



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00119**

(22) Data de depozit: **19.02.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.12.2009** BOPI nr. 12/2009

(41) Data publicării cererii:  
**29.08.2008** BOPI nr. 8/2008

(73) Titular:  
• **OLTCHIM S.A., STR. UZINEI, NR. 1,  
RÂMNICU-VÂLCEA, RO**

(72) Inventatori:  
• **IONESCU MIHAIL, STR. IANI BUZOIANI,  
NR. 11-13, AP. 5, ET. 2, BUCUREȘTI, RO;**  
• **ROIBU CONSTANTIN,  
STR. TUDOR VLADIMIRESCU, NR. 22,  
BL. 3, SC. A, AP. 6, RÂMNICU-VÂLCEA,  
RO;**  
• **PREOTEASA VERONICA,  
CALEA LUI TRAIAN, NR. 82, BL. S9, SC. D,  
AP. 2, RÂMNICU-VÂLCEA, RO;**

• **CĂPITANU STANCA, STR. ONCESCU,  
NR. 2B, BL. 101, SC. 1, AP. 30, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, RO;**  
• **BEJENARIU IONEL,  
STR. LUCEAFĂRULUI, NR. 13, BL. A18,  
SC. E, AP. 6, RÂMNICU-VÂLCEA, RO;**  
• **SANDU OLEG, STR. N. IORGA, BL. 4,  
SC. B, AP. 1, RÂMNICU-VÂLCEA, RO;**  
• **MURGOCI ADRIANA,  
STR. ION REFERENDARU, NR. 8, BL. 13,  
SC. B, AP. 4, RÂMNICU-VÂLCEA, RO;**  
• **TĂTARU ELENA, ALEEA DOINEI, NR. 3,  
BL. N2, SC. B, AP. 10, RÂMNICU-VÂLCEA,  
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 118433 B1**

## (54) PROCEDU DE OBȚINERE A POLIETER POLIOLILOR PE BAZĂ DE ZAHAROZĂ DE FUNCȚIONALITATE ÎNALTĂ

### (57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a polieter poliolilor, prin poliadiția de propilenoxid la zaharoză, în cataliză aminică. Procedeu conform invenției constă în aceea că se suspendă zaharoza solidă în 20...30% din cantitatea necesară de propilenoxid (P), în prezență de catalizator amină terțiară, puțin împiedicată steric, în concentrație de 0,2...5%, la 70...90°C și presiune de 4,5...8 bari, timp de 3...4 h, timp în care zaharoza solidă se transformă în aducți lichizi, urmată de poliadiția

restului de PO, la 85...95°C și presiune de 3...6 bari, timp de 4...6 h, după care se perfectează masa de reacție, timp de 1...4 h, la 70...100°C, și, în continuare, se degazează masa de reacție, sub vid, la 80...130°C, obținându-se polieteri polioli cu o funcționalitate de 6...8 grupe OH/mol și un indice de hidroxil de 300...650 mg KOH/g.

Revendicări: 7

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 122723 B1

# RO 122723 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor polieteri polioli pe bază  
de zaharoză, de funcționalitate înaltă, în cataliză aminică, având un indice de hidroxil final  
3 de 300...650 mg KOH/g, de preferință 300...400 mg KOH/g, destinați realizării de spume  
poliuretanică rigide.

5 Polieterii polioli pe bază de zaharoză sunt printre cei mai importanți intermediari  
polihidroxicili pentru obținerea de spume poliuretanică rigide. Ei se obțin prin poliadiția  
7 propilenoxidului (PO) la zaharoză în cataliză alcalină (NaOH, KOH sau amine terțiare), la  
80...130°C, gradul de polimerizare al lanțului derivat de la o grupă hidroxil fiind foarte scurt,  
9 de 1...3 unități de propilenoxid.

11 Zaharoza (oligozaharida formată dintr-un mol de glucoză și un mol de fructoză legate  
printr-o legătură eterică  $\alpha$ -glicozidică) este un polioli ideal pentru obținerea de polieter polioli  
13 pentru spume poliuretanică rigide, deoarece are o funcționalitate înaltă (8 grupe  
hidroxil/moleculă) și este disponibilă în cantități mari la o puritate ridicată. Marele dezavantaj  
15 al zaharozei este acela că punctul său de topire de 179...180°C este mult peste temperaturile  
normale de propoxilare menționate. Astfel, în zona temperaturilor de propoxilare de  
17 80...130°C, zaharoza este solidă și este o problemă tehnică destul de dificilă să se realizeze  
reacția dintre un solid și un gaz (PO este gaz în condițiile de propoxilare având un punct de  
19 fierbere de 34...36°C). În mod convențional, se consideră polioli de funcționalitate înaltă, acei  
polioli care au funcționalitatea echivalentă  $f > 6$  grupe OH/mol. În cazul polioliilor din zaharoză,  
21 funcționalitatea înaltă este cuprinsă între  $f = 6...8$  grupe OH/mol.,  $f = 8$  grupe OH/mol fiind  
funcționalitatea maximă posibilă de obținut prin alcoolizarea zaharozei pure.

23 Pentru sinteza polioliilor din zaharoza de funcționalitate medie (4...6 grupe  
OH/moleculă), sunt cunoscute numeroase procedee, dintre care menționăm:

25 a) Propoxilarea unui amestec de zaharoză-apă până la un polioli intermediar cu indice  
de hidroxil ridicat (800...1000 mg KOH/g), urmată de distilarea intermediară a apei rămase  
27 nereacționate și a unei părți din dioli formați (propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol).  
Intermediarul anhidru format este propoxilat în continuare până la un indice de hidroxil dorit  
29 de 350...500 mg KOH/g). Evident acești polioli sunt un amestec de octoli rezultați prin  
propoxilarea zaharozei și dioli rezultați prin propoxilarea apei. Marele dezavantaj al acestei  
31 metode este necesitatea distilării intermediare a apei, cu pierderi inerente de PO, care  
necesită un timp destul de lung (4...6 h), dificultatea de a obține funcționalități  $f$  foarte mari,  
33 de exemplu  $f = 7$  grupe OH/mol, precum și datorită culorii închise a polieterilor obținuți. Acest  
procedeu este descris în **US 3085085** și **GB 891776**.

35 b) Propoxilarea unui amestec de zaharoză cu alți polioli lichizi în condițiile tempera-  
turilor de propoxilare (circa 100...130°C) precum: zaharoză-glicerină **GB 935424**, **RO 118433**,  
zaharoză-trietanolamina **GB 1104733**, **1154161**, zaharoză-dietilenglicol **US 6563007**,  
37 zaharoză-sorbită.

39 În toți acești polioli, zaharoza este solubilă parțial în condițiile de temperaturi utilizate  
în reacția de propoxilare (de exemplu solubilitatea zaharozei în glicerină este de 40...45%  
41 la 120°C). Avantajul acestei metode este perfectul control al funcționalității echivalente  
rezultată ca urmare a dozării exacte a celor doi polioli. Funcționalități înalte se pot obține  
43 numai în cazul propoxilării amestecului zaharoză-sorbită când se obțin cu ușurință  
funcționalități  $f = 7$  grupe OH/mol (raport gravimetric sorbită/glicerină = 1,86/1), dar polioli  
45 obținuți au viscozități foarte mari și conținutul în zaharoză (polioliul ieftin) este redus. În plus,  
sorbita utilizată este sorbită cristalină, cu punct de topire în jur de 110°C, fiind necesară inițial  
47 topirea sorbitei pentru a adăuga zaharoză solidă la un mediu lichid. Topirea unor substanțe  
solide în reactoare mari necesită un timp destul de îndelungat, deoarece este imposibil de  
49 utilizat agitatorul. Este practic imposibil de obținut un polioli de funcționalitate înaltă ( $f = 6...8$   
grupe OH/mol) prin propoxilarea amestecurilor de zaharoză cu glicerină, trietanolamină sau

# RO 122723 B1

dietilenglicol, pentru simplul motiv că aceste amestecuri au o cantitate atât de mare de zaharoză solidă, încât sunt imposibil de agitat (de exemplu un polioli de funcționalitate  $f = 7$  se obține la un amestec gravimetric de zaharoză/glicerină = 15/1, care are aspectul unui solid ușor umectat).

c) Utilizarea unui solvent inert în care se suspendă amestecul de zaharoză solidă cu alți polioli, ca de exemplu: toluen, xilen, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid etc. Dezavantajul mare al acestui procedeu este necesitatea recirculării eficiente a solventului inert, pentru a obține un procedeu economic, la care se adaugă complexitatea instalației care necesită vase de stocare, pompe, condensatoare, utilaje necesare stocării, vehiculării și distilării solventului. Acest procedeu este descris în brevetele: **GB 1132004, 864097, US 4332936, 2652394, 3941769 și 4230824.**

d) Utilizarea polieterului polioli final, lichid, ca mediu de suspendare a zaharozei solide, în combinație cu alți polioli. Procedeu este descris în brevetele: **RO 85853 și 118433.** Dezavantajul acestui procedeu este acela că este imposibil de propoxilat, în prezență de KOH, un amestec de zaharoză/glicerină în raport gravimetric 15/1, deoarece are loc un fenomen extrem de neplăcut: la această cantitate ridicată de zaharoză suspendată într-un polieter lichid, are loc o aglomerare a particulelor de zaharoză la particule mari, care în final blochează agitatorul reactorului. În prezență de amine terțiare, este însă posibil să se obțină polioli de funcționalitate înaltă prin propoxilarea amestecurilor de zaharoză-glicerină (zaharoza fiind în concentrație de 93...95% în acest amestec) cu o singură condiție: propoxilarea să se realizeze la temperaturi joase, de 85...95°C. Dacă se depășește temperatura de 95°C, au loc numeroase reacții secundare care deteriorează structura polieterului final. Un mare dezavantaj al acestui procedeu este acela că polieterul nou creat reprezintă numai 75...85% din polieterul final, deoarece o parte din acesta este constituit din polieterul utilizat inițial ca solvent (15...25%).

e) Utilizarea PO și EO ca mediu de suspendare a zaharozei. Procedeu este descris în brevetele următoare: **US 2902478 și 3865806.** Dezavantajul acestor procedee este acela că în reactorul de polimerizare este introdus de la început tot propilenoxidul necesar, polioli (zaharoză sau zaharoză-glicerină) și catalizatorul (amine terțiare precum trimetilamina), fapt cu consecințe importante privind securitatea reactorului, reacția în prezența unui exces așa mare de PO se poate ambala, fiind imposibil de controlat cu riscul final de explozie a reactorului. Reacția poate fi controlată numai cu sisteme supradimensionate de preluare a căldurii de reacție. Nu pot fi utilizați în acest procedeu hidroxizii alcalini, practic insolubili în PO lichid. Aminele utilizate în brevetele menționate mai sus sunt trimetilamina și trietilamina. Trimetilamina este un foarte bun catalizator de propoxilare, dar are un miros foarte neplăcut, greu de suportat, iar trietilamina este un catalizator de eficiență redusă în reacțiile de adiție PO la grupele hidroxil.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea polioliilor de funcționalitate înaltă, pe bază de zaharoză solidă.

Procedeu de obținere a unor polieteri polioli pe bază de zaharoză, de funcționalitate înaltă, în cataliză aminică, având un indice de hidroxil final de 300...650 mg KOH/g, de preferință 300...400 mg KOH/g, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că un amestec de zaharoză solidă, în concentrație de 90...100% și, opțional, un polioli, este suspendat, într-o primă etapă, în 20...30% din cantitatea totală de monomeri necesară reacției, în prezența unei amine terțiare drept catalizator, în concentrație de 0,2...5% față de totalul materiilor prime necesare în reacție, la temperatură de 70...90°C și presiune de 4,5...8 bari, de preferință 4,5...5,5 bari, timp de 3...4 h, cu formarea de aducți lichizi, urmată de o a doua etapă de adăugare a restului de 75...80% de monomeri necesar reacției, la temperatură de

# RO 122723 B1

1 85...95°C și presiune de 3...6 bari, de preferință 3,5...4 bari, timp de 4...6 h, urmată de  
perfectarea reacției timp de 1...4 h, de preferință 1,5...2 h, la temperatură de 70...100°C, de  
3 de preferință de 85...95°C, urmată de degazarea masei de reacție la vid de 2...200 mmHg, de  
preferință 50...100 mmHg și temperatură de 80...130°C, procentele fiind exprimate în greutate.

5 Cantitatea de monomer, conform invenției, folosită în prima etapă ca mediu lichid de  
suspendare a polioliilor solizi este de 22...25% în greutate din cantitatea totală de monomeri  
7 necesară în reacție, monomerul folosit în reacție fiind ales dintre propilenoxid, etilenoxid,  
amestec propilenoxid-etilenoxid, 1,2-butilenoxid, amestec de 1,2-butilenoxid-propilenoxid,  
9 amestec de 1,2-butilenoxid-etilenoxid, alilglicidileter, fenilglicidileter.

11 Polioliul din amestec, folosit în reacție, este ales dintre glicerină, trietanolamină,  
dietilenglicol, dipropilenglicol, în concentrație de 5...10% în greutate din amestecul inițial de  
polioli, de preferință 6...8% în greutate.

13 Catalizatorul aminic este ales dintre dimetilaminoetanol, dimetilciclohexilamină,  
dimetilanilină, dimetilbenzilamină, tetrametilguanidină, N-metil morfolină, N,N'-dimetilpiperazină,  
15 dimetiletilamină, dimetilbutilamină, dimetilpropilamină, dimetiloctadecilamină,  
dimetilaminopiridină, imidazol, N-metil imidazol, 2-metilimidazol, în concentrație de 0,3...0,5%  
17 în greutate față de totalul materiilor prime necesare în reacție.

19 O caracteristică a procedurii conform invenției este că la aducții lichizi ai  
propilenoxidului la zaharoză, formați în prima etapă a reacției, se adăunează alchilenoxizi,  
de preferință etilenoxid, într-o cantitate de 2...30% față de totalul materiilor prime necesare  
21 în reacție, de preferință 10...15% în greutate, ca bloc intern, ca bloc terminal sau în amestec  
cu propilenoxidul cu formare de polieteri statistici propilenoxid-etilenoxid.

23 Prin procedeul conform invenției, se obțin polieteri polioli exclusiv pe bază de  
zaharoză, cu funcționalitate maximă  $f = 8$  grupe OH/mol.

25 Procedeul de sinteză a polioliilor de funcționalitate înaltă, utilizând PO ca mediu lichid  
de reacție, prezintă următoarele avantaje:

- 27 - procedeul este simplu și ușor de controlat;
- procedeul este sigur datorită cantității inițiale mici de PO utilizate, fapt care elimină  
29 posibilitatea ambalării necontrolate a reacției;
- presiunile inițiale de 4,5...5 bari sunt ușor de controlat în reactoarele uzuale de  
31 alcoxilare;
- polieterul nou creat este de 100%, nefiind utilizat un alt polieter ca mediu de reacție,  
33 fapt care mărește productivitatea instalației. Nici un alt procedeu utilizat în prezent nu poate  
produce un polioli de funcționalitate înaltă, cu formarea unui polioli nou creat în procent de  
35 100%. Singurul procedeu posibil este prin utilizarea unui polieter polioli finit ca mediu de  
reacție, fapt ce micșorează mult productivitatea reactorului (polieterul nou creat reprezintă  
37 numai 75...85% din polieterul finit);
- culorile polieterilor obținuți sunt foarte bune (galben la galben brun deschis);
- 39 - se asigură o transformare totală a zaharozei solide în compuși poliolici lichizi;
- randamentul reacției este foarte înalt, aproape cantitativ (98...99%), nemaifiind  
41 necesară nici o fază de purificare, cu inerentele pierderi;
- spumele poliuretane rigide obținute au o excepțională stabilitate dimensională și  
43 o foarte bună rezistență la compresie, caracteristici tipice spumelor PU rigide, rezultate din  
polioli de funcționalitate înaltă.

45 Principala dificultate a utilizării PO ca mediu lichid de reacție este punctul său de  
fierbere mic, de 34...36°C. Temperaturile optime utilizate în reacțiile de propoxilare catalizate  
47 de amine terțiare sunt relativ joase, de 85...95°C, deoarece la temperaturi mai înalte, datorită  
unor reacții secundare, de degradare, eficiența catalitică a aminelor terțiare scade. Aminele

## RO 122723 B1

terțiare sunt mai active în reacțiile de propoxilare la temperaturi joase decât la temperaturi înalte, fenomen descris în detaliu în **RO 118432** și în monografia: M.Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, 2005, RAPRA, și în lucrarea: M.Ionescu, *Advances în Urethane Science and Technology*, vol. 14, p.151,1998. 1 3

La temperaturile joase de alcoxilare menționate, de 85...95°C, presiunea PO nu este foarte mare, fiind în jur de 4,5...5,5 bari, o presiune foarte ușor de realizat și controlat în reactoarele uzuale de propoxilare. 5 7

Procedeul se bazează pe utilizarea PO ca mediu lichid de reacție, dar numai a unei părți din PO necesar (20...25% din total PO), și anume acea cantitate inițială minimă care asigură o bună agitare a suspensiei de zaharoză solidă în PO lichid. Aceasta este una din noutățile importante aduse de prezenta invenție față de procedeele existente, care mărește mult securitatea instalației și controlul asupra reacției de polimerizare, fără riscul ambalării reacției. 9 11 13

Reactorul de polimerizare se încarcă cu circa 1500...1600 părți de zaharoză, 100...110 părți de glicerină și 33...40 părți de amină terțiară, fără pornirea agitării. Reactorul se purjează cu azot, prin evacuarea aerului la vid și introducerea de azot, de 4...5 ori, lăsându-se o pernă inertă de azot, de circa 0,1...0,2 bari. În acest moment, se adaugă 950...960 părți de PO, după care se pornește agitarea. După pornirea agitării se încălzește ușor masa de reacție, timp de circa 2 h, de la temperatura ambiantă la temperatura de 85...90°C. Pentru a nu avea presiuni mari, se menține masa de reacție timp de o oră la 70...80°C și apoi încă o oră la 80...90°C. După circa 30...40 min de menținere a reactorului la 70...80°C, când presiunea inițială este de 4,5...5 bari, se observă începutul unui consum de PO, prin scăderea treptată a presiunii. Pentru ca reacția să aibă loc cât mai avansat și zaharoza să fie transformată în aducți lichizi, se crește puțin temperatura (cu circa 10...15°C) și se menține masa de reacție încă 2 h la 80...90°C, interval de timp în care presiunea scade de la 4,5...5 bari la 1...1,5 bari. Din acest moment, masa inițială de reacție este lichidă și sinteza se derulează absolut identic ca în cazul sintezei oricărui polieter polioli prin reacții de propoxilare. Astfel se alimentează 3200...3400 părți de PO la 85...95°C, cu un asemenea debit, încât presiunea să se situeze în intervalul de 3,5...4 bari. După alimentarea întregii cantități de PO, se perfectează masa de reacție timp de 1...1,5 h și se degazează apoi masa de reacție la vid, timp de 1...1,5 h. Polioli rezultati, de funcționalitate înaltă,  $f = 7$  grupe OH/mol, au indicele de hidroxil de 350...400 mg KOH/g, viscozități de 20000...28000 mPa.s la 25°C, iar conținutul remanent de amină terțiară este relativ mic, de 0,015...0,017 echivalenți %. Drept catalizatori se pot utiliza amine terțiare puțin împiedicate steric, care au minimum 2 grupe metil legate de atomul de azot (dimetilaminoetanol, dimetilciclohexilamina, dimetilbenzilamina, dimetilnilina) etc. sau o grupă metil legată de atomul de azot aflat într-un ciclu (N-metilmorfolina, N-metilimidazol, N,N'-dimetil piperazina, N-metil pirolidina etc.), precum și compuși din clasa super bazelor organice (guanidine substituie, amidine, o-alchil uree etc.). Toți catalizatorii aminici menționați mai sus, cu împiedicare sterică redusă, sunt superiori catalizatorilor trimetilamină și trietilamină utilizați în brevetele **US 2902478** și **3865806**, fie datorită unui miros mult diminuat, fie datorită unei eficiențe catalitice net superioare. Alături de zaharoză se poate utiliza o foarte largă paletă de alți polioli, în afară de glicerină: trimetilolpropan, sorbită, trietanolamină, dietanolamină, monoetanolamină, dietilenglicol, dipropilenglicol etc. Procedeul poate fi aplicat și altor polioli solizi cu puncte înalte de topire precum: pentaeritrită (p.t. = 253°C), dipentaeritrită (p.t. = 222°C), tripentaeritrită, di-trimetilolpropan, trimetiloletan,  $\alpha$ -metilglucozidă (p.t. = 164-165°C) etc. 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45

Alături de PO se pot utiliza și alți alchilenoxizi precum etilenoxid (EO) sau 1,2-butilenoxid. Astfel, după lichefierea zaharozei solide, în prima parte a reacției, cu o parte din PO, se poate 47

# RO 122723 B1

1 adăuga EO (2...20% față de polieterul finit, preferabil 10...15%), urmată de adiționarea restului  
de PO, fără o fază de degazare intermediară (generarea unui bloc intern de poli[EO]). De  
3 asemenea, EO se poate adăuga după adiția întregii cantități de PO, generând un bloc terminal  
de poli[EO] sau se poate adiționa în prima cantitate de PO utilizată ca mediu lichid de reacție.  
5 Evident, în acest ultim caz, presiunea inițială va fi ceva mai mare decât cea generată numai  
cu PO, de 6...8 bari. Se poate utiliza în loc de PO un amestec de PO-EO, conținând 2...20%  
7 EO, preferabil 10...15%. Toți polioliile sintetizate în prezență de EO au viscozități mult mai mici  
decât polioliile obținute exclusiv pe bază de PO. Utilizarea EO ca și co-monomer, împreună cu  
9 PO, este o variantă foarte simplă de a obține polioliile pe bază de zaharoză, de funcționalitate  
foarte înaltă și de viscozități mici.

11 Pentru prima dată, prin acest procedeu s-a obținut un polieter exclusiv din zaharoză  
și PO (funcționalitate  $f=8$  grupe OH/mol), polioliul însă cu o viscozitate foarte mare, inutilizabil  
13 în practică (viscozitate de 150000 mPa.s la 25°C).

Se dau, în continuare, 7 exemple de realizare a invenției.

15 **Exemplul 1.** Într-un reactor de polimerizare din oțel inoxidabil, rezistent la o presiune  
de lucru de 10 bari, prevăzut cu recirculare totală printr-un schimbător de căldură exterior,  
17 se încarcă 1500 kg de zaharoză, 100 kg de glicerină și 33 kg de catalizator tipic din grupa  
aminelor terțiare cu împiedicare sterică mică la atomul de azot: dimetilciclohexilamina. Se  
19 elimină aerul prin purjarea reactorului cu azot, fără agitare, aplicând vidul și introducând apoi  
azot până la 0,2...0,5 bari, alternativ, de 4...5 ori. În final, se lasă o presiune inertă de azot  
21 de 0,1...0,2 bari. Se adaugă apoi prima cantitate de PO, de 966 kg, care asigură mediul de  
reacție lichid și se pornește agitarea. După pornirea agitării, se încălzește masa de reacție  
23 treptat, la 70...80°C. Presiunea în reactor devine 4,5...5,5 bari. Se menține circa o oră la  
această temperatură când, după 30...40 min, se observă o tendință marcantă de scădere a  
25 presiunii. În acest moment, se ridică ușor temperatura reactorului cu 10...15°C, la 85...95°C,  
și se menține la această temperatură timp de două ore. Presiunea inițială de 4,5...5,5 bari  
27 scade treptat, după circa două ore, la 1...1,5 bari. În acest moment, marea majoritate a  
zaharozei solide este transformată în aducți lichizi și se pornește recircularea totală a masei  
29 de reacție prin schimbătorul de căldură exterior. Se alimentează în continuare, timp de 5...6 h,  
3237 kg de PO, la 85...95°C și presiune de 3,5...4 bari. Căldura de reacție se îndepărtează  
31 prin răcirea continuă a masei din reactor, cu ajutorul schimbătorului de căldură exterior. După  
terminarea alimentării întregii cantități de PO, se perfectează reacția timp de 1...1,5 h și apoi  
33 se degazează masa de reacție la vid de 50...100 mmHg, timp de 1...1,5 h. Se obține un  
polieter polioli pe bază de zaharoză, clar, fără zaharoză solidă nereacționată, de funcționalitate  
35  $f=7$  grupe OH/mol, indice de hidroxil de 377 mg KOH/g și viscozitate de 21300 mPa.s la  
25°C. Polieterul rezultat se utilizează ca atare, pentru obținerea spumelor poliuretanic rigide,  
37 fără nici o altă purificare suplimentară.

**Exemplul 2.** Se sintetizează un polieter pe bază de zaharoză de funcționalitate înaltă,  
39 absolut identic ca în exemplul 1, cu diferența că în loc de dimetilciclohexilamină se adaugă  
drept catalizator 35 kg de tetrametilguanidină, o amină din grupa super bazelor organice. Se  
41 obține un polieter polioli de funcționalitate  $f=7$  grupe OH/mol, cu indice de hidroxil de 368  
mg KOH/g și viscozitate de 25100 mPas la 25°C.

43 **Exemplul 3.** Se sintetizează un polieter pe bază de zaharoză de funcționalitate înaltă,  
absolut identic ca în exemplul 1, cu diferența că se elimină glicerina și se adaugă o cantitate  
45 ceva mai mică de PO, de 4000 kg (966 kg ca mediu lichid și 3034 kg a doua porție),  
obținându-se un polieter exclusiv pe bază de zaharoză, imposibil de obținut prin oricare din  
47 procedeele aplicate industrial în prezent. Polioliul rezultat are funcționalitate maximă de  $f=8$   
grupe OH/mol, indicele de hidroxil de 360 mg KOH/g și o viscozitate de 150000 mPa.s  
49 la 25°C.

# RO 122723 B1

**Exemplul 4.** Se sintetizează un polieter polioli pe bază de zaharoză-glicerină absolut identic ca în exemplul 1, cu diferența că după perfectarea primei faze de reacție, în loc să se continue reacția prin adăugarea numai a PO, se adăunează inițial 875 kg de EO (1000...1005 l), la 85...95°C și 1,5...2,5 bari. După adăunarea întregii cantități de EO, fără nici un fel de degazare intermediară, se adaugă, timp de 4...5 h, 2360 kg de PO (2843 l), la 85...95°C și presiuni de 3,5...4 bari. Polioliul rezultat conține circa 15% unități de EO distribuite în interiorul lanțului polieteric, are indicele de hidroxil de 370 mg KOH/g, o viscozitate mică, de circa 6200 mPas la 25°C, fiind în același timp de funcționalitate înaltă  $f = 7$  grupe OH/mol. Acesta este un exemplu tipic de sinteză a unui polieter polioli de funcționalitate înaltă și viscozitate mică.

**Exemplul 5.** Se sintetizează un polieter polioli pe bază de zaharoză-glicerină absolut identic ca în exemplul 1, cu diferența că după perfectarea primei faze de reacție, se adăunează numai 2360 kg de PO (2843 l), în aceleași condiții de temperatură și presiune, urmată de adăunarea a 875 kg de EO (circa 1000...1005 l), la 2...4 bari și 80...95°C, fără nici un fel de perfectare sau degazare intermediară. Se obține un polieter polioli pe bază de zaharoză de funcționalitate înaltă,  $f = 7$  grupe OH/mol, cu un indice de hidroxil de 368 mg KOH/g și o viscozitate de 5900 mPa.s la 25°C, cu un conținut de circa 15% EO ca bloc terminal. Acesta este un alt exemplu de sinteză a unui polioli de funcționalitate înaltă și viscozitate mică.

**Exemplul 6.** Se sintetizează un polieter polioli pe bază de zaharoză-glicerină absolut identic ca în exemplul 1, cu diferența că după perfectarea primei faze de reacție, în loc să se adăuneze numai PO, se adăunează 3240 kg dintr-un amestec omogen de PO-EO conținând 20% EO, în aceleași condiții de temperatură și presiune. Perfectarea și degazarea masei de reacție se fac absolut identic ca în exemplul 1. Se obține un polieter pe bază de zaharoză de funcționalitate înaltă de  $f = 7$  grupe OH/mol, cu un conținut de EO de circa 11%, distribuit statistic, indice de hidroxil de 372 mg KOH/g și viscozitate de 12200 mPas la 25°C.

**Exemplul 7.** Se sintetizează un polieter polioli pe bază de zaharoză-glicerină absolut identic ca în exemplul 1, cu diferența că în loc să se utilizeze o parte din PO ca mediu lichid de reacție se utilizează 980 kg de 1,2-butilenoxid. Datorită punctului mai înalt de fierbere al 1,2-butilenoxidului (p.f. = 61...65°C), presiunea generată de acesta este mult mai mică decât cea generată de PO, de 1,0...2,0 bari la 85...95°C. Se menține masa de reacție 3...4 h la această temperatură, când se observă o tendință de scădere a presiunii. Se adaugă apoi 3240 kg de PO în mod absolut identic ca în exemplul 1, fazele de perfectare și degazare fiind absolut identice. Se obține un polieter pe bază de zaharoză de funcționalitate înaltă,  $f = 7$  grupe OH/mol, cu indice de hidroxil de 367 mg KOH/g și viscozitate de 28200 mPas la 25°C, conținând circa 17% unități de 1,2-butilenoxid.

Spumele poliuretanică rigide, pe bază de polieteri polioli de funcționalitate înaltă, sintetizați conform invenției, se pot utiliza în special în termoizolații frigideră, instalații frigorifice, rezervoare și conducte pentru industria chimică și alimentară, termoizolații pentru construcții, panouri sandwich, termoizolații prin stropire (spume "spray"). O caracteristică importantă a spumelor PU rigide, rezultate prin utilizarea polieterilor conform invenției, este excelenta stabilitate dimensională, mai ales la temperaturi joase și medii, proprietate foarte importantă pentru termoizolații. De asemenea, rezistențele la comprimare ale spumelor PU rigide, obținute din polioli pe bază de zaharoză de funcționalitate înaltă sunt net superioare spumelor PU rigide, rezultate din polioli de funcționalitate mai mică.

## Revendicări

1

3 1. Procedeu de obținere a unor polieteri polioli pe bază de zaharoză, de funcționalitate  
5 înaltă, în cataliză aminică, având un indice de hidroxil final de 300...650 mg KOH/g, de  
7 preferință 300...400 mg KOH/g, **caracterizat prin aceea că** un amestec de zaharoză solidă,  
9 în concentrație de 90...100% și, opțional, un polioli, este suspendat, într-o primă etapă, în  
11 20...30% din cantitatea totală de monomeri necesară reacției, în prezența unei amine terțiare  
13 drept catalizator, în concentrație de 0,2...5% față de totalul materiilor prime necesare în  
15 reacție, la temperatură de 70...90°C și presiune de 4,5...8 bari, de preferință 4,5...5,5 bari,  
17 timp de 3...4 h, cu formarea de aducți lichizi, urmată de o a doua etapă de adăugare a  
19 restului de 75...80% de monomeri necesar reacției, la temperatură de 85...95°C și presiune  
21 de 3...6 bari, de preferință 3,5...4 bari, timp de 4...6 h, urmată de perfectarea reacției timp de  
23 1...4 h, de preferință 1,5...2 h, la temperatură de 70...100°C, de preferință de 85...95°C,  
25 urmată de degazarea masei de reacție la vid de 2...200 mmHg, de preferință 50...100 mmHg  
27 și temperatură de 80...130°C, procente fiind exprimate în greutate.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** cantitatea de  
monomer folosită în prima etapă ca mediu lichid de suspendare a polioliilor solizi este de  
22...25% din cantitatea totală de monomeri necesară în reacție, procente fiind exprimate  
în greutate.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** monomerul folosit în  
reacție este ales dintre propilenoxid, etilenoxid, amestec propilenoxid-etilenoxid, 1,2-butilenoxid,  
amestec de 1,2-butilenoxid-propilenoxid, amestec de 1,2-butilenoxid-etilenoxid, alilglicidileter,  
fenilglicidileter.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** polioliul din amestec  
este ales dintre glicerină, trietanolamină, dietilenglicolul, dipropilenglicolul, în concentrație  
de 5...10% din amestecul inițial de polioli, de preferință 6...8%, procente fiind exprimate în  
greutate.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** catalizatorul aminic  
este ales dintre dimetilaminoetanol, dimetilciclohexilamină, dimetilamină, dimetilbenzilamină,  
tetrametilguanidină, N-metil morfolină, N,N'-dimetilpiperazină, dimetiletilamină,  
dimetilbutilamină, dimetilpropilamină, dimetiloctadecilamină, dimetilaminopiridină, imidazol,  
N-metil imidazol, 2-metilimidazol, în concentrație 0,3...0,5% față de totalul materiilor prime  
necesare în reacție, procente fiind exprimate în greutate.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, la aducții lichizi ai  
propilenoxidului la zaharoză, formați în prima etapă a reacției, se adăunează alchilenoxizi,  
de preferință etilenoxid, într-o cantitate de 2...30% față de totalul materiilor prime necesare  
în reacție, de preferință 10...15%, ca bloc intern, ca bloc terminal sau în amestec cu  
propilenoxidul, cu formare de polieteri statistici propilenoxid-etilenoxid, procente fiind  
exprimate în greutate.

7. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** se obțin polieteri  
polioli exclusiv pe bază de zaharoză, cu funcționalitate maximă  $f = 8$  grupe OH/mol.

