

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT  
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
București



(11) Nr. brevet: **111277 B**  
(51) Int.Cl.<sup>6</sup> **C 08 J 11/02;**  
**C 08 G 71/04**

## BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată  
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **149010**

(61) Perfecționare la brevet:  
Nr. -

(22) Data de depozit: **23.12.91**

(62) Divizată din cererea:  
Nr. -

(30) Prioritate: -

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr. -

(41) Data publicării cererii:  
**29.02.96** BOPI nr. **2/96**

(87) Publicare internațională:  
Nr. -

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:  
**30.08.96** BOPI nr. **8/96**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 85853; 86251; US 4436843;**  
**4465858**

(45) Data eliberării și eliberării și publicării brevetului:  
BOPI nr.

(71) Solicitant: **Institutul de Cercetări Chimice-Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice, Sinteze Polimeri, București, RO**

(73) Titular: **Institutul de Cercetări Chimice, București, RO**

(72) Inventatori: **Ionescu Mihail, Mihiș Ana-Bianca, Mihalache Ioana, Zugravu Viorica Tatiana, Mihai Stanca, Botezatu Petre, Miron Ada Margareta, Stoica Dumitru, Țimpoș Dinu, RO**

(74) Mandatar:

### (54) **Procedeu de recuperare chimică a deșeurilor rezultate de la fabricarea diaminodifenilmetanului**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu de recuperare chimică a deșeurilor rezultate de la fabricarea diaminodifenilmetanului, prin transformarea acestora în polioli aminici, intermediari pentru obținerea spumelor poliuretanică rigide, cu aplicabilitate în industria de termoizolații. Se realizează o reacție de polioxiachilare a

amestecului de produse poliaminice, rezultat ca deșeu, prin adăugare de alchilenoxizii, în prezența unei amine alifatică, puțin împiedicate stearic.

Revendicări: 1

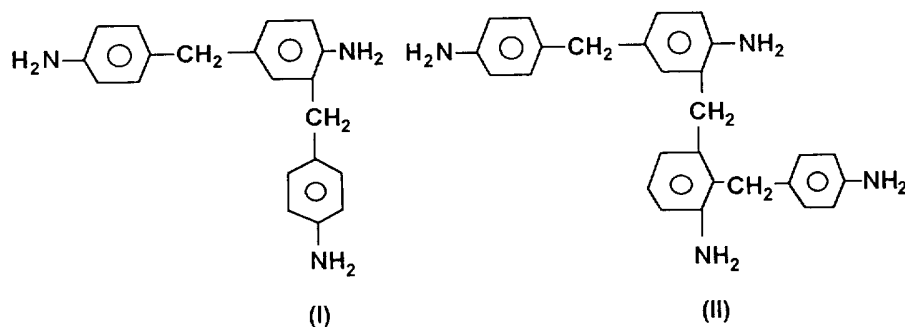
RO 111277 B



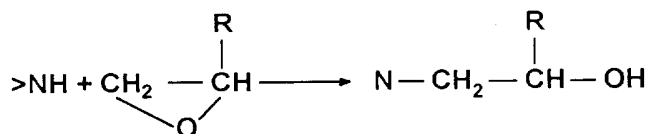
Invenția se referă la un procedeu de recuperare chimică a deșeurilor rezultate de la fabricarea diaminodifenilmetanului, prin transformarea acestora în polioli aminici, intermediari pentru obținerea spumelor poliuretane rigide, cu aplicabilitate în industria de termoizolații.

Prin procedeul de fabricare a di-

aminodifenilmetanului, în urma fazei de purificare a acestuia, rezultă un reziduu de blaz, alcătuit dintr-un amestec complex de produse aromatice cu nuclee legate prin punți metilenice și grupe amino primare. Structurile majoritare ale compuşilor care alcătuiesc amestecul menționat sunt următoarele:



Această transformare se bazează pe reacția grupei amino cu alchilenoxizii, foarte cunoscută în chimia rășinilor epoxidice (reacția de întărire a rășinilor epoxidice).



Sunt cunoscute numeroase procedee de sinteză a poliolor aminici prin aditia alchilenoxizilor la poliamine alifaticе ca: etilendiamina, dietilentriamina (**US 4.436.843; 4.465.858; RO 86251**).

Astfel sunt descrise procedee de aditie a alchilenoxizilor la amine și procedee de creștere a lanțului polioxialchilenic, cunoscut fiind faptul că aditia propilenoxidului (PO) la grupele hidroxi-propil rezultate din prima fază a reacției dintre propilenoxid și grupele -NH- nu mai poate continua datorită împiedicării sterice a atomului de azot terțiar. Pentru lungirea lanțurilor polioxialchilenice, se utilizează catalizatori amine terțiare puțin împiedicate steric ca soluție apoasă de dimetilamina (DMA); dimetilaminoetanol (DMAE) (**RO 85851 și 85853**).

Se poate micșora viscozitatea polymerilor aminici pe baza creșterii gradului de polioxialchilare, prin utilizarea unui amestec de alchilenoxi (PO + EO), scăderea viscozității fiind necesară în scopul manipulării fără dificultate a componentei poliolicе în procesul de spumare. (**RO 86251**).

Procedeul conform invenției constă în aceea că deșeurile care conțin rășini poliaminice se amestecă cu un compus poliolic cu greutate moleculară mică, ales dintre trietanolamină, propilenglicol, polieterdiol, la un raport în greutate între deșeuri și compus poliolic de 1 : 1...1 : 5, preferabil 2 : 1, după care se efectuează o reacție de polioxialchilare cu etilenoxid și propilenoxid, la un raport între acestea de 1 : 1...1 : 9, preferabil 3 : 7, iar etilenoxidul este introdus sub formă de bloc intern, în prezența unei amine alifaticе puțin împiedicate steric, cum sunt dimetilaminoetanolul sau dimetilamina, drept catalizator la temperatura de 100...130°C, preferabil 120...130°C, și presiune de 2...5 kgf/cm<sup>2</sup>, preferabil 3...4 kgf/cm<sup>2</sup>, urmată de perfectarea reacției la 100...135°C, preferabil 120...130°C și 2...5 kgf/cm<sup>2</sup> preferabil 2...3 kgf/cm<sup>2</sup>, apoi degazarea amestecului reactant pentru îndepărtarea alchilenoxidului nereacționat, la presiunea atmosferică și apoi în

vid la 50 mm Hg, preferabil 20...30 mm Hg și temperatura de 80...120°C, preferabil 90...100°C.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje :

- valorificarea superioară a unor deșeuri de fabricație, care devin astfel materie primă pentru obținerea intermediarilor polioliici pentru spume poliuretane rigide, produse mult mai valoroase decât deșeul inițial;

- procedeul este simplu, constând dintr-o singură fază, alcoxilarea deșeului;

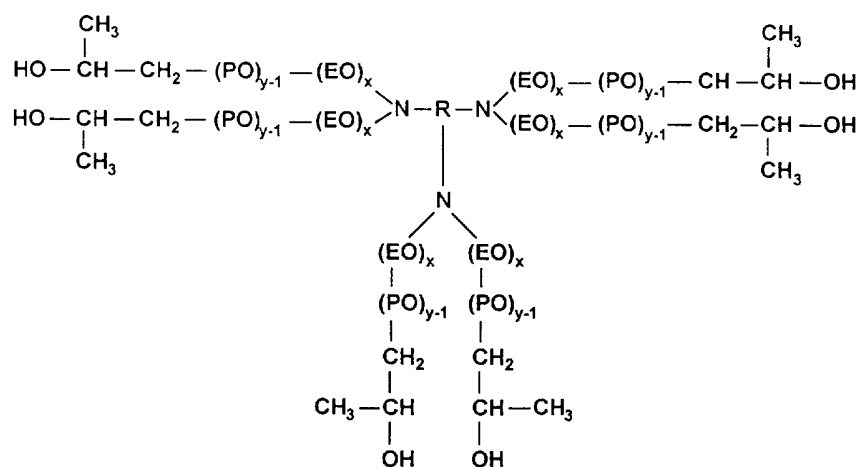
- proprietățile fizico-mecanice ale spumelor poliuretane rigide, pe bază de polioli cu structură aromatică, sunt superioare celor pe bază de polieteri cu structură alifatică. După cum se poate observa în tabelul de mai sus, s-au obținut valori superioare ale rezistențelor la compresie, la încovoiere și la șoc pentru spumele poliuretane rigide, obținute din deșeuri poliaminice, comparativ

cu etanolul, reprezentat de o spumă poliuretanică rigidă pe bază de polietere derivat de la zaharoză.

Dezavantajul viscozității mult prea mari a polioliilor aminici este înlăturat prin procesul de polioxi-alchilare a unui amestec de rășini poliaminice cu compuși polihidroxicilici, cum ar fi trietanol-amina, propilenglicolul, sau alți compuși polihidroxicilici mic moleculari, astfel încât funcționalitatea sistemului reactant să fie în domeniul 3...8, preferabil 4...5, caracteristic pentru spumele poliuretane rigide.

Pentru lungirea lanțului polioxi-alchilenic, procedeul conform invenției utilizează succesiv alcoxilarea cu etilenoxid urmată de propoxilare, raportul EO:PO variind în domeniul 5:5...1 : 9, preferabil 3 : 7.

Structura polioliului aminic, conform invenției, este următoarea :



în care R poate fi una din structurile I, II.

Procedeul conform invenției este ilustrat prin următoarele exemple.

**Exemplul 1.** Într-un reactor de polimerizare din oțel inoxidabil, cu capacitatea de 1,3 l, se introduc 150 g deșeu poliaminic și 5 ml DMAE. După purjarea reactorului cu azot și încălzirea masei de reacție la 110...120°C, se alimentează, timp de 2...3 h, 500 ml propilenoxid, menținând temperatura în domeniul 120...130°C. După perfectarea reacției timp de o oră, se distilă monomerul nereacționat, mai întâi la presiunea

atmosferică, apoi în vid (20...30 mm Hg), obținându-se un polioli aminic cu  $I_{OH} = 380$  mg KOH/g și  $n_{25^\circ C} = 65000$  cP.

**Exemplul 2.** Se încarcă în reactorul de polimerizare, descris în exemplul anterior, 150 g rășină poliaminică, 5 ml DMAE și în condițiile descrise mai sus, se alimentează 100 ml etilenoxid la 100...120°C, apoi 400 ml propilenoxid.

După perfectarea reacției și îndepărtarea prin distilare atmosferică și în vid a propilenoxidului nereacționat, se obține un polioli aminic cu  $I_{OH} = 300$  mg KOH/g și viscozitatea 44.000 cP.

**Exemplul 3.** Se încarcă în reactorul de polimerizare, descris la exemplul anterior, 150 g rășină poliaminică, 5 ml DMAE și în condițiile descrise mai sus, se alimentează 150 ml etilenoxid la 100...120°C, apoi 350 ml propilenoxid. După perfectarea reacției și îndepărtarea prin distilare atmosferică și în vid a propilenoxidului nereacționat, se obține un polioli aminic cu  $I_{OH} = 410$  mg KOH/g și viscozitatea  $\eta_{25^\circ} = 15.628$  cP.

**Exemplul 4.** În condițiile descrise în exemplele anterioare, se încarcă în reactorul de polimerizare 100 g rășină poliaminică 50 g trietanolamină și 5 ml DMAE.

Se alimentează mai întâi 150 ml EO, urmând adăugarea a 350 ml PO. Se obține un polioli aminic cu  $I_{OH} = 371$  mg KOH/g și  $n = 3.545$  cP.

**Exemplul 5.** În condițiile descrise în exemplul 4, la masa de reacție alcătuită din amestecul de inițiatori de lanț menționat, se adăunează 150 ml EO, și apoi 250 ml PO. Rezultă un polioli aminic cu  $I_{OH} = 450$  mg KOH/g și  $\eta_{25^\circ} = 5.392$  cP.

În tabelul de mai jos, se prezintă rezultatele testărilor în procesul de spumare a polioliilor aminici, sintetizați conform invenției.

Tabelul 1

| Polieter/Exemplu                    | 3      | 3**                        | 4      | 5      | Etalon PZ convențional |
|-------------------------------------|--------|----------------------------|--------|--------|------------------------|
| Polioli Cantitate                   | 70     | 70                         | 70     | 70     | 70                     |
| PG -3A                              | 25     | 25                         | 25     | 25     | 25                     |
| Etilenglicol g                      | 5      | 5                          | 5      | 5      | 5                      |
| Trietilamina                        | 1      | DMAE 1                     | 1      | 1      | 3                      |
| Emulgator siliconic                 | 1      | 1                          | 1      | 1      | 1                      |
| Freon 11 (CFCI <sub>3</sub> )       | 40     | 40                         | 40     | 40     | 40                     |
| Difenilmetandiizocianat             | 103    | 103                        | 103    | 119,4  | 119                    |
| Timp cremare/s                      | 3      | cremare în timpul agitării | 4      | 2      | 8                      |
| Timp creștere                       | 55     | 47                         | 49     | 41     | 72                     |
| Timp întărire/min                   | 3      | 8                          | 6,5    | 5      | 7                      |
| Densitate kg/m <sup>3</sup>         | 32,6   | 30,8                       | 30,8   | 30,8   | 28,6                   |
| Rezistența la compresie K Pa        | 160    | 140                        | 140    | 170    | 120                    |
| Rezistența la încărcare             | -      | -                          | 260    | 280    | 180                    |
| Rezistența la șoc J/cm <sup>2</sup> | 0,0037 | 0,0024                     | 0,035  | 0,036  | 0,029                  |
| Rezistența la forfecare K Pa        | 224    | 156                        | 140    | 150    | 140                    |
| Rezistența la tracțiune K Pa        | -      | 200                        | 170    | 180    | 180                    |
| Alungirea la rupere %               | -      | 246                        | 24     | 26     | 29                     |
| Conductivitate termică              | -      | 0,0264                     | 0,0259 | 0,0288 | 0,0233                 |

x Părți greutate ; xxx PG -3A=glicerina propox. ( $I_{OH} = 250$  mg KOH/g);  
 - PZ = polioli pe bază de zaharoză ( $I = 400$  mg KOH/g).

**Revendicare**

Procedeu de recuperare chimică a deșeurilor rezultate de la fabricarea diaminodifenilmetanului, **caracterizat prin aceea că**, în scopul obținerii de polioli aminici cu structură aromatică, utilizabili ca intermediari pentru fabricarea spumelor poliuretanice rigide, deșeurile care conțin rășini poliaminice se amestecă cu un compus poliolic cu greutate moleculară mică, ales dintre trietanolamină, propilenglicol, polieterdol la un raport în greutate între deșeuri și compus poliolic de 1 : 1...1 : 5, preferabil 2 : 1, după care se efectuează o reacție de polioxiolchilare cu etilenoxid și propilenoxid, la un raport între acestea de 1 :

1...1 : 9, preferabil 3 : 7, iar etilenoxidul este introdus sub formă de bloc intern, în prezența unei amine alifatică puțin împiedicate steric, cum sunt dimetilaminoetanolul sau dimetilamina, drept catalizator la temperatura de 100 ...130°C, preferabil 120...130°C, și presiune de 2...5 kgf/cm<sup>2</sup>, preferabil 3... 4 kgf/cm<sup>2</sup>, urmată de perfectarea reacției la 100...135°C, preferabil 120... 130°C și 2...5 kgf/cm<sup>2</sup>, preferabil 2...3 kgf/cm<sup>2</sup> apoi degazarea amestecului reactant pentru îndepărtarea alchilenoxidului nereacționat, la presiunea atmosferică și apoi în vid la 50 mm Hg, preferabil 20...30 mm Hg și temperatura de 80...120°C, preferabil 90...100°C.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Novac Maria**  
 Examinator: **ing. Marin Elena**

