciclarea chimică, tehnica de reciclare cea mai concordantă cu principiile dezvoltării durabile. Grupele sale funcționale esterice pot fi scindate de diverși compuși, conducând la formarea de oligomeri cu structură 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. 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].	7
Glicoliza și alcooliza sunt unele dintre cele mai atractive procedee de reciclare a PET, constând în degradarea chimică a polimerului cu di(poli)oli sau alcoolii monohidroxicilici, în prezența catalizatorilor de transesterificare, prin ruperea legăturilor esterice și formarea de oligomeri cu grupări terminale hidroxil sau unități structurale terminale alchil. Glicoliza poate fi urmată de reacții de (trans)esterificare cu acizi dicarboxilici. Aceste reacții permit prepararea oligoester polioliilor precursori pentru poliuretani [M. R. Patel, J. V. Patel, V. K. Sinha, Polymer Degrad. Stab., 2005, 90 (1), 111-115] dar și, în cazul alcoolizei, a unor plastifianți oligomerici cu tendința redusă de migrare [Kilinç, S.; İyim, T. B, Emik, S.; Özgümüş, S. Polimer -Plastics Technology and Engineering. 2005, 44 (8-9)].	9
Brevetul US 6066214 descrie o compoziție pentru combustibili solizi de rachete incluzând un oxidant, un carburant, un liant și un plastifiant energetic. Invenția vizează în special propergoli compoziți care conțin combustibil metallic și cantități relative mari de perclorat de amoniu și nitrat de amoniu oxidanți și consta în înlocuirea unei cantități semnificative din compușii de amoniu cu trioxid de bismuth, ceea ce permite creșterea masei de umplură solidă fără modificarea fracției de volum a liantului. Un liant preferat este specificat și anume un polieter-poliol derivat din tetrahidrofuran și polietilenglicol cu masa moleculară 1000...9000, produs comercial, în combinație cu un izocianat alifatic sau amestecuri de mai mulți izocianați, și un plastifiant energetic care poate fi trietilenglicol dinitrat.	11
Dezavantajul față de prezenta invenție constă în faptul că polioliul specificat este obținut din materii prime virgine, derivate din petrol, iar compoziția necesită adaos de plastifianți, pentru compensarea acestui dezavantaj, fiind propusă utilizarea de plastifianți energetici.	13
Brevetul US 10155837 B2 , prezintă o compoziție poliestică obținută din deșeurile de PET, un glycol, care poate fi dietilenglicol, ulei de ricin acid ricinoleic sau amestecuri ale acestora și un acid dicarboxilic alifatic sau aromatic, care are un indice de hidroxil între 20-150 mg KOH/g și o funcționalitate între 2,5-3,5 și este obținut prin glicoliza PET în prezența dioliilor, (trans)esterificarea produșilor de reacție cu ulei de ricin și/sau acizi grași	15

RO 135069 B1

1 și acizi dicarboxilici alifatici sau aromatici, la temperaturi de până la 220°C și în prezență de
catalizatori tradiționali de esterificare/transesterificare. Poliester-polioli sunt adecvați pentru
3 obținerea de material poliuretanice, inclusiv spume flexibile și elastomeri.

Dezavantajul față de prezenta invenție este acela că respectiva compoziție nu conține
5 în mod implicit și un plastifiant, în formulările pentru obținerea de materiale poliuretanică fiind
specificată adăugarea de plastifianți.

7 Brevetul **US 5068395** se referă la un procedeu de preparare a unor plastifianți
poliesterici prin destrucția chimică a deșeurilor de PET în prezența unor esteri ai anhidridei
9 trimetilice cu un polioli cu masa moleculară 60...650 și un alcool linear cu 8...10 atomi de
carbon. Copolimerul rezultat, cu conținut de grupări hidroxilice terminale, este apoi reacționat
11 cu un acid gras cu 12...18 atomi de carbon.

Procedeul descris este destul de complicat (implică utilizarea unui număr mare de
13 materii prime și etape de sinteză) și costisitor iar produsul rezultat poate fi utilizat numai ca
plastifiant nu și ca polioli reactiv în formarea de materiale poliuretanică.

15 Brevetul românesc **RO 128212 B1**, prezintă plastifianți oligoesterici pentru PVC și un
procedeu flexibil de obținere a acestora din deșeuri de PET. Plastifianții sunt produși de
17 alcooliza a PET cu alcooli alifatici liniari sau ramificați cu 8...10 atomi de carbon, esterificați
cu acizi di(poli)carboxilici alifatici sau aromatici. Datorită masei moleculare mari, plastifianții
19 prezintă tendință redusă de migrare. Producții prezentați de respectivul brevet nu pot fi
utilizați drept componenta poliolică în formulări pentru materiale poliuretanică.

21 De asemenea, în literatura de specialitate, se regăsesc documentele:
US 2017/0029561 A1 în care se prezintă obținerea unui poliester-polioli prin încălzirea unui
23 poliester termoplastice în prezența unui glicol, poliesterul termoplastice fiind ales dintre poli-
etilentereftalat nou sau deșeuri sau amestec din acestea, și **US 2018/0030197 A1** în care
25 se prezintă obținerea unei compoziții poliesterice din deșeuri de PET prin glicoliză în
prezența diolilor și transesterificarea produșilor de reacție cu ulei de ricin și/sau acizi grași
27 și dicarboxilici alifatici sau aromatici, compoziția fiind folosită pentru obținerea materialelor
poliuretanică.

29 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor compoziții
poliester-poliolice care să prezinte caracteristici fizico-chimice adecvate utilizării în formulări
31 pentru obținerea de poliuretani elastomeri sau în formulări de obținere a unor materiale
compozite pentru combustibili de rachete.

33 Compoziția poliester-poliolică conform invenției, este constituită din: 50...60% molar,
față de total componenta acidă, unități structurale de acid tereftalic, 40...60% molar, din total
35 componenta acidă, unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturați liniari,
29...36% molar, față de total componenta poliolică, unități structurale de etilenglicol, 50...70%
37 molar, față de total componenta poliolică, unități structurale provenind din polioxialchilendioli
liniari, până la 12% față de total componenta alcoolică unități structurale de polioxialchilen-
39 polioli ramificați și până la 18% față de total componenta alcoolică unități structurale de
alcooli monohidroxilici alifatici cu 8...10 atomi de carbon, liniari sau ramificați, compoziția
41 prezentând mase moleculare medii de 1500...3000 g/mol, funcționalitate de 1,75...2,2, indici
de hidroxil de 25...60 mg KOH/g, indici de aciditate < 1,5 mg KOH/g, vâscozități dinamice la
43 25°C de 10000...25000 cP.

Într-o formă preferată, compoziția are unitățile structurale provenind din acizi dicar-
45 boxilici alifatici liniari care pot fi, de preferință, unități de acid adipic și unități de acid sebacic,
în procente molare 75...100/0...25, unitățile structurale provenind din polioxialchilendioli liniari
47 pot fi, de preferință, unități de polietilenglicol 600, unitățile structurale provenind din polioxi-
alchilenpolioli ramificați pot fi, de preferință, unități de di-trimetilolpropan și unitățile structu-
49 rale provenind din alcooli monohidroxilici alifatici pot fi, de preferință, unități de 2-etilhexanol.

RO 135069 B1

Procedeu de obținere a compoziției poliester-poliolice conform invenției, are următoarele etape:	1
- solvoliza deșeurilor de PET în polietilenglicol 600, di-trimetilopropan și 2-etilhexanol în rapoarte molare de 60...100/0...14/0...40, în prezență de catalizatori de trans(esterificare), aleși dintre octanoat stanos, tetraizopropoxid de titan, clorură de zinc și butii metilimidazoliu, sau amestecuri ale acestora, în procent molar de 0,5...6% față de PET, sub agitare, la o temperatură maximă de 185 °C, timp de 3...5 h,	3 5 7
- esterificarea produșilor de reacție, la care pot fi adăugate cantități suplimentare de alcooli și/sau polioxialchilendioli, cu acid adipic și/sau acid sebacic, în raport molar de 0,75...1/1 față de PET, în prezența catalizatorilor prezenți în masa de reacție, la o temperatură maximă de 200...205°C, timp de 5...6 h, cu formare <i>in situ</i> a unor plastifianți poliesterici oligomeri reactivi.	9 11
Utilizarea compoziției poliester-poliolice conform invenției pentru obținerea unor materiale compozite pentru combustibili solizi de rachete.	13
Într-o formă preferată, în utilizarea compoziției conform invenției, materialul compozit obținut prin utilizarea compoziției definită în revendicarea 1, este constituit din: 20% gravimetric un liant poliuretanic alcătuit din 31...40% gravimetric o compoziție poliester-poliolică conform invenției, 31...40% gravimetric un polioli comercial, derivat din ulei vegetal, cu I _{OH} de 180 mg KOH/g, 19...22%, sau în raport molar izocianat/hidroxil 1/1...1,1, un poliizocianat aromatic și până la 19% trietilenglicol dinitrat plastifiant energetic, și 80% gravimetric umplutură, formată din 90% gravimetric oxidant ales dintre azotat de amoniu stabilizat cu azotat de potasiu, perclorat de amoniu, azotat de guanidină, azotat de potasiu, perclorat de potasiu sau amestecuri ale acestora și 10% gravimetric carburant ales dintre pulbere de aluminiu sau aliaj de aluminiu - magneziu sub formă de pulbere fină.	15 17 19 21 23
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje: realizarea unor compoziții poliester-poliolice pentru propergoli compoziți printr-un proces prietenos mediului, datorită utilizării ca materii prime a unor deșeuri polimerice și reducerii, astfel, a consumului de materii prime derivând din prelucrarea petrolului precum și reducerii consumurilor energetice prin obținerea simultană a doi produși care intră în compoziția formulărilor pentru propergoli compoziți; realizarea unor compoziții poliester-poliolice care pot fi utilizate ca atare în proporție de până la 50% din componenta poliolică în formulările pentru obținerea de poliuretani elastomeri, respectiv 12...16% pentru în formulările obținerea unor propergoli solizi printr-un procedeu facil, prin turnare și presare umedă, fără a necesita utilizarea solvenților pentru amestecare cu materialele de umplutură;	25 27 29 31 33
Un obiectiv al invenției este obținerea unor compoziții poliester-poliolice care să prezinte caracteristici fizico-chimice adecvate utilizării în formulările pentru obținerea de poliuretani elastomeri, respectiv în formulările de obținere a materialelor compozite pentru combustibili de rachete și să conțină, în mod implicit, plastifianți oligomerici, cu tendința redusă de migrare. Un alt obiectiv al invenției este stabilirea unui procedeu de obținere a compozițiilor poliester-poliolice care să utilizeze ca materii prime deșeuri de PET și să conducă la obținerea <i>in situ</i> , pe lângă specii cu grupări terminale hidroxil, capabile să reacționeze cu izocianatul la formarea poliuretanilor elastomeri, a unor plastifianți oligomerici reactivi, care să fie cel puțin parțial legați chimic de produșii prezenți în masa de reacție, astfel încât să prezinte tendință redusă de migrare, rezultând astfel produși care pot funcționa atât ca polioli cât și ca plastifianți în formulările pentru obținerea poliuretanilor elastomeri, respectiv în formulările de obținere a materialelor compozite pentru combustibili de rachete. Un al treilea obiectiv al invenției este obținerea unor propergoli compoziți care să conțină în formulare respectivie compozite poliester-poliolice.	35 37 39 41 43 45 47

RO 135069 B1

1 Într-un prim aspect, invenția se referă la compoziții poliester-poliolice care prezintă
2 mase moleculare medii cuprinse între 1500...3000 g/mol, funcționalitate cuprinsă între
3 1,75...2,2, indici de hidroxil cuprinși între 25...60 mg KOH/g, indici de aciditate < 1,5 mg
4 KOH/g, vâscozități dinamice la 25°C cuprinse între 10000...25000 cP, pot fi utilizate ca atare
5 în proporție de până la 50% din componenta poliolică în formulările pentru obținerea de
6 poliuretani elastomeri și 12...16% în compoziția unor propergoli solizi și sunt constituite din:
7 50...60% molar, față de total componenta acidă, unități structurale de acid tereftalic, 40...60%
8 molar, din total componenta acidă, unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici
9 saturați liniari, 29...36% molar, față de total componenta poliolică, unități structurale de
10 etilenglicol, 50...70% molar, față de total componenta poliolică, unități structurale provenind
11 din polioxialchilendioli liniari, până la 12% față de total componenta alcoolică unități structu-
12 rale de polioxialchilenpolioli ramificați și până la 18% față de total componenta alcoolică
13 unități structurale de alcooli monohidroxilici alifatici cu 8...10 atomi de carbon, liniari sau
14 ramificați; Într-un aspect preferat unitățile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici
15 liniari, pot fi, de preferință, unități de acid adipic și unități de acid sebacic, în procente molare
16 75...100/0...21, unitățile structurale provenind din polioxialchilendioli liniari pot fi, de pre-
17 ferință, unități de polietilenglicol 600, unitățile structurale provenind din polioxialchilenpolioli
18 ramificați pot fi, de preferință, unități de di-trimetilolpropan și unitățile structurale provenind
19 din alcooli monohidroxilici alifatici pot fi, de preferință, unități de 2-etilhexanol.

20 Compozițiile poliester-poliolice rezolvă problemele menționate prin aceea că prezintă
21 anumite mase moleculare, vâscozități, indici de hidroxil și structuri chimice compuse, în
22 anumite proporții, din segmente cu caracter polar, constând în nuclee aromatice și unități
23 structurale oxialchilenice, grupări funcționale cu caracter polar, constând în grupări func-
24 ționale esterice și hidroxil și segmente cu caracter nepolar constând în catene ale unităților
25 structurale de dioli, catene alchil lungi și acizii carboxilici alifatici. S-a avut în vedere faptul
26 că prezența segmentelor cu caracter nepolar îmbunătățește flexibilitatea, îmbunătățind
27 caracteristicile la temperaturi joase ale poliuretanilor elastomeri, respectiv ale propergolilor,
28 iar ce prezenta segmentelor și grupărilor funcționale polare ajută la procesare și la încorpo-
29 rarea solidelor în formulări, conducând la o performanță ridicată. Într-un al doilea aspect
30 invenția se referă la un procedeu de obținere a compozițiilor poliester-poliolice, care este un
31 procedeu de solvoliză-esterificare-transesterificare în topitură a deșeurilor de PET, constând
32 în următoarele etape succesive: (1) solvoliza PET cu un polioxialchilendiol liniar, un polioxi-
33 alchilenpoliol ramificat și un alcool monohidroxilic liniar sau ramificat, în raport molar față de
34 PET alcool/di(poli)ol/PET de 0,75...1/1,5...-2,3/1, în prezență de catalizatori organici sau
35 organometalici în raport molar de 0,5...6% față de PET, sub agitare, atmosferă inertă (N₂)
36 și reflux total, la temperatura maximă 185°C, timp de de 3,5...5 h; (2) esterificarea produșilor
37 de reacție cu acizi dicarboxilici alifatici liniari, în raport molar de 0,75...1/1 față de PET, în
38 prezența catalizatorilor organici sau organometalici prezenți în masa de reacție, sub agitare
39 și atmosferă de azot, la temperatura maximă de 200...205°C, timp de 5...6 h;

40 Într-un aspect preferat polioxialchilendiolul liniar poate fi, de preferință, polietilenglicol
41 600, polialchilenpoliolul ramificat poate fi, de preferință di-trimetilolpropan și alcoolul
42 monohidroxilic poate fi, de preferință, 2-etilhexanol, în procente molare de
43 60...75/0...14/25...40, acizii dicarboxilici alifatici saturați pot fi, de preferință, acid adipic și
44 acid sebacic, în procente molare de 75...100/0...25, iar catalizatorii de (trans)esterificare pot
45 fi, de preferință, octoat stanos tetraisopropoxid de titan, clorura de zinc și butil metil imida-
zoliu, sau amestecuri ale acestora;

RO 135069 B1

Procedeul de obținere a compozițiilor poliester-poliolice conform invenției, rezolvă problemele menționate prin aceea că permite obținerea simultană, *in situ*, din deșeuri de PET, a unor poliester polioli adecvați pentru obținerea de poliuretani elastomeri și a unor plastifianți oligomeri reactivi, cel puțin parțial legați chimic de produșii prezenți în masa de reacție, ceea ce conferă rezistență ridicată la migrare, este un procedeu flexibil și care conduce la reducerea costurilor prin reciclarea chimică a unui deșeu polimeric, reducerea consumurilor energetice și obținerea unui produs care poate înlocui două componente în formulările pentru propergoli compoziți.

Într-un al treilea aspect invenția se referă la materiale compozite pentru combustibili solizi de rachete, compuse din: 20% gravimetric un liant poliuretanic alcătuit din: 31...40% gravimetric o compoziție poliester-poliolică conform invenției, 31...40% gravimetric un polioli comercial, derivat din ulei de ricin, cu I_{OH} aproximativ 180 mg KOH/g, 19...22% gravimetric sau în raport molar izocianat/hidroxil 1/1...1,1, un poliizocianat aromatic și 0...19% trietilenglicol dinitrat plastifiant energetic și 80% gravimetric umplutura, formată din 90% gravimetric oxidant: azotat de amoniu stabilizat cu azotat de potasiu, perclorat de amoniu, azotat de guanidină, azotat de potasiu, perclorat de potasiu sau amestecuri ale acestora și 10% gravimetric carburant: pulbere de aluminiu sau aliaj de aluminiu-magneziu sub formă de pulbere fină.

Materialele compozite pentru combustibili solizi de rachete conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că încorporează un produs care poate înlocui două componente în formulările pentru propergoli compoziți și permite încorporarea suplimentară a unor plastifianți energetici, dacă este necesar.

În continuare sunt prezentate 12 exemple de realizare a invenției.

Pentru caracterizarea fizico-chimică a probelor de poliester polioli și materiale compozite au fost utilizate următoarele 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;
- vâscozitatea dinamică s-a determinat conform ASTM-D4878-03;
- masa moleculară medie a poliester-eter poliolilor a fost calculată după metoda grupelor terminale;
- spectroscopie 1H -RMN pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz, utilizându-se CDC13 ca solvent, respectiv TMS standard intern;
- stabilitatea termică a materialelor compozite a fost evaluată utilizând un echipament Q500 TA la o viteză de încălzire de 10°C/min, de la 30 la 600°C sub atmosferă de azot;
- analiza mecanică în regim dinamic probelor a fost realizată pe un echipament TRITEC 2000 (Triton Technology Ltd), la frecvența 1 Hz, utilizând modul de deformare "single cantilever bending" în domeniul de temperatura -80...+180°C la viteza de încălzire 5°C/min.;
- încercările mecanice au fost realizate cu mașina universală de încercări mecanice INSTRON 3382 (compresie- ISO 3386-1).
- proprietățile explozive s-au determinat prin cronometrarea timpului necesar combustiei unor încărcături de propergol cu diametrul de 20 mm și lungimea de 10 mm, în condiții normale de presiune și temperatură.

Prepararea compozițiilor poliester-poliolice

Exemplul 1 (cod poliester-polioli RC2). S-au încărcat: 1 mol deșeuri de PET, 1,5 moli polietilenglicol 600 (PEG₆₀₀) și tetraisopropoxid de titan (TIPT) (0,5% față de PET) catalizator.

RO 135069 B1

1 S-a condus glicoliza sub atmosferă de azot, agitare și cu refrigerentul ascendent încălzit,
2 timp de 5 h la 190°C. În a doua etapă s-au adăugat 0,75 moli de 2-etilhexanol (2-EH) și
3 0,75 moli acid adipic (AA) și sub agitare, atmosferă inertă și cu refrigerentul ascendent
4 încălzit la 105°C s-a menținut masa de reacție timp de 3,5 h la 185-190°C. A rezultat un
5 poliester-poliol fluid, omogen, de culoare deschisă, ușor opalescent, cu incluziuni mai
6 vâscoase, cu un I_{OH} proiectat de 83 mg KOH/g. I_{OH} determinat: 32 mg KOH/g, Indicele de
7 aciditate, $I_A = 0,86$ mg KOH/g.

8 **Exemplul 2** (cod poliester-poliol RC4). S-au încărcat: 1 mol deșeuri de PET, 1,5 moli
9 PEG₆₀₀, 0,5 moli 2-EH și Octoat stanol (Oct Snll) (1% g/PET) catalizator, sub atmosferă de
10 azot, agitare și reflux total s-au menținut timp de 3 h la 185-190°C. În a doua etapă s-a
11 adăugat încă 0,5 moli 2-EH și 1 mol AA și sub agitare, atmosfera inertă și cu refrigerentul
12 ascendent încălzit la 105°C s-a menținut masa de reacție timp de 6 h la 185-190°C. S-a
13 obținut un produs fluid, comparativ cu RC3 la culoare, mai puțin opalescent, I_{OH} proiectat
14 = 63 mg KOH/g., I_{OH} determinat: 23 mg KOH/g., $I_A = 0,83$ mg KOH/g.

15 **Exemplul 3** (cod poliester-poliol RC9). S-au încărcat: 1 mol deșeuri de PET, 1,8 moli
16 PEG₆₀₀, 0,5 moli 2-EH și Oct. Snll (0,5% g/PET) catalizator. Sub agitare, atmosferă inertă și
17 cu reflux total, s-au menținut timp de 4,5 h la 185-190°C în etapa a doua s-au adăugat încă
18 0,5 moli 2-EH, 1 mol AA și TIPT (0,5% g/PET) catalizator și, sub atmosferă de azot, agitare
19 și cu refrigerentul ascendent încălzit la 105°C s-au menținut timp de 6 h la 190°C. A rezultat
20 un produs relativ fluid, relativ deschis la culoare, opalescent. I_{OH} proiectat: 86 mg KOH/g. I_{OH}
21 determinat: 22 mg KOH/g., $I_A = 0,78$ mg KOH/g. Vâscozitatea dinamică la 25°C: 13054 cP.

22 **Exemplul 4** (cod poliester-poliol RC10) S-au încărcat: 1 mol deșeuri de PET, 1,8 moli
23 PEG₆₀₀ și Oct. Snll (0,5% g/PET). Sub agitare, atmosfera inertă și cu reflux total, s-au
24 menținut timp de 3 h la 190°C. În etapa a doua s-au adăugat încă 0,3 moli PEG₆₀₀, 0,25 moli
25 de acid succinic (AS), 0,75 mol AA și TIPT (0,5% g/PET) și sub atmosferă de azot, agitare
26 și cu refrigerentul ascendent încălzit la 105°C s-au menținut timp de 4 h la 190-200°C. S-a
27 obținut un produs vâscos, relativ deschis la culoare. I_{OH} proiectat = 78 mg KOH/g., I_{OH}
28 determinat: 41 mg KOH/g., $I_A = 1,02$ mg KOH/g.

29 **Exemplul 5** (cod poliester-poliol RC11) (etalon) 1 mol deșeuri de PET, 1,8 moli
30 PEG₆₀₀ și Oct Snll (0,5% g/PET) au fost încărcate într-un balon cu patru găuri și, sub
31 atmosferă de azot, agitare și reflux total au fost supuse reacției de glicoliză, timp de 3 h la
32 185-190°C. Amestecul de reacție s-a răcit la temperatura sub 100°C și s-au adăugat 0,75
33 mol AA și TIPT (0,5% g/PET). S-a reluat încălzirea cu refrigerentul ascendent încălzit la
34 105°C și temperatura maximă de 200°C, timp de 6 h. A rezultat un produs relativ vâscos,
35 închis la culoare. I_{OH} proiectat = 87 mg KOH/g., I_{OH} determinat: 34 mg KOH/g., $I_A = 1,47$ mg
36 KOH/g. Vâscozitatea dinamică la 25°C: 12983cP.

37 **Exemplul 6** (cod poliester-poliol RC13). S-au încărcat: 1 mol deșeuri de PET,
38 1,8 moli PEG₆₀₀, 0,31 moli di-TMP și clorura de butil metil imidazoliu [Bmim]ZnCl₃ (3% g/PET)
39 catalizator. Sub atmosferă de azot, agitare și reflux total amestecul de reacție a fost menținut
40 timp de 5 h la 185-190°C. În etapa a două s-au adăugat încă 0,2 moli PEG₆₀₀, 1 mol de AA
41 și TIPT (0,5% g/PET). Reacția a fost menținută, sub agitare, atmosferă inertă și cu
42 refrigerentul ascendent încălzit la 105°C timp de 6 h la 195-200°C. A rezultat un produs
43 vâscos, brun, transparent. I_{OH} proiectat = 52,55 mg KOH/g., I_{OH} determinat: 58 mg KOH/g,
44 $I_A = 1,08$ mg KOH/g, Vâscozitatea dinamică la 25°C: 22000 cP.

45 Din spectrele RMN rezultă ca probele conțin 2-EH liber: 1-4% molar, gradul de
46 oligomerizare variază între 1,5-2,5, iar raportul între total glicoli și total acizi este de aproxi-
47 mativ 90% din cel introdus, cu excepția probelor RC2 și RC13 unde este de aproximativ 70%
48 (datorită distilării unei părți a glicolilor din mediul de reacție, în funcție de modul în care au
49 fost conduse reacțiile).

RO 135069 B1

Din analizele de stabilitate termică a polioliilor a rezultat ca aceștia pierd în greutate în 2 trepte, temperatura la viteză maximă de descompunere fiind de aproximativ 410-419°C. 1

Prepararea materialelor compozite (propergoli) pentru combustibili de rachete 3

Exemplele 7-12 Materiale utilizate în procesul de realizare a propergolului compozit:

Oxidant: Azotat de amoniu stabilizat cu azotat de potasiu (10%) PSAN 10 (Phase stabilised ammonium nitrate) produs comercial: 70%; Carburant: - Aluminiu Dark: Aluminiu pulbere-solzi stabilizat cu cărbune, Dimensiunea particulelor $\leq 7 \mu\text{m}$, Purație minimum 98-10%; Liant - 20%, conținând: Poliester-poliol conform invenției: 50% din amestecul de polioli; Poliol comercial Sethatane D 1160 ușor ramificat pe bază de ulei de castor: 50% din amestecul de polioli; Plastifiant trietilen glicol dinitrat (TEGDN) - sintetizat în laborator: 30% din amestecul de polioli; metilen difenil diizocianat (MDI) - în raport molar grupe izocianat/hidroxil 1:1 sau 1:1,1. 5
7
9
11

Modul de lucru: Se prepara liantul, format din amestecul de polioli, peste care se adaugă plastifiantul energetic și, ulterior, izocianatul; în paralel se realizează amestecul mecanic de oxidant și combustibil; cele două componente obținute se omogenizează într-un vas în vederea obținerii unei structuri omogene a materialului compozit; după omogenizare completă, pentru obținerea batonului de material compozit, amestecul rezultat este presat într-o seringă; probele sunt încălzite într-o etuvă la o temperatură de 50°C, timp de 48-72 h, în funcție de liantul utilizat. 13
15
17
19

Cele șase variante de propergoli realizate sunt prezentate în tabelul 1.

Caracterizarea materialelor compozite a evidențiat următoarele proprietăți ale acestora: 21

- temperatura de tranziție sticloasă în jurul valorii de - 10°C; 23
- rezistențe la compresiune cuprinse între 5 și 10 Mpa; 25
- viteze de combustie cuprinse între 0,3 și 0,4 mm/s.

Variante de propergoli și compoziția acestora 27

Tabelul 1

Cod compozit/cod polioli	Compoziție (g)					
	Poliol exp. conform invenției	Sethatane	TEGDN	MDI	PSAN 10	Al
PC-LR/C2	3,1378	3,1378	-	1,509	28,8	3,2
PC-LR/C4	3,1680	3,1680	-	1,456	28,8	3,2
PC-LR/C10	2,3320	2,3320	-	1,334	21,6	2,4
PC-LR/C11	2,3486	2,3486	1,4092	1,303	21,6	2,4
PCE-LR/C10	2,3813	2,3813	-	1,237	21,6	2,4
RCE-LR/C11	2,3959	2,3959	1,4376	1,208	21,6	2,4

Revendicări

1. Compoziție poliester-poliolică **caracterizată prin aceea că** este constituită din: 50...60% molar, față de total componenta acidă, unități structurale de acid tereftalic, 40...60% molar, din total componenta acidă, unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturați liniari, 29...36% molar, față de total componenta poliolică, unități structurale de etilenglicol, 50...70% molar, față de total componenta poliolică, unități structurale provenind din polioxialchilendioli liniari, până la 12% față de total componenta alcoolică unități structurale de polioxialchilenpolioli ramificați și până la 18% față de total componenta alcoolică unități structurale de alcooli monohidroxicilici alifatici cu 8...10 atomi de carbon, liniari sau ramificați, compoziția prezentând mase moleculare medii de 1500...3000 g/mol, funcționalitate de 1,75...2,2, indici de hidroxil de 25...60 mg KOH/g, indici de aciditate < 1,5 mg KOH/g, vâscozități dinamice la 25°C de 10000...25000 cP.

2. Compoziție poliester-poliolică conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, unitățile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici liniari pot fi, de preferință, unități de acid adipic și unități de acid sebacic, în procente molare 75...100/0...25, unitățile structurale provenind din polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferință, unități de polietilenglicol 600, unitățile structurale provenind din polioxialchilenpolioli ramificați pot fi, de preferință, unități de di-trimetilolpropan și unitățile structurale provenind din alcooli monohidroxicilici alifatici pot fi, de preferință, unități de 2-etilhexanol.

3. Procedeu de obținere a compoziției poliester-poliolice definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape:

- solvoliza deșeurilor de PET în polietilenglicol 600, di-trimetilolpropan și 2-etilhexanol în rapoarte molare de 60...100/0...14/0...40, în prezență de catalizatori de trans(esterificare), aleși dintre octanoat stanos, tetraizopropoxid de titan, clorură de zinc și butii metilimidazoliu, sau amestecuri ale acestora, în procent molar de 0,5...6% față de PET, sub agitare, la o temperatură maximă de 185°C, timp de 3...5 h;

- esterificarea produșilor de reacție, la care pot fi adăugate cantități suplimentare de alcooli și/sau polioxialchilendioli, cu acid adipic și/sau acid sebacic, în raport molar de 0,75...1/1 față de PET, în prezența catalizatorilor prezenți în masa de reacție, la o temperatură maximă de 200...205°C, timp de 5...6 h, cu formare *in situ* a unor plastifianți poliesterici oligomeri reactivi.

4. Utilizarea unei compoziții poliester-poliolice definite în revendicarea 1 pentru obținerea unor materiale compozite pentru combustibili solizi de rachete.

5. Utilizare conform revendicării 4, **caracterizată prin aceea că**, materialul compozit obținut prin utilizarea compoziției definite în revendicarea 1, este constituit din: 20% gravimetric un liant poliuretanic alcătuit din 31...40% gravimetric o compoziție poliester-poliolică conform invenției, 31...40% gravimetric un polioli comercial, derivat din ulei vegetal, cu I_{OH} de 180 mg KOH/g, 19...22%, sau în raport molar izocianat/hidroxil 1/1...1,1, un poliizocianat aromatic și până la 19% trietilenglicol dinitrat plastifiant energetic, și 80% gravimetric umplutură, formată din 90% gravimetric oxidant ales dintre azotat de amoniu stabilizat cu azotat de potasiu, perclorat de amoniu, azotat de guanidină, azotat de potasiu, perclorat de potasiu sau amestecuri ale acestora și 10% gravimetric carburant ales dintre pulbere de aluminiu sau aliaj de aluminiu - magneziu sub formă de pulbere fină.

