



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00850**

(22) Data de depozit: **17/11/2015**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. **5/2017**

(71) Solicitant:
• **BETA MEG INVEST S.R.L.**,
STR. MIHAIL GEORGESCU NR. 27A,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **RUSEN EDINA ANA-MARIA**,
STR. PECINEAGA NR. 10, BL. 17C, SC. 2,
ET. 3, AP. 24, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;

• **DIACON AUREL**,
STR. SOLD. ENE MODORAN NR. 6,
BL. M94, SC. 1, ET. 2, AP. 12, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **MOCANU ALEXANDRA**, STR. AL. UCEA
NR. 1A, BL. IV/2, SC. 1, ET. 3, AP. 24,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• **DRĂGOESCU MARIUS FLORIN**,
STR. STICLARI NR. 23BIS,
BOLDEȘTI-SCĂENI, PH, RO

(54) **SINTEZA POLIESTERILOR NESATURAȚI UTILIZÂND
DEȘEURI DE PET**

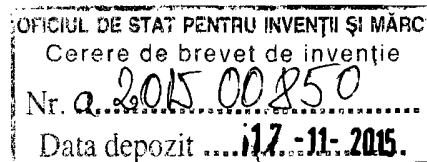
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor poliesteri nesaturați, cu aplicații în fabricarea de componente auto. Procedeul conform invenției constă în reacția de depolimerizare catalizată a unor deșeuri de polietilentereftalat PET într-un reactor cu încălzire combinată microunde/conducție, la presiune normală și temperatură moderată, de 220...230°C, în prezență de dietilen glicol DEG, ca agent de solvoliză, în raport

masic PET:DEG cuprins între 2 și 0,2, după care poliesteri poliolioli rezultați sunt utilizați ca atare, în reacția de policondensare cu anhidrida maleică, din care se obțin poliesteri nesaturați, cu diferite grade de nesaturare.

Revendicări: 5





DESCRIEREA INVENȚIEI

a) Titlul invenției

“SINTEZA POLIESTERILOR NESATURAȚI UTILIZÂND DEȘEURI DE PET”

b) Domeniul de aplicare a invenției

Invenția se referă la sinteza unui poliestere nesaturat (PEN) folosind un poliestere polioliol obținut prin reacția de depolimerizare a deșeurilor de polietilentereftalat (PET) sub acțiunea microundelor.

Aplicațiile (*câteva exemple*) includ industria transporturilor (componente de dimensiuni mari ale caroseriilor automobilelor, camioanelor, remorcilor și autobuzelor), ambarcațiunilor, construcțiilor (panouri, căzi de baie și cabine de duș), diverse alte aparate etc.

c) Prezentarea stadiului actual al tehnicii mondiale

Evoluția rapidă și permanentă, mai ales în ultimii ani, a științei și ingineriei materialelor impune găsirea de noi soluții, respectiv, de noi materiale performante și cu aplicații multiple. Obținerea unor materiale durabile și totodată, economice și ecologice, prin refolosirea/reciclarea unor deșeuri sau subproduse, constituie o preocupare de vârf în acest domeniu. Reciclarea și/sau refolosirea subproduselor (deșeurilor) este un obiectiv care trebuie atins cu atât mai mult cu cât astăzi omenirea parcurge o adevărată criză ecologică. Reciclarea deșeurilor devine obligatorie și constituie o soluție pentru protejarea naturii. Problemele legate de ecosistem sunt acute și permanente în contextul actual al dezvoltării durabile, care urmărește satisfacerea nevoilor prezentului, fără a compromite posibilitățile generațiilor viitoare de a-și satisface propriile nevoi.

Date statistice privind nivelul deșeurilor în Europa (incluzând state membre ale Uniunii Europene, state non-membre și state candidate pentru aderarea la Uniunea Europeană) menționau faptul că la nivelul anului 2004, cantitatea de deșeuri colectate de PET atinge valoarea de 665 000 t, practic cu 8,4% mai mult decât anul precedent.

Brevetele **CN 1401688** și **CN 1594268** descriu depolimerizarea PET în prezenta microundelor în prezență de etilen glicol în exces (raport molar PET:EG 1:4), respectiv în mediu apos, fără catalizator, la presiune înaltă (20 bar) și temperatură moderată (220 - 230°C). Reacția de solvoliză a PET-ului în cazul acestor brevete include cantități reduse de PET ce nu depășesc 100 g.

Brevetul **SI 980060** descrie solvoliza PET în prezenta microundelor utilizând metanol, propilenglicol și polietilenglicol la presiune înaltă (20 bar) în prezenta acetatului de zinc cu rol de catalizator.

În brevetul internațional **WO Patent 2009010435/22.01.2009** se revendică glicoliza deșeurilor de PET în prezența câmpului de microunde și a unor „activatori”, în această categorie intrând carbura de siliciu (SiC), carbura de wolfram (WC), ferita, magnetita, cărbunele activ, dar și alcooli, glicoli, cetone și acizi organici. Cantitățile de activatori folosite sunt cuprinse între 1-30% masic în raport cu cantitatea de PET, procesul având loc la o temperatură cuprinsă între 230-330 °C și la o putere specifică a microundelor de 0,1-0,5 kW/kg.

Brevetul grupului de cercetători conduși de R. Tamada, **US Patent 20050096482/05.05.2005**, revendică următoarele: PET-ul rezidual este supus glicolizei în prezența unui catalizator în unul sau mai multe extrudere până la obținerea unui oligomer cu masa moleculară mai mică de 3000 g/mol. Ulterior acest oligomer este supus unei glicolize suplimentare într-un reactor de 10 litri echipat cu sursa de microunde (putere specifică 0,43 kW/kg) până la obținerea unei mase moleculare de 600-800 g/mol; din acest oligomer se obține o rășină poliesterică tot în prezența câmpului de microunde.

Brevetul **US 5380793/10.01.1995** descrie un proces de depolimerizare a deșeurilor de PET de tipul filmelor radiologice în prezență de etilen glicol (EG) sau dietilen glicol (DEG) și/sau a unui amestec de glicoli. Procesul de depolimerizare are loc într-un reactor convențional, cu un conținut de EG sau DEG ce permite obținerea unor produși de glicoliza pentru sinteza unor rășini poliesterice nesaturate pe baza de anhidrida maleică și dicitlopentadienă.

Dezavantajele pe care le prezintă brevetele expuse anterior sunt:

- utilizarea presiunii înalte pentru depolimerizarea PET, ceea ce implică un consum energetic ridicat, costuri suplimentare cu echipamentele și instalațiile pentru asigurarea unui nivel ridicat de siguranță în operare și funcționare, conducând la un preț de cost crescut al produșilor de glicoliză.
- procesarea unor cantități reduse de deșeuri de PET pentru o șarjă (aproximativ 8 kg/șarjă).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția de față constă în realizarea unei reacții de depolimerizare a PET-ului într-un reactor chimic industrial compact, de capacitate mare, în care amestecul de reacție este supus unei încălziri combinate atât prin iradierea cu microunde, cât și prin încălzirea conductivă, în vederea solvolizei materialelor plastice la temperaturi moderate, utilizând microunde cu frecvența de 2,45 GHz, puterea specifică a microundelor fiind de 0,600 kW/kg. Încălzirea conductivă are la bază iradierea cu microunde a unui strat

ceramic susceptor la microunde care este aplicat pe peretele exterior al reactorului și care este încălzit cu un sistem de magnetron dispuse radial în jurul reactorului.

Sinteza unui poliester nesaturat (PEN) presupune într-o prima etapă depolimerizarea catalizată a deșeurilor de polietertereftalat (PET) în prezența dietilen glicolului (DEG) ca agent de solvoliză în raport masic PET:DEG cuprins între 2 și 0,2, de preferință între 1 și 0,4. Drept catalizator se utilizează săruri organice ale ionilor de staniu, bismut, zinc, plumb, stibiu, de preferință acetat de zinc în concentrații cuprinse între 0,1 – 1,0 % masic. Aplicarea procesului de degradare în prezența microundelor determină scăderea timpului de reacție la o treime față de procedeul convențional, ceea ce implică un consum energetic scăzut (*EDINA RUSEN ș.a., MATERIALE PLASTICE, Vol. 50, No. 2, 2013, pag.130-133; EDINA RUSEN ș.a., Vol. 50, No. 3, 2013, pag.201-207*).

A doua etapă presupune aplicarea reacției de policondensare a glicolizatăului de PET cu anhidrida maleică pentru obținerea unui poliester nesaturat, raportul masic glicozat de PET : anhidridă maleică fiind situat de preferință în intervalul 0,3 – 1,8. În a treia etapă are loc reticularea dublei legături a poliesterului cu stiren utilizând un sistem de inițiere redox (naftenat de cobalt/hidroperoxid de metiletilcetonă).

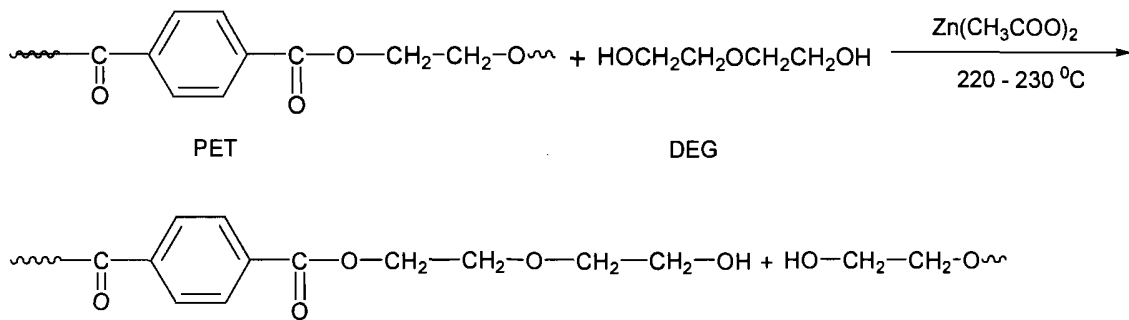
În general, procesele descrise de solvoliză în câmp de microunde utilizează cantități mici, de regulă de ordinul gramelor utilizând aplicatoare de microunde de tip monomod. Singura mențiune a unui proces la scală mai mare este cea din brevetul grupului R. Tamada (**US Patent 20050096482/05.05.2005**) în care capacitatea reactorului este de 10 l, mult prea mică pentru a putea fi considerată scală pilot.

Avantajele aplicării soluției tehnice conform propunerii de brevet sunt:

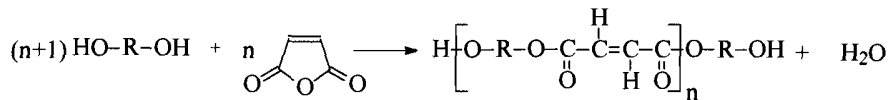
- realizarea la scară industrială a procesului de depolimerizare într-un reactor cu încălzire combinată – microunde / conducție;
- conducerea procesului la presiune normală și temperatură moderată (220 - 230°C), în prezența acetatului de zinc cu rol de catalizator;
- utilizarea dietilen glicolului în câmp de microunde ca agent de depolimerizare a deșeurilor de PET;
- utilizarea polioliului rezultat **ca atare fără procesări sau aditivări suplimentare** în vederea realizării reacției de policondensare cu anhidrida maleică pentru a obține rășini poliesterice nesaturate.

Reacțiile care au loc sunt descrise prin următoarele ecuații ale reacțiilor:

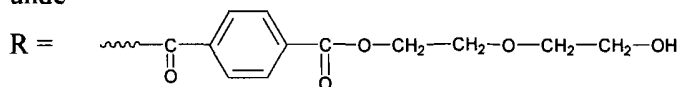
a) Depolimerizare



b) Policondensare



unde



În continuare sunt prezentate trei exemple de sinteză a unor poliesteri nesaturați și a rășinilor polistirenice corespunzătoare. Pentru toate exemplele de polioli și poliesteri nesaturați obținuți conform descrierii de brevet au fost efectuate analize de cromatografie pe gel permeabil, pentru care au fost identificate distribuțiile maselor moleculare și indicii de polidispersie.

Exemplul 1:

Într-un reactor industrial cu încălzire combinată prevăzut cu agitator mecanic și coloană de reflux, se introduc 35 kg PET mărunțit, 35 kg DEG și 0,14 kg acetat de zinc. Se încălzește la 220°C, timpul de reacție fiind de 2h (pentru solvoliză se utilizează o densitate de microunde cuprinsa in intervalul 0,040 – 0,600 kW/kg, de preferință între 0,150 – 0,350 kW/kg). Compusul obținut se caracterizează prin masa moleculară 1326 g/mol și un indice de polidispersie 1,34. Etapa următoare constă în reacția de policondensare. Peste produsul obținut în prima etapă se adăugă 24,5 kg anhidridă maleică, obținându-se la aceeași temperatură un PEN cu masa moleculară 4320 g/mol și un indice de polidispersie 1,91 după 2 h de reacție. Amestecul se răcește până la o temperatura de 60-70°C și se supune reticulării cu stiren. Astfel, pentru 1g PEN se utilizează 2 ml stiren și sistem de inițiere redox (naftenat de cobalt/hidroperoxid de metiletilcetonă) (*EDINA RUSEN ș.a., MATERIALE PLASTICE, Vol. 51, No. 2, 2014, pag. 185-189*).

Exemplul 2:

Într-un reactor industrial cu încălzire combinată prevăzut cu agitator mecanic și coloană de reflux, se introduc 42 kg PET mărunțit, 28 kg DEG și 0,14 kg acetat de zinc. Se

încălzește la 220°C, timpul de reacție fiind de 2h (pentru solvoliză se utilizează o densitate de microunde cuprinsa in intervalul 0,040 – 0,600 kW/kg, de preferință între 0,150 – 0,350 kW/kg). Compusul obținut se caracterizează prin masa moleculara 1000 g/mol și un indice de polidispersie 1,44. Etapa următoare constă în reacția de policondensare. Peste produsul obținut în prima etapă se adăugă 29,2 kg anhidridă maleică, obținându-se la aceeași temperatura un PEN cu masa moleculara 6000 g/mol și un indice de polidispersie 1,8 după 2 h de reacție. Amestecul se răcește și se supune reticulării cu stiren. Astfel, pentru 1g PEN se utilizează 2 ml stiren și sistem de inițiere redox (naftenat de cobalt/hidroperoxid de metiletilcetonă) (*EDINA RUSEN ș.a., MATERIALE PLASTICE, Vol. 51, No. 2, 2014, pag. 185-189*).

Exemplul 3:

Într-un reactor industrial cu încălzire combinată prevăzut cu agitator mecanic și coloană de reflux, se introduc 28 kg PET mărunțit, 42 kg DEG și 0,14 kg acetat de zinc. Se încălzește la 220°C, timpul de reacție fiind de 2h (pentru solvoliză se utilizează o densitate de microunde cuprinsa in intervalul 0,040 – 0,600 kW/kg, de preferință între 0,150 – 0,350 kW/kg). Compusul obținut se caracterizează prin masa moleculara 1600 g/mol și un indice de polidispersie 1,45. Etapa următoare constă în reacția de policondensare. Peste produsul obținut în prima etapă se adăugă 21,7 kg anhidridă maleică, obținându-se la aceeași temperatura un PEN cu masa moleculara 3456 g/mol și un indice de polidispersie 1,92 după 2 h de reacție. Amestecul se răcește și se supune reticulării cu stiren. Astfel, pentru 1g PEN se utilizează 2 ml stiren și sistem de inițiere redox (naftenat de cobalt/hidroperoxid de metiletilcetonă) (*EDINA RUSEN ș.a., MATERIALE PLASTICE, Vol. 51, No. 2, 2014, pag. 185-189*).

Revendicări:

1. Sinteza unor poliesteri nesaturați utilizând poliesteri polioli proveniți din solvoliza deșeurilor de PET într-un reactor industrial cu încălzire combinată bazată pe iradiere cu microunde și conducție termică.

2. Realizarea poliester poliolilor conform revendicării 1 presupune solvoliza deșeurilor de PET în prezența dietilen glicolului, în raport masic PET:DEG cuprins între 2 și 0,2, de preferință între 1 și 0,4, utilizând acetatul de zinc cu rol de catalizator în concentrații cuprinse între 0,1 – 1,0 % masic.

3. Realizarea solvolizei deșeurilor de PET conform revendicării 2 în prezența iradierii cu microunde utilizând o densitate de microunde cuprinsă în intervalul 0.040 – 0.600 kW/kg, de preferință între 0,150 – 0,350 kW/kg, la presiune normală și temperaturi moderate cuprinse între 220-230⁰C, durata procesului fiind de 2 – 4 ore;

4. Utilizarea poliester poliolilor, obținuți conform revendicării 3, ca atare fără procesări sau aditivări suplimentare, pentru a conferi caracteristici reologice adecvate pentru reacția de policondensare.

5. Sinteza unor poliesteri nesaturați pe baza unor poliesteri polioli obținuți conform revendicărilor 1, 2, 3 și 4, utilizând anhidrida maleică pentru reacția de policondensare, raportul masic poliester polioli : anhidridă maleică fiind situat de preferință în intervalul 0,3 – 1,8.