



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00409**

(22) Data de depozit: **13/07/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. **1/2024**

(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;**
• **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;**
• **BLAJAN OLIMPIU, STR.TEILOR NR.11,
MEDIAS, SB, RO;**
• **CRUCEAN AUGUSTIN CONSTANTIN,
STR.CUZA VODĂ NR.4, MEDIAS, SB, RO;**
• **TEODORESCU FLORINA,
CALEA ȘERBAN VODĂ, NR.286, BL.3A,
SC.A, AP.16, ET.3, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ȚINCU ROBERT ANDREI,
STR.VISTIERNICUL STAVRINOS,
NR.28BL.153, SC.2, ET.3, AP.71,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SLABU ANDREI-IULIAN,
STR.LT.MAJ.LIVIU DRAGOMIRESCU NR.1,
BL.C3B, ET.5, AP.21, TÂRGOVIȘTE, DB,
RO**

(54) **COMPOZIȚIE DE POLIOLI OLIGOMERI CU STRUCTURĂ
POLIESTER-AMIDICĂ DIN DEȘEURI DE PET ȘI MONOMERI
PROVENIND DIN RESURSE REGENERABILE ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții de polioli oligomeri cu structură poliester-amidică, cu utilizare în formulări de spume poliuretane. Procedeu, conform invenției, constă în etapele:

(1) transesterificare degradativă-aminoliză a unui deșeu de polietilentereftalat (PET) provenit din butelii post-consum tăiate cu granulație 5/5 mm, în prezența unui amestec de dietilenglicol sau 2-metil-1,3-propandiol, monoetanolamină sau dietanolamină, di-trimetilolpropan și ulei vegetal, în raport de 1:1, 8...2:0,38:0,5...1:0,05 și a unui catalizator organic, preferabil un amestec echimolar de 1,8-Diazabicyclo [5, 4, 0] unde c-7-enă (DBU) și 1, 5, 7-Triazabicyclo [4, 4, 0] dec-5-enă (TBD) în raport molar față de PET de 1:0,0038, la temperatura de maximă de 180°C, timp de 2...3 h și

(2) esterificare produșilor rezultați cu acid adipic (AA), în raport molar PET : AA de 1:1...1,2, la temperatura maximă de 205°C și presiune atmosferică, timp de 2...4 h, cu distilarea apei de reacție, rezultând o compoziție omogenă ca un amestec complex de oligoesteri-amide mixte, având un indice de aciditate de 0,83...3,85 mgKOH/g, un indice de hidroxil de 418...443 mg KOH/g și o viscozitate dinamică la 50°C de 1100 cP și la 25°C de 31500 cP.

Revendicări: 3
Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00409
Data depozit	13-07-2022

28

COMPOZIȚIE DE POLIOLI OLIGOMERI CU STRUCTURA POLIESTER-AMIDICĂ DIN DEȘURI DE PET ȘI MONOMERI PROVENIND DIN RESURSE REGENERABILE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA

Documentul este în proprietatea Oficiului de Stat pentru Invenții și Mărci

Invenția se referă la o compoziție de polioli oligomeri cu structură poliester-amidică provenind din deseuri de polietilentereftalat (PET) și monomeri provenind din resurse regenerabile și la un procedeu de obținere a acesteia, destinată obținerii de spume poliuretanică rigide cu proprietăți termoizolante, de preferință aplicabile prin stropire, utilizabile pentru o gamă largă de aplicații în izolații pentru construcții (izolații termice pe acoperisuri, poduri, fațade, fundații, subsoluri, podele, pereți interior, uși, ferestre, pe suprafețe înclinate, aspre sau inegale), instalații (izolații instalații industriale și conducte), industria de automobile, industria navală, transporturi (izolații termice, izolații încăperi frigorifice), electrotehnica, electronica, bunuri de larg consum, aparate industriale și casnice (încalzitoare de apă, refrigeratoare, congelatoare, contoare care funcționează la temperatura scăzută), etc, oferind în același timp o modalitate potențială de valorificare a unor deseuri de PET și a unor produse provenind din biomasa sau care pot fi obținute din resurse regenerabile prin procedee biochimice și/sau chimice, pe măsura ce respectivele produse vor deveni disponibile în cantități industriale și la prețuri competitive.

Stadiul tehnicii

Spumele poliuretanică rigide rămân unele dintre cele mai eficiente materiale termoizolante de înaltă performanță și cu durată lungă de întreținere, prezentând o combinație remarcabilă a proprietăților fizice și mecanice [Abdel Azim A., Atta A. M., El-Ghazawry R. A. Cell. Polym. **25** (1), 2006, p. 35].

Epuizarea materilor prime fosile și problemele ecologice asociate cu emisiile de CO₂ au impus o schimbare de paradigmă de la economia eficientă la economia circulară, bazată pe concepte ca eficiența energetică, utilizarea resurselor regenerabile, evitarea producerii deșeurilor și reciclarea acestora [Cullen J. M., Journal of Industrial Ecology **21** (3), 2017, p. 483]

Obținerea din biomasa a numeroși compuși chimici a constituit subiectul unor cercetări intensive, începând cu polioli derivati din carbohidrați, unii acizi dicarboxilici alifatici, hidroxi-acizi alifatici, acizi hidroxibenzoici, di și sau polyamine, etc [in Biocatalysis in Polymer Chemistry. Loos K. (Edt.), **2011** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim., Harmsen P; Hackman; Chapt.1. Gandini A., Monomers and Macromonomers from Renewable Resources p. 1, 23]. În plus, dioli, polioli, etanolamine, în mod tradițional sintetizate din produși derivati din petrol, au fost intensiver studiate, dezvoltându-se tehnologii pentru producerea acestora [Green building blocks for biobased, plastics, Biobased processes and market development **16**, 2013]. Există de asemenea compuși care în acest moment nu pot fi obținuți în totalitate din materiale regenerabile, fără a folosi și metode chimice de prelucrare, dar pentru care este de așteptat ca noi abordări în cercetare să conducă la apariția unor noi tehnologii care să permită sinteza acestora din materiale regenerabile [25]. În consecință, în ultimele decenii a existat o explozie a interesului pentru utilizarea monomerilor regenerabili în sinteza polimerilor [DONATE P. M, Chem. Biol. Technol. Agric. **1**, 2014, p. 4; Iwata T., Angew. Chem. Int. Ed. Engl, **54** (11), 2015, p. 3210.

Pe de altă parte, reciclarea PET este în prezent de mai mare interes decât oricând, deoarece, pe de o parte, țintele de reciclare fixate de UE sunt critice iar, pe de altă parte, reciclarea ar avea un efect pozitiv semnificativ asupra echilibrului energetic și scăderii emisiilor CO₂, ținând cont și de potențialul foarte

mare al deseurilor de PET pentru reciclare, acestea fiind clasificate ca materii prime secundare. [Chilton T., Burnley S., Nesaratnam S Conservation and Recycling, **54**, 2010, p. 1241].

PET-ul este un poliester cu structura chimica perfect adecvata pentru reciclarea chimica, grupele esterice ale acestuia putand fi scindate cu o gama larga de reactanti, putand conduce la numerosi produse cu structura chimica dirijata, deschizand, in acelasi timp, noi posibilitati de obtinere unor produse continuand unitati structurale provenind din monomeri regenerabili. Astfel, ca un exemplu, natura lipofila a uleiurilor vegetale de soia, floarea soarelui, in, ricin, etc, utilizate la prepararea poliester-poliolilor aromatici, a crescut solubilitatea acestora in hidrocarburi, ceea ce a permis utilizarea unui spectru larg de hidrocarburi ecologice ca agenti de expandare [Sylvain Caillol, Myriam Desroches, Gilles Boutevin, Cedric Loubat, Remi Auvergne, Bernard Boutevin Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2012, 114, 1447]

Glicoliza si aminoliza sunt cele mai attractive metode de reciclare chimica a PET, constand in scindarea polimerului cu dioli, polioli, alcanolamine sau poliamine, cu formarea de oligoesteri sau (oligo) esteramide cu grupari terminale hidroxil sau amino. Glicoliza si aminoliza pot si urmate de reactii, inclusiv reactii de esterificare sau amidare cu acizi dicarboxilici, conducand la oligoesteri sau oligoesteramide, care pot fi utilizati, ca intermediari in obtinerea a diferiti co-polimeri, printre altele, a spumelor poliuretanic, care constituie, de altfel, cea mai fezabila aplicatie a reciclarii PET [Colomines G., Robin J., Tersac G., Polymer, **46**, 2005, p. 3230; Samaneh H., Kambiz T., Journal of Applied Chemical Research, 7(1), 2013, p. 33-42].

O alta tendinta in studiile mai recente privind glicoliza si aminoliza PET este utilizarea de catalizatori organici, care asigura procese mai eficiente, sustenabile si mai putin consumatoare de energie, inlaturand in acelasi timp, dezavantajele care decurg din utilizarea catalizatorilor alternativi traditionali (saruri metalice sau compusi organometalici Fukushima O. Coulembier J., Lecuyer M, Almegren H. A., Alabdulrahman A. M., Fares D. Alsewailem, M., McNeil A., Dubois P., Waymouth R. M., Horn H. W., Rice J. E., Hedrick J. L., J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem., **49** (5), 2011, p. 1273]

Este cunoscuta depolimerizarea PET printr-un proces de aminoliza cu exces de monoetanolamina (MEA) in prezenta de acetat de sodiu catalizator, cu separarea bis(hidroxi-etilen)tereftalamidei (BHETA), care este ulterior reactionata cu acizi grasi si anhidrida maleica, pentru formarea de rasini poliesterice nesaturate. [S.M. Elsaed, R.K. Farag, Synthesis and characterization of unsaturated polyesters based on the aminolysis of poly(ethylene terephthalate), J. Appl. Polym. Sci. 112 (6) (2009) 3327–3336, <https://doi.org/10.1002/app.29527>]

Dezavantajul metodei descrise este acela ca BEHTA rezultat nu prezinta proprietati adecvate utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide, datorita continutului crescut de grupari amidice pe unitatea structurala, iar esterii rezultati prin reactiile de esterificare ulterioare nu prezinta suficiente grupari terminale reactive pentru formarea de spume poliuretanic rigide.

Este deasemenea cunoscuta aminoliza PET cu MEA, la raport 1:1, in prezenta de catalizator acetat de sodiu, si eveluata posibilitatea de aplicare a BHETA rezultate pentru inhibitia coroziunii otelului carbon in mediu acid. [A.R.S. El-Hameed, Aminolysis of polyethylene terephthalate waste as corrosion inhibitor for carbon steel in HCl corrosive medium, Adv. Appl. Sci. Res. 2 (3) (2011) 483-499].

Dezavantajul metodei descrise este acela BEHTA rezultat nu prezinta proprietati adecvate utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide, datorita continutului crescut de grupari amidice pe unitatea structurala.

Se cunoaste de asemenea utilizarea BHETA rezultata din aminoliza PET cu MEA, ca extender de lant suplimentar (alaturi de 1,4 butandiol), in reactia polieter-poliolilor cu hexametildiizocianat (HDI), pentru obtinerea de poliuretani segmentati pentru adezivi si materiale de acoperire cu stabilitate termica superioara, precum si ca extender de lant in reactia polietilenglicolului cu HDI pentru obtinerea de poliuretani cu modul ridicat. [G. Mir, M. Sadeghi, M. Sayaf, Material Recycling – Trends and Perspectives, 2012, 357-390, DOI: 10.5772/31642 www.intechopen.com]

Dezavantajul metodei descrise este acela ca BEHTA rezultat nu prezinta proprietati adecvate utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide, datorita continutului crescut de grupari amidice pe unitatea structurala.

Este deasemenea prezentata in literatura utilizarea BHETA obtinuta din aminoliza PET cu MEA, in raport 1:12, in prezenta de acetat de Zn catalizator, esterificata in topitura cu acizi dicarboxilici alifatici, in raport 1:1, la obtinerea de poliesteramide cu aplicatii ca material biodegradabile pentru inginerie tisulara (regenerarea oaselor) sau eliberare controlata a medicamentelor. [J. Natarajan, G. Madras si K. Chatterjee, Poly (ester amide)s from Poly (ethylene terephthalate) Waste for Enhancing Bone Regeneration and Controlled Release, Appl. Mater. Interfaces, ACS Publication Date (Web): 02 Aug 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b09299].

Dezavantajul metodei descrise este acela ca atat BEHTA cat si esterii rezultati nu prezinta proprietati adecvate utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide, datorita continutului crescut de grupari amidice pe unitatea structurala, iar catalizatorii folositi nu sunt prieteni cu mediul.

Se cunoaste si sintetizarea de bisesteri ai N,N'- bis(2-hidroxiethyl)-terephthalamidei prin aminoliza PET cu dietanolamina (DEA) si condensarea produsilor rezultati cu acid butiric, produsii fiind testati ca plastifianti pentru PVC [Y. S. Parab, P. A. Wasekar, S. T. Mhaske and S. R. Shukla, Novel synthesis, characterization and application of dibutyrate bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide as a plasticizer in PVC compounding, Polym. Bull., 2014, 71, 2695–2707]

Produsii rezultati nu prezinta proprietati adecvate formarii de spume poliuretanic rigide, deoarece nu contin grupari terminale reactive.

Este descrisa in literatura aminoliza PET cu exces de MEA si DEA, in prezenta de acetat de sodiu 1 % g/g catalizator, in diferite rapoarte molare (1:3, 1:6), conducand la oligoester-amide cu diferite mase moleculare, care pot fi utilizati in sinteza de poliesteri si poliuretani. [Samaneh Heidari, Kambiz Tahvildari Preparation and characterization of diols and polyols based on aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes with alkanolamines, Journal of Applied Chemical Research, 2013, 7(1), 33-42].

Dezavantajul metodei descrise este acela ca produsii rezultati nu prezinta proprietati adecvate utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide, datorita continutului crescut de grupari amidice rezultat din reactia PET cu exces de MEA si DEA.

Este cunoscuta depolimerizarea PET cu o serie de alcanolamine primare si secundare in prezenta de amestecuri echimolare de catalizatori: triazabicyclodecena (TBD) si acid metan sulfonic sau diazabicycloundecena (DBU) si acid benzoic, cu formarea de dioli utilizabili in sinteza de poliesteri si poliesteramide. [J. Demartean, I. Olazabal, C. Jehanno si H. Sardon, Aminolytic upcycling of poly(ethylene terephthalate) wastes using a thermally-stable Organocatalyst, The Royal Society of Chemistry Polymer chemistry, 2020, Issue 30, DOI: 10.1039/d0py00067a]

Posibilitatea utilizarii diolilor la obtinerea de spume poliuretanic nu este mentionata.

S-a demonstrat, deasemenea, posibilitatea depolimerizarii PET printr-o reactie de aminoliza cu etilendiamina (EDA), obtinandu-se oligomeri cu masa moleculara mare, utilizati la obtinerea de poliamide si poliimide. [C.N. Hoang, Y.H. Dang, Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with ethylene-diamine and characterization of α,ω -diamine products, Polym. Degrad. Stab. 2013, 98 (3), 697-708.

Produsii nu sunt adecvati utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide datorita continutului ridicat de grupari amidice rezultate din scindarea PET exclusiv prin aminoliza si masei moleculare mari.

Se cunosc reactii de depolimerizare a PET cu poliamine, ca dietilentriamina (DETA), trietilentetramina si p-fenilendiamina la temperatura de 200-210°C, la un raport amina: unitate polimerica de 2:1, rezultand produse cu masa moleculara mica, ce au fost testate ca intaritori pentru rasini epoxy. [T. Szychaj, E. Fabrycy, S. Szychaj, M. Kacperski, Aminolysis and aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate), J Mater Cycles Waste Manag (2001) 3:24-31].

Produsii nu sunt adecvati utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide datorita continutului ridicat de grupari amidice rezultate din scindarea PET exclusiv prin aminoliza, rezultand din raportul reactantilor, iar conditiile de reactie nu sunt economice din punct de vedere al consumului energetic.

Sunt cunoscuti, deasemenea, produse oligomerici solubili in apa, obtinuti prin aminoliza PET cu tri si tetra- amine, reticulati cu diglicidileter, rezultand hidrogeluri stabile, care au prezentat o comportare tipica de polielectroliti si au fost testate ca absorbanti de coloranti anionici. [K. Chan, A. Zinchenko, Conversion of Waste Bottles' PET to a Hydrogel Adsorbent via PET Aminolysis, Journal of Environmental Chemical Engineering 2021, 9, 106129, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106129>]

Produsii nu sunt adecvati utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide datorita continutului ridicat de grupari amidice rezultate din scindarea PET exclusiv prin aminoliza.

A fost prezentata in literatura depolimerizarea aminolitica a deseurilor de PET cu o gama larga de diamine, utilizand catalizator TBD si conducand la obtinerea de diferite tereftalamide cristaline, aplicabile la obtinerea de aditivi, si intermediari pentru polimeri de inalta performanta. [K. Fukushima, J. M. Lecuyer, D. S. Wei, H. W. Horn, G. O. Jones, H. A. Al-Megren, A. M. Alabdulrahman, F. D. Alsewailem, M. A. McNeil, J. E. Rice si J. L. Hedrick, Supramolecular high-aspect ratio assemblies with strong antifungal activity, Polym. Chem., 2013, 4, 1610-1616. DOI: 10.1038/ncomms3861].

Produsii nu sunt adecvati utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide datorita continutului ridicat de grupari amidice rezultate din scindarea PET exclusiv prin aminoliza.

Sunt deasemenea cunoscuti produse pe baza de tereftaloilhidrazida, obtinuti din PET in prezenta de catalizator acetat de plumb, printr-un process de glicoliza aminoliza: deseuri de PET au fost glicolizate cu etilenglicol in prezenta de acetat de plumb, iar produsul cu masa molecular mica a fost reactionat cu monohidrat de hidrazina, cu obtinerea de tereftaloilhidrazida. Produsii pot fi utilizati pentru obtinerea rasinilor alchidice diluabile cu apa. [R. K. Padhan and A. Sreeram, in Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles. Ed Sabu Thomas et al., 2018, p. 135-147 Chapt.7 Chemical Depolymerization of PET Bottles via Combined Chemolysis Methods, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00007-9>, 2019 Elsevier Inc.]

Desi propune o reactie de depolimerizare a PET printr-un process de glicoliza-aminoliza, produsii nu sunt adecvati utilizarii ca polioli in formarea de spume poliuretanic rigide, datorita continutului ridicat de grupari amidice pe unitatea structurala, iar catalizatorii folositi nu sunt prieteni cu mediul.

Sunt deasemenea cunoscuti produse obtinuti din PET printr-un process de glicoliza –aminoliza sau aminoglicoliza cu etanolamine primare, secundare si terriere precum si cu poli-amine, urmat de esterificare cu acizi dicarboxilici alifatici, cu aplicatii pentru spume poliuretanic rigide [M.-M. Duldner, E. Bartha, S. Capitanu, S. Nica, A. E. Coman , R. Tincu, A. Sarbu, P. Filip, S. Apostol, S. Garea “Attempts to Upcycle PET Wastes into Bio-based Long-lasting Insulating Materials” Rev. Chim. 2019, 70(7), 2301].

Diferenta intre produsii si metoda descrise si actuala cerere de brevet consta in compozitia diferita a polioliilor, rezultata din rapoartele reactantilor precum si utilizarea unui alt sistem catalitic, in scopul obtinerii unei compozitii cu proprietati imbunatatite in privinta adecvarii pentru scopul propus, atat din punct de vedere al comportarii in procesul de spumare cat si al proprietatilor pe care le imprima spumelor poliuretanic rigide.

Se cunoaste un proces de obtinere a unor poliesteramide utilizabile in producerea de fibre, filme, etc. prin aminoliza poliesterilor (exemplificat si pentru PET) in topitura cu 5-80 % mol. aminoalcooli sau diamine alifatic, lineare sau ramificate, la 190-200°C, urmata de policondensarea la 275°C si vid de 0,5 mmHg timp de 60 de minute a produsilor. [Brevet US 4,604,449/1986 Jackson, Jr et al.]

Dezavantajul solutiei prezentate este acela ca in urma reactiei de aminoliza rezulta oligomeri cu masa moleculara mare, proprietate care nu este adecvata pentru obtinerea de spume poliuretanic rigide.

Este descrisa in literatura de brevete o metoda de scindare a PET prin aminoliza cu cel putin o diamina alifatica, la un raport poliester: diamina de 1:0,5-1,5, la temperatura de 180°C, timp de 10 ore, intr-un solvent selectat din hidrocarburi, hidrocarburi halogenate, eteri, acetali, solventi polari aprotici protobici, produsul solid obtinut fiind filtrat, spalut si uscat. Analizele au demonstrat transformarea completa a gruparilor esterice in grupari amidice. Rasina poliamidica obtinuta are o masa moleculara suficient de mare pentru utilizare. [Brevet US 6,107,438/ 2000, Nakano]

Dezavantajul solutiei prezentate este acela ca produsul rezultat este o poliamida cu masa moleculara relativ mare si stare de agregare solida, care nu este adecvat utilizarii ca intermediar in obtinerea de spume poliuretanic rigide, reactia are loc in solvent, in timp foarte lung, ceea ce constituie un dezavantaj din punct de vedere ecologic si economic.

Este deasemenea cunoscuta, o metoda de reciclare a PET prin aminoliza cu o diamina sau poliamina in solutie de xilen, fara catalizator, la temperatura de pana la 160°C, cu un randament de 100%. Solventul si excesul de reactant sunt distilate, rezultand un lichid semiviscos. O metoda de utilizare a produsului ca aditiv de adezivitate in beton bituminos este deasemenea descrisa, in compozitia caruia participa si un di(poli)isocianat, care reactioneaza cu produsul de aminoliza a PET. [Brevet WO 2013/ 118057 A1, Bhatnagar, et al.]

Dezavantajul solutiei descrise este acela ca reactia de aminoliza are loc in solvent si cu exces de di (poli)amina, ceea ce presupune indepartarea acestora prin distilare, metoda neprietenoasa cu mediul si neeconomica.

Sunt deasemenea cunoscuti oligoester-polioli aromatic-alifatici utilizabili pentru obtinerea de spume poliuretanic rigide, obtinuti din deseuri de PET si monomeri provenind din resurse regenerabile sau care

pot fi obtinute din resurse regenerabile prin procedee biochimice si/sau chimice. Acestia sunt obtinuti printr-un procedeu de glicoliza a deseurilor de PET in prezenta unui amestec de dioli si oxialchilen di(poli)oli alifatici, dialcanolamine substituite, exemplificat pentru N-butil dietanolamina, si ulei vegetal care nu contine grupari hidroxil, la 180°C, in prezenta de catalizator DBU, urmata de esterificarea produsilor cu acizi dicarboxilici alifatici sau amestec de acizi dicarboxilici alifatici si aromatici. [Brevet RO 131976/2021 Duldner et al.]

Dezavantajul solutiei citate consta in aceea ca polioli rezultati nu contin grupari functionale amidice provenind din reactiile de aminoliza a PET, care asigura o proprietati termice superioare spumelor poliuretanic rigide.

Sunt deasemenea revendicati polioli cu structura poliester-amidica obtinuti din deseuri de PET si materiale regenerabile printr-un procedeu de glicoliza-aminoliza-esterificare, utilizand ca agenti de scindare aminolitica diamine aromatice primare si ca agenti de glicoliza poli(oxialchilenglicoli) cu catena lunga, in scopul formarii de unitati structurale mezogene, intercalate cu unitati structurale flexibile si utilizarea acestora la obtinerea de spume poliuretanic semi-flexibile [Dosar OSIM A/00849/03.12.2019, Duldner et. al.]

Diferenta intre solutia citata si actuala cerere de brevet consta in compozitia diferita a polioliilor, care conduce, in cazul solutiei citate, la o structura adecvata utilizarii la formarea de spume poliuretanic semi-flexibile cu continut de unitati structurale rigide intercalate cu unitati flexibile, structura neadecvata formarii de spume poliuretanic rigide, in timp ce procedeu revendicat in actuala cerere de brevet cuprinde 2 etape, in loc de 3 etape in cazul solutiei citate.

1. Problema tehnica

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia constau in obtinerea unei compozitii de polioli oligomeri, cu structura poliester-amidica, intermediari pentru spume poliuretanic rigide, din deseuri de PET si materiale regenerabile, cu maximizarea continutului in monomeri provenind din biomasa, sau care pot fi obtinuti din biomasa prin procedee biochimice si/sau chimice, oferind astfel potentiale modalitati de valorificare a acestor produse, pe langa valorificarea deseurilor de PET, concomitent cu asigurarea unor proprietati ale polioliilor adecvate utilizarii in formularile destinate obtinerii de spume poliuretanic stropite intr-o proportie cat mai mare, si anume indice de aciditate, indice de hidroxil, functionalitate, compatibilitate cu celelalte componente ale formularii pentru formarea spumelor, asigurarea reactivitatii necesare a sistemului de spumare si a proprietatilor fizico-mecanice si termice imbunatatite ale spumelor poliuretanic, printr-un procedeu care sa evite utilizarea de solventi si catalizatori metalici, asigurand, in acelasi timp, desfasurarea reactiilor in conditii mai blande si in timp de reactie cat mai scurt, conducand astfel la economie de energie.

Intr-un prim aspect inventia se refera la o serie de polioli oligomeri cu structura poliester amidica constituiti din 17-21 % molare unitati structurale de acizii dicarboxilici aromatici; 18-23 % molare unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici cu 6 atomi de carbon, 51-60 % molare unitati structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari sau ramificati cu 2-5 atomi de carbon, 7-8 % molare unitati structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6 functiuni hidroxil primare, 10-21 % molare alcanolamine primare sau secundare sau poliamine alifatic cu 4-6 atomi de carbon si 3-4 grupari amino, 0,9-1 % molar uleiuri vegetale fara continut de grupari hidroxil libere (considerand masa molara medie a uleiului 900 g/mol), raportate la numarul de unitati structurale din 100 moli de materii

prime (considerand 1 unitate structurala de acid tereftalic si 1 unitate structurala de etilenglicol ca 1 unitate structurala a PET), fiind un amestec al produsilor de reactie dintre PET si dioli sau oxialchilendioli alifatici, care pot fi: 1,3 propandiol, 2-metil 1-3 propandiol, 2,2-dimetil 1-3 propandiol, dietilenglicol, sau amestecuri ale acestora, preferabil dietilenglicol sau 2-metil 1-3 propandiol, in raport molar fata de PET de 1: 1,8-2, oxialchilen polioli alifatici care pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol, preferabil di-trimetilolpropan, in raport molar fata de PET de 1: 0,38, alcanolamine primare sau secundare, care pot fi etanolamina sau dietanolamina sau poliamine alifactice, care pot fi dietilentriamina sau trietilentetraamina, de preferinta dietilentriamina, in raport molar fata de PET 1: 0,5-1, ulei vegetal, care poate fi ulei de floarea soarelui sau ulei de soia, in raport molar fata de PET de 1: 0,05, acizi dicarboxilici alifatici, de preferinta acid adipic in raport molar fata de PET de: 1: 1-1,2. .

Intr-un aspect preferat polioli oligomeri, cu structura poliester-amidica conform inventiei au o functionalitate de 2,2-2,6, Indice de hidroxil cuprins intre 400-450 mgKOH/g, Indice de aciditate de maxim 5 mg KOH/g si sunt compatibili cu polieter-polioli utilizati in mod uzual la obtinerea spumelor poliuretanic rigide stropite, formand cu acestia, la incalzire, amestecuri omogene in proportie de pana la 30% din componenta poliolica.

Polioli oligomeri, cu structura poliester-amidica conform inventiei, rezolva problemele mentionate prin aceea ca incorporeaza unitati structurale provenind din PET precum si o cantitate apreciabila de monomeri proveniti din biomasa, sau care pot fi obtinuti din resurse regenerabile prin procedee biochimice si/sau chimice, care pot fi, de preferinta: amestecuri de dietilenglicol, 2-metil 1-3 propandiol, di-trimetilolpropan, monoetanolamina, dietanolamina, dietilentriamina, ulei de floarea soarelui sau ulei de soia si acid adipic, si includ, in acelasi timp, un anumit continut de grupari functionale amidice. Componenta compozitiei asigura atat proprietatile optime pentru utilizarea ca parte a componentei poliolice in formularea spumelor poliuretanic rigide (indice de aciditate mic, indice de hidroxil si functionalitate proiectate, reactivitate inalta, compatibilitate cu componentele formularilor pentru formarea spumelor poliuretanic), cat si proprietatile imbunatatite (in special stabilitate termica ridicata) pe care aceasta le imprima spumelor poliuretanic.

Intr-un al doilea aspect inventia se refera la un procedeu de obtinere a polioli oligomeri cu structura poliester-amidica conform inventiei, care este un procedeu de glicoliza –aminoliza- esterificare – transesterificare –amidare in topitura care rezida in: (1) glicoliza (transesterificarea degradativa) - aminoliza PET in prezenta unui amestec de dioli alifatici sau oxialchilen dioli, oxialchilen polioli, alcanol amine primare sau secundare sau poliamine si ulei vegetal, in rapoarte molare PET: dioli alifati si/sau oxialchilendioli: oxalchilenpolioli: alcanolamine primare sau secundare sau poliamine alifactice: ulei vegetal de 1: 1,8-2: 0,38: 0,5-1: 0,05 si a unor catalizatori organici constand in amestec echimolecular de baze amidinice biciclice, preferabil 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ena (DBU) si baze guanidinice biciclice derivatizate, preferabil 1,5,7-Triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ena (TBD), in raport molar fata de PET de 1: 0,038, la temperatura maxima de 180°C, timp de 2-3 ore; (2) esterificarea produsilor obtinuti in prima etapa cu acidul dicarboxilic alifatic, in raport molar PET: acid modifcator 1: 1-1,2 la temperatura maxima de 205°C si presiune atmosferica, timp de 2,5-4 ore, cu distilarea apei rezultate din reactie.

Procedeul conform inventiei rezolva problemele tehnice mentionate prin aceea ca are loc in topitura, utilizeaza catalizatori organici, care asigura desfasurarea reactiilor in conditii mai blande si in timp mai scurt, conducand la economie de energie, iar rapoartele reactantilor si conditiile de reactie determina

componenta compozitiei finale precum si proprietatile fizico-chimice urmarite ale produsilor, prin asigurarea gradului de scindare necesar al PET, incorporarea unitatilor structurale provenind din materiale regenerabile si incorporarea gruparilor functionale amidice astfel incat acestea sa nu influenteze nefavorabil proprietatile fizico-chimice ale polioliilor (in special starea de agregare. Respectiv viscozitatea si continutul de grupari hidroxil).

Avantajele aplicarii metodei

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje: reducerea consumului de materii prime derivand din prelucrarea petrolului, prin utilizarea ca materie prima a unui deseu polimeric care pune serioase probleme de mediu si utilizarea unor cantitati semnificative de materii prime provenind din resurse regenerabile, sau care pot fi obtinute din resurse regenerabile prin procedee biochimice si/sau chimice; scaderea consumurilor energetice prin utilizarea unor conditii de reactie mai blande; obtinerea unor polioli cu structura poliester-amidica, care induce proprietati termice imbunatatite spumelor poliuretanic, evitarea obtinerii de produse secundare si deseuri toxice sau care necesita separare, recuperare sau distrugere, cu exceptia apei rezultate din reactie in cantitati relativ mici (aprox. 5 % gravimetric fata de produsul final); diversificarea productiei de oligoester-polioli intermediari pentru spume poliuretanic stropite, materiale cu proprietati de izolare termica si comportare la foc superioare, utilizabile pentru o gama de aplicatii.

Prezentarea detalziata a obtinerii metodei

In continuare sunt prezentate cateva exemple reprezentative privind compozitia de polioli oligomeri cu structura poliester-amidica din deseuri de PET si monomeri provenind din resurse regenerabile si procedeul de obtinere a acestora, care fac obiectul prezentei inventii.

Pentru caracterizarea fizico-chimica si structurala a polioliilor oligomeri cu structura poliester-amidica au fost utilizate urmatoarele metode:

Indicele de aciditate (I_A) al poliester-polieter polioliilor s-a determinat conform ASTM-D4662 -98 Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea aciditatii si alcalinitatii polioliilor; Indicele de hidroxil (I_{OH}) al poliester-polieter polioliilor s-a determinat conform ASTM-D4274-05 - Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea Indicelui de hidroxil al polioliilor;

Viscozitatea polioliilor s-a determinat conform ASTM-D4878-03- Metode standard de testare a materiilor prime pentru poliuretani–Determinarea viscozitatii polioliilor;

Spectrele 1H -RMN și ale probelor de oligoester-polioli in cloroform deuterat au fost înregistrate pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz;

Spectrele FTIR au fost inregistrate pe un echipament SHIMADZU 8900 în domeniul 400-4000 cm^{-1} , o rezolutie de 4 cm^{-1} , cu dispozitiv ATR de solide si lichide

Pentru caracterizarea sistemelor de spumare si caracterizarea fizico-mecanica a spumelor poliuretanic s-au folosit urmatoarele metode:

Timpii de reactie s-au determinat prin masurarea timpului de cremare (modificare a culorii amestecului de reactie) si a timpului de crestere a spumei.

Densitatea spumelor s-a determinat conform ISO845;

Rezistenta la compresie a spumelor s-a determinat conform ISO 844;

Rezistenta la incovoiere a spumelor s-a determinat conform ISO 1209;

Stabilitatea dimensională a spumelor s-a determinat conform ISO 2796,

Analiza termogravimetrică (TGA) a spumelor poliuretanică s-a realizat pe un Analizor termogravimetric Q500 – TA Instruments, domeniu de temperatură 30°C –650°C; atmosferă de azot.

Analiza mecanică în regim dinamic (DMA) a spumelor poliuretanică s-a realizat pe un analizor TRITON DMA Q 800 (TA-Instruments), domeniul de temperatură 0 - 250 °C;

Exemplul 1 Sinteza polioliilor oligomeri (cod polioliol oligoester-amidic A1)

Intr-un balon cu 4 gaturi cu capacitatea de 1 l, încălzit într-o baie de ulei cu termoregulator, prevăzut cu agitator cu turatie variabilă (60- 200 rotații / min), racord la atmosferă inertă, 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: 192 g (1 mol) polietilentereftalat (PET) deșeu provenit din butelii postconsum tăiate, granulație ~ 5/5 mm, cu următoarele caracteristici fizico-chimice principale: masă moleculară ~ 40.000, Interval de topire 254-260°C, I_{OH} , 2,5-3 mg KOH /g, umiditate < 0,2 %, 190,8 g (1,8 moli) dietilenglicol (DEG) –produs comercial, 48,8 g (0,8 mol) monoetanolamina (MEA) produs comercial, 95 g (0,38 moli) di-trimetilolpropan (di-TMP) – produs comercial, 90 g ulei de flăcără soarelui și catalizatori 2,88 g (19 mmoli) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena (DBU) – produs comercial și 2,51 g (19 mmoli) 1,5,7-Triazabicyclodec-5-ena. Sub atmosferă inertă (N₂), s-a ridicat temperatura și s-a menținut, sub agitare, timp de 2,5 h la 180°C, la reflux total. După finalizarea etapei de transesterificare degradativă aminoliza (dispariția particulelor de PET) s-a răcit masa de reacție la 100 °C sub atmosferă inertă, s-a pornit încălzirea în mantaua refrigerentului ascendent până la o temperatură de 105 °C și s-au încărcat 146 g (1 mol) acid adipic (AA). S-a reluat încălzirea sub atmosferă inertă și agitare și s-a menținut masa de reacție timp de 3 ore la temperatura maximă de 205 °C., timp în care s-au colectat aproximativ 35 ml distilat. A rezultat un produs omogen galben-brun, transparent, relativ fluid la cald, dar în care, la rece, se separă particule solide, cu un Indice de aciditate de 2,78 mg KOH/g și un Indice de hidroxil de 418 mg KOH/g și viscozitate dinamică la 50°C 1100 cP

Spectrul FTIR a confirmat apariția grupărilor amidice (pic îngust la 1620-1690 cm⁻¹, asociat cu gruparea C=O în legătura amidică). Spectrele ¹H-RMN au evidențiat faptul că produsele sunt amestecuri complexe de oligoesteri –amide mixte ale acizilor, inclusiv acizilor grași nesaturați, di(poli)oliilor și alcanolaminei prezente în masa de reacție și di(poli)oli liberi. Rezultatele se corelează cu rapoartele molare ale reactanților și rezultatele analizelor fizico-chimice

Exemplul 2 (cod polioliol oligoester-amidic A2)

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu excepția faptului că, în loc de 190,8 g DEG s-au încărcat 162 g (1,8 moli) 2-Me 1,3 propandiol (2Me 1,3 PD).

Etapa de transesterificare degradativă-aminoliza a PET a durat 2,5 ore, etapa de esterificare 2,5 ore și s-au obținut aproximativ 39 ml distilat. S-a obținut un produs cu aspect de pasta la temperatura ambiantă, cu un Indice de aciditate de 0,83 mg KOH/g, un Indice de hidroxil de 423 mg KOH/g.

Spectrul FTIR a confirmat de asemenea apariția grupărilor amidice și spectrele ¹H-RMN prezintă oligoester-amidelor mixte.

Exemplul 3 (cod polioliol oligoester-amidic A3)

S-a repetat procedura descrisă în exemplul 1, cu excepția faptului că în loc de 48,8 g MEA s-au încărcat 105 g (1 mol) dietanolamina (DEA).

Etapa de transesterificare degradativa-aminoliza a PET a durat 2 ore, etapa de esterificare 3 ore si s-au obtinut aproximativ 40 ml distilat. S-a obtinut un produs lichid, viscos la temperatura ambianta, cu un Indice de aciditate de 3, 85 mg KOH/g, un Indice de hidroxil de 414 mg KOH/g si viscozitate dinamica la 25°C 31500 cP.

Spectrul FTIR a confirmat deasemenea aparitia unor grupari amidice si spectrele ¹H-RMN prezenta oligoester-amidelor mixte.

Exemplul 4 (cod polioliol oligoester-amidic A4)

S-a repetat procedura descrisa in exemplul 1, cu exceptia faptului ca, in loc de 190,8 g (1,8 moli) DEG s-au incarcat 180 g (2 moli) 2Me 1,3 PD, in loc de 48,8 g (0,8 mol) MEA s-au incarcat 51,5 g (0,5 mol) dietilentriamina (DETA) si in loc de 146 g (1 mol) de acid adipic s-au incarcat 175,2 g (1,2 moli).

Etapa de transesterificare degradativa-aminoliza a PET a durat 3 ore, etapa de esterificare 4 ore si s-au obtinut aproximativ 44 ml distilat. S-a obtinut un produs solid- pastos la temperatura ambianta, cu un Indice de aciditate de 4, 25 mg KOH/g, un Indice de hidroxil de 443 mg KOH/g.

Spectrul FTIR a relevat cresterea numarului de grupari amidice in defavoarea celor esterice si spectrele ¹H-RMN prezenta oligoester-amidelor mixte.

Testarea polioliolilor oligoester-amidici la formarea spumelor poliuretanic

Evaluarea in procesul de spumare s-a efectuat conform testului pahar intr-o varianta de formulare de obtinere a spumelor poliuretanic ignifugate stropite, prin procedeul de crestere la liber.

Formula de obtinere a spumelor poliuretanic : Izocianat – Suprasec 5005 (MDI brut) : 112 parti in greutate; Componenta poliolica : 100 parti in greutate

Conditii: temperatură componentă și MDI: 10 °C; timp agitare amestec de reactie : 2 - 3 sec

Formula de conditionare a componentei poliolice, exprimata in parti gravimetrice:

PETOL PZ 360-4G- polieter-polioliol pe baza de zaharoza, cu functionalitate medie: 50; PETOL PM 500-3F - polioliol Mannich cu masa moleculara 500 si functionalitate 3, pe baza de fenol: 20; COMPOZITIE DE POLIOLI OLIGOMERI CU STRUCTURA POLIESTERAMIDICA, conform inventiei: 30; TCPP-tris(cloropropil)fosfat agent ignifugant: 15; TEGOSTAB B 8461 -surfactant siliconic: 1,05; APA: 1,5; Polycat 34 - catalizator aminic cu miros redus: 1,5; Jeffcat T12- catalizator dibutilstaniu dilaurat: 0,15; HFC 365mfc/227 ea -agent de expandare - amestec 86-92% 1,1,1,3,3 pentaflorbutan /1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane: 14,1.

Sistemul de spumare a prezentat o reactivitate relativ inalta, adecvata formarii de spume poliuretanic stropite, iar spumele poliuretanic au prezentat proprietati fizico-mecanice cel putin corespunzatoare si comportare termica (temperstura de tranzitie sticloasa si stabilitatea termica) imbunatatita fata de spumele poliuretanic termoizolante standard.

Reactivitatea sistemului de spumare si proprietatile fizico-mecanice si termice ale spumelor sunt prezentate in Tabelul 1, in legatura cu Figura 1 care reprezinta rezultatele Analizei termogravimetrice ale spumei poliureanice obtinute cu varianta de compozitie de polioliol oligomeri cu structura poliester-amidica A4 si Figura 2, care reprezinta rezultate ale Analizei mecanice in regim dinamic ale aceleiasi probe de spuma poliuretanic.

Tabelul 1 Reactivitatea sistemului de spumare si proprietatile spumelor poliuretanic

Caracteristici	Poliol	A1	A2	A3	A4
	UM				
Reactivitate sistem:					
-timp cremare	Sec.	6	6	6	7
-timp de gel	Sec.	18	19	19	21
-timp de crestere	Sec.	23	24	23	26
Timp lipiciozitate	Sec.	25	26	25	28
Proprietati spuma :					
-densitate	Kg/m ³	36,5	35,6	34,6	37,9
-rezistenta la compresie	kPa	278	279	272	284
-rezistenta la incovoiere	kPa	343	339	345	360
-stabil. dimens.,24h/80 ⁰ C	% vol.	-0.52	-0,45	-0,4	-0,6
Temp. pierdere masa 5% (TGA)	°C	250	254	245	265
Temp. la vit. max. degradare (TGA)	°C	386,3	388,4	380,0	391,1
Reziduu la 600 ⁰ C (TGA)	%	21 (N ₂)	22(N ₂)	17 (N ₂)	18 (N ₂)
Temp. de tranzitie sticloasa (Tg) (DMA)	°C	189	193	168	209

COMPOZIȚIE DE POLIOLI OLIGOMERI CU STRUCTURA POLIESTER-AMIDICĂ DIN DEȘEURI DE PET ȘI MONOMERI PROVENIND DIN RESURSE REGENERABILE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA

REVENDICARI

1. Compoziție de polioli oligomeri cu structura poliester-amidică din deseuri de PET și monomeri provenind din resurse regenerabile **caracterizată prin aceea ca** este constituită din 17-21 % molare unități structurale de acizii dicarboxilici aromatici; 18-23 % molare unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici cu 6 atomi de carbon, 51-60 % molare unități structurale de dioli alifatici sau oxialchilendioli liniari sau ramificați cu 2-5 atomi de carbon, 7-8 % molare unități structurale provenind din oxialchilen polioli alifatici cu 4-6 funcțiuni hidroxil primare, 10-21 % molare alcanolamine primare sau secundare sau poliamine alifactice cu 4-6 atomi de carbon și 3-4 grupări amino, 0,9-1 % molar uleiuri vegetale fără conținut de grupări hidroxil libere (considerând masa molară medie a uleiului 900 g/mol), raportate la numărul de unități structurale din 100 moli de materii prime (considerând o unitate structurală de acid tereftalic și o unitate structurală de etilenglicol ca o unitate structurală a PET), fiind un amestec al produsilor de reacție dintre PET și dioli sau oxialchilendioli alifatici, care pot fi: 1,3 propandiol, 2-metil 1-3 propandiol, 2,2-dimetil 1-3 propandiol, dietilenglicol, sau amestecuri ale acestora, preferabil dietilenglicol sau 2-metil 1-3 propandiol, în raport molar față de PET de 1: 1,8-2, oxialchilen polioli alifatici care pot fi di-trimetilolpropan sau di-pentaeritritol, preferabil di-trimetilolpropan, în raport molar față de PET de 1: 0,38, alcanolamine primare sau secundare, care pot fi etanolamina sau dietanolamina sau poliamine alifactice, care pot fi dietilentriamina sau trietilentetraamina, de preferință dietilentriamina, în raport molar față de PET 1: 0,5-1, ulei vegetal, care poate fi ulei de floarea soarelui sau ulei de soia, în raport molar față de PET de 1: 0,05, acizi dicarboxilici alifatici, de preferință acid adipic în raport molar față de PET de: 1: 1-1,2.
2. Compoziție de polioli oligomeri cu structura poliester-amidică din deseuri de PET și monomeri provenind din resurse regenerabile, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea ca** are o funcționalitate medie de 2,2-2,6, Indice de hidroxil cuprins între 400-450 mgKOH/g, Indice de aciditate de maxim 5 mgKOH/g și este compatibilă cu polieter-poliolii utilizați în mod uzual la obținerea spumelor poliuretanică rigide, formând cu acestea, la încălzire, amestecuri omogene, în proporție de până la 30 % din componenta poliolică;
3. Procedeu de obținere a compoziției de polioli oligomeri cu structura poliester-amidică din deseuri de PET și monomeri provenind din resurse regenerabile conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea ca** este un procedeu de glicoliza –aminoliza- esterificare – transesterificare –amidare în topitura care rezidă în: (1) glicoliza (transesterificarea degradativă) -aminoliza PET în prezența unui amestec de dioli sau oxialchilen dioli alifatici, oxialchilen polioli, alcool amine primare sau secundare sau poliamine alifactice și ulei vegetal, în rapoarte molare PET: dioli alifatici și/sau oxialchilendioli: oxialchilenpolioli: alcool amine primare sau secundare sau poliamine alifactice: ulei vegetal de 1: 1,8-2: 0,38: 0,5-1: 0,05 și a unor catalizatori organici constând în amestec echimolecular de baze amidinice biciclice, preferabil 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ena (DBU) și baze guanidinice biciclice, preferabil 1,5,7-Triazabicyclo[4,4,0] dec-5-ena (TBD), în raport molar față de PET de 1: 0,038, la temperatura maximă de 180°C, timp de 2-3 ore; (2) esterificarea produsilor obținuți în prima etapă cu acidul dicarboxilic alifatic, în raport molar PET: acid modificator 1: 1-1,2 la temperatura maximă de 205°C și presiune atmosferică, timp de 2,5-4 ore, cu distilarea apei rezultate din reacție.

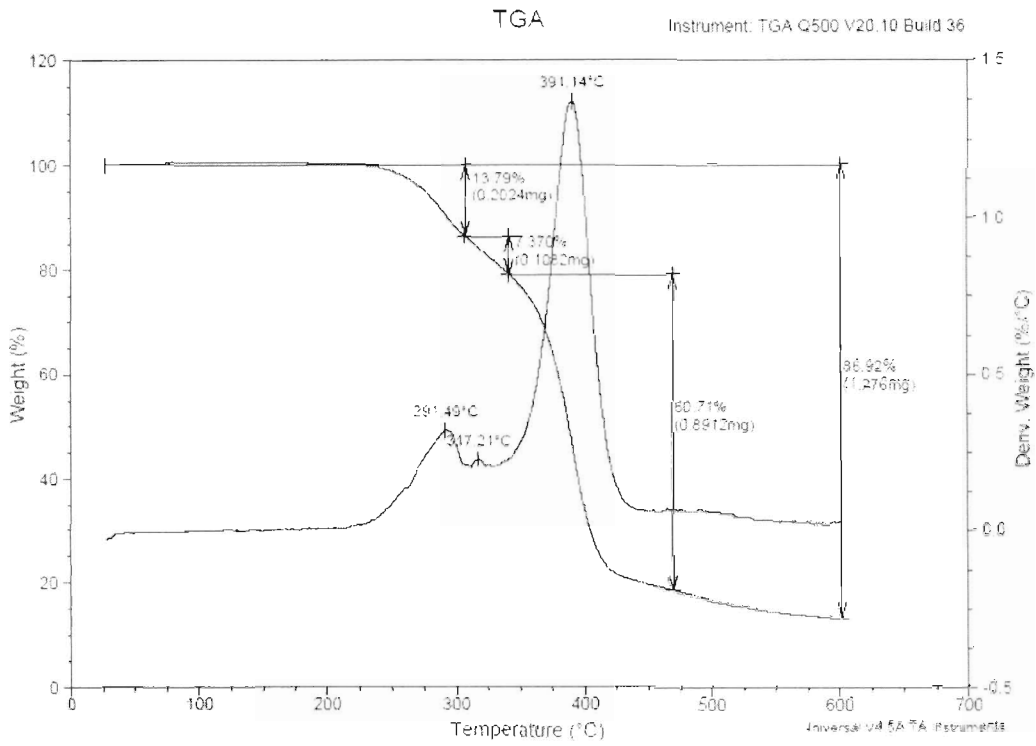


Figura 1 Curba TGA a spumei obtinute cu varianta de polioli A4

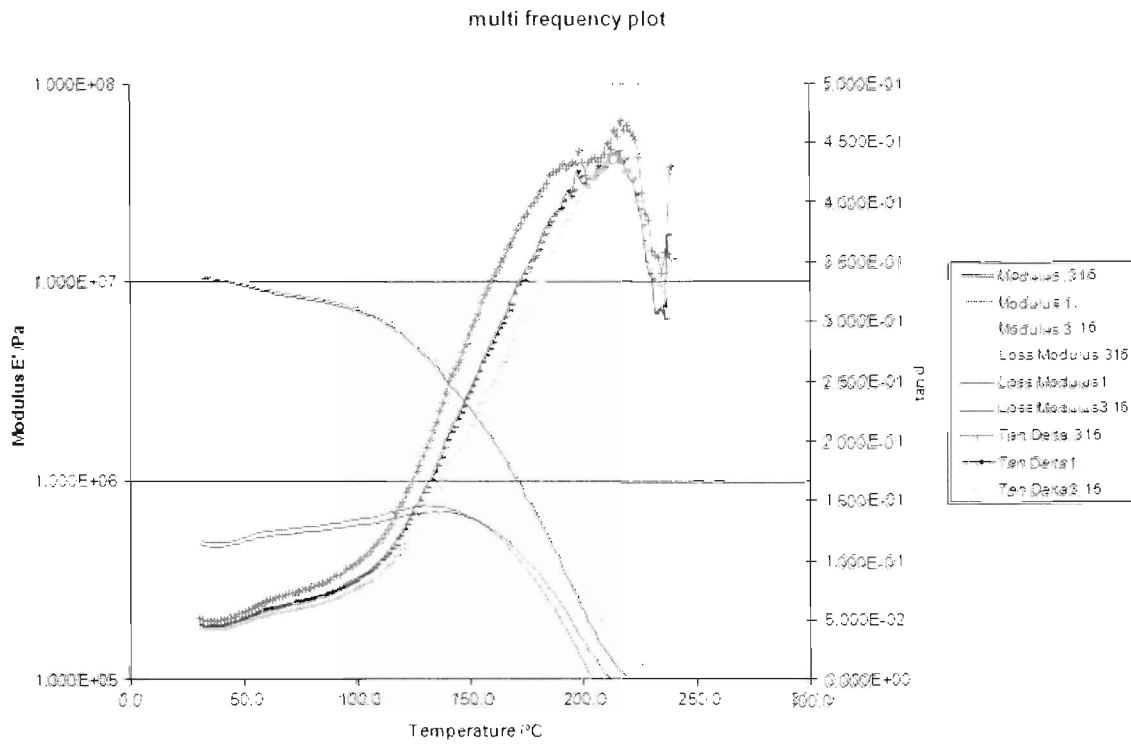


Figura 2 Curba DMA a spumei obtinute cu varianta de polioli A4