



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0401492-8 A**



(22) Data de Depósito: 28/04/2004
(43) Data de Publicação: 20/12/2005
(RPI 1824)

(51) Int. Cl⁷.:
C08G 63/91
C08G 63/80
C08J 11/04

(54) Título: **PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO PARA RECICLAGEM DE POLIÉSTERES**

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ (BR/RJ)

(72) Inventor(es): Christiane Rabello Nascimento, Marcos Lopes Dias

(74) Procurador: Alves, Vieira, Lopes & Atem Advogados

(57) Resumo: "PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO PARA RECICLAGEM DE POLIÉSTERES". É descrito um processo de polimerização no estado sólido (SSP) onde o aumento do peso molecular de poliésteres em forma de flocos provenientes de garrafas moldadas é conseguido com auxílio de agentes extensores de cadeia previamente solubilizados em um solvente, seguido de contato da solução de agente extensor com o poliéster durante o período de tempo ou condição de temperatura e pressão necessárias para inchamento do poliéster, evaporação do solvente e reação de policondensação para aumento do peso molecular. A reação é efetuada em reator (5) de leito fixo em presença de gás inerte para carrear os sub produtos da reação, sendo efetuada durante 2 a 6 horas, e sob temperaturas entre 120 e 255°C. Alternativamente a reação é efetuada sob pressão reduzida.

Relatório Descritivo

PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO PARA RECICLAGEM DE POLIÉSTERES

5 Campo Da Invenção

A presente invenção trata de um processo de polimerização no estado sólido (SSP – Solid State Polymerization) útil na reciclagem de poliésteres. Mais especificamente, a invenção trata de um processo de SSP onde o aumento do peso molecular de poliésteres em forma de flocos provenientes de garrafas moldadas é conseguido com auxílio de agentes extensores de cadeia previamente solubilizados em um solvente, seguido de contato da solução do agente extensor com o poliéster durante o período de tempo ou condição de temperatura e pressão necessárias para inchamento do poliéster, evaporação do solvente e reação de policondensação para aumento do peso molecular. Assim o processo dispensa a etapa de extrusão do agente extensor de cadeia com a resina.

Fundamentos Da Invenção

A disposição final adequada de produtos fabricados com diversos materiais tem sido um tema em evidência nas últimas décadas. Em virtude dos avanços tecnológicos e do aumento da produção, cada vez mais os resíduos gerados se tornam complexos e agressivos ao meio ambiente, aumentando a necessidade do planejamento para o destino do produto após o uso. Além disso, a solução mais comum, que é a disposição em aterros sanitários, tende a tornar-se inviável ao longo do tempo, na medida em que os centros urbanos crescem e o espaço disponível para a ampliação ou construção de novos aterros vai se restringindo. Nesse contexto, a reciclagem desponta como uma alternativa interessante para o destino dos resíduos sólidos. A reciclagem permite o retorno do material descartado como matéria prima para ser utilizada na manufatura de novos produtos, substituindo total ou parcialmente a matéria

prima virgem. Além da redução dos resíduos sólidos, a reciclagem possui as vantagens da geração de atividade econômica e conservação de matéria prima, sendo inclusive bem aceita pela sociedade.

5 Em relação ao vidro e alumínio, a reciclagem dos plásticos é considerada mais difícil em virtude do baixo preço e qualidade inferior do material reciclado. A grande variedade de plásticos, a dificuldade de identificação e separação entre eles dificulta e podem inviabilizar a reciclagem de certos artigos. Mesmo com boa separação e limpeza, a mistura de vários *grades* (materiais com especificações diferentes) ou a degradação resultante
10 do processamento podem restringir o número de aplicações possíveis para o plástico reciclado.

Apesar de o PET [poli (tereftalato de etileno)] ser um polímero comercializado há décadas sob forma de fibras, a reciclagem de PET ganhou impulso após o surgimento das garrafas de PET em 1977, essas garrafas
15 sendo atualmente a aplicação principal desse poliéster. Há um grande volume dessas garrafas, e sua facilidade de identificação e separação incentivam a reciclagem.

A aplicação mais comum para o PET reciclado a partir de garrafas tem sido a confecção de fibras para compor outros artigos. Apesar do menor peso
20 molecular resultante do re-processamento (reciclagem mecânica), a faixa de viscosidade intrínseca (V.I.) (0,60-0,75) ainda é suficiente para essa aplicação.

Já a confecção de garrafas ou chapas para termoformação requer que o PET reciclado tenha baixo índice de degradação e alto grau de pureza. Garrafas feitas com PET reciclado mecanicamente tendem a ficar opacas e
25 quebradiças.

A modificação química do PET com vistas ao seu reaproveitamento é uma outra abordagem considerada. Assim, pode-se promover a degradação do PET a ser reciclado até a obtenção dos monômeros que podem ser novamente polimerizados. Este processo é até o momento inviável devido ao
30 seu custo elevado. No entanto o PET pode ser modificado quimicamente para a obtenção de produtos intermediários que não requerem grau de pureza

elevado. Assim são obtidos oligômeros ramificados hidroxilados, usados na composição de tintas, e a produção de resinas insaturadas usadas na confecção de artefatos como banheiras e bancadas.

Uma outra alternativa para recuperar as faixas de V.I. úteis para a
5 confecção de garrafas de PET é promover o aumento do peso molecular do PET que se deseja reciclar utilizando agentes extensores de cadeia, que são substâncias contendo pelo menos dois grupos funcionais capazes de reagir com os grupos terminais de cadeia do PET, formando ligações estáveis. Desta forma, a quebra das cadeias devido às reações de degradação poderia ser
10 compensada pela formação de outras ligações, evitando ou minimizando a tendência à queda do peso molecular.

A reação dos flocos de PET a ser reciclado, com ou sem a adição de agente extensor, ocorre durante um processo conhecido na técnica como SSP (Solid State Polymerization). Esse processo é amplamente utilizado na
15 produção de PET virgem e começa a ser também utilizado na reciclagem. Em geral esses processos fazem uso de PET na forma de grânulos cristalizados.

Do ponto de vista ambiental, há continuamente busca por melhores processos para reciclagem de plásticos que levem a produtos de boa qualidade, restaurando as propriedades originais dos materiais, e isto, de um
20 modo economicamente viável.

A literatura descreve vários processos de pós-condensação de poliésteres via SSP.

A patente US 6.180.756 ensina adicionar um catalisador ou outro agente de tratamento sob forma de gás ou dissolvido em um líquido, o que melhora o
25 contato do polímero, tipicamente em forma de partícula ou pastilha, com o catalisador ou material de tratamento e, se o agente é suficientemente volátil, também facilita a remoção do agente do sistema. O agente é então facilmente removido do sistema após contato com o polímero pelo fluxo de gás inerte empregado em processos de polimerização no estado sólido e o produto de
30 polimerização resultante é substancialmente isento de catalisador ou de agente de tratamento.

Alternativamente, pode-se introduzir uma solução do aditivo em um solvente adequado, seguido pela remoção desse solvente. Conforme essa modalidade da patente US 6.180.756, as partículas de polímero são contatadas com o agente de tratamento, e após remoção do solvente, as
5 partículas de polímero revestidas são submetidas a polimerização no estado sólido em presença de um fluxo de vapor. Se o agente é suficientemente volátil, e a polimerização no estado sólido é suficientemente longa, o aditivo pode ser completamente removido pelo fluxo de vapor levando às mesmas vantagens do que no caso da adição de agentes voláteis no estado vapor.

10 Aditivos como catalisadores, agentes de tratamento, desativadores de catalisador, agentes de nucleação, antioxidantes, agentes estabilizadores de ultravioleta, plastificantes, estabilizadores térmicos, co-mônômeros, “tinting agents” e melhoradores de propriedades de barreira podem ser contatados com o polímero no polimerizador no estado sólido. Exemplos de aditivos de
15 catalisador úteis incluem ácido benzeno sulfônico, ácido metanossulfônico, ácido triflico (ácido trifluorometanosulfônico), ácidos tolueno sulfônicos, especialmente ácido p-tolueno sulfônico, outros ácidos voláteis de Bronsted e Lewis, titanato de tetra isopropoxi e antimonato tri butoxi.

O Exemplo 4 dessa patente norte-americana ilustra a aplicação da
20 adição de um catalisador na etapa de SSP a um PET sob forma peletizada que havia sido cristalizado por aquecimento a 160°C por 5 horas. 15 g dessas pelotas foram mergulhadas durante 3 minutos em uma solução de 5,0 g de ácido benzeno sulfônico em 100 mL de cloreto de metileno. A solução de catalisador foi drenada dos pellets e esses foram secos a vácuo deixando os
25 pellets revestidos de catalisador. Foi então efetuada SSP usando uma corrente de nitrogênio seco. Os resultados de V.I. indicam que somente após um longo tempo – 24 horas – houve um ligeiro aumento da V.I.

A patente US 6.180.756 não sugere nem descreve o uso de agentes extensores de cadeia em flocos de PET. Além disso, os resultados obtidos se referem a longos tempos de reação, o que é desestimulante como tecnologia a
30 ser aplicada para adição de outros agentes, como os extensores de cadeia.

Conforme a tecnologia da patente US 6.180.756, a partícula polimérica fica revestida com o catalisador ou agente, o que dá idéia que o agente fica depositado na superfície, o que reduz a eficácia dos resultados. O tempo de contato entre a solução e o polímero é bastante curto e, por isso, não deve ocorrer o inchamento do polímero. No processo proposto na presente invenção ocorre uma impregnação com o agente extensor e não apenas um efeito de revestimento. Ou seja, o agente permeia até camadas mais profundas e pode reagir nestas camadas. Essa patente norte-americana não cita se a partícula ou pastilha foi cristalizada antes de entrar em contato com a solução. Isto pode ter influência no fenômeno de absorção já que o material mais amorfo tem maior capacidade de inchamento.

A patente US 6.573.359 ensina um processo para a introdução tardia de aditivos em um processo para preparar polímeros de condensação. Os aditivos são introduzidos durante e de preferência, após a policondensação. O processo emprega um carreador reativo que não somente funciona como veículo para fornecer um ou mais aditivos, mas igualmente reage com os polímeros de condensação, fazendo a ligação do carreador reativo na resina polimérica. Isto impede a emergência do carreador reativo dos polímeros de condensação durante o processamento subsequente, como SSP, operações de secagem, operações de "spinning", extrusão de filme, e operações de moldagem por injeção. Isto também melhora a dispersão do aditivo nos polímeros de condensação e reduz a tendência do carreador para depositar no equipamento de processamento do polímero durante a SSP.

Os polímeros de condensação que podem ser submetidos ao processo da patente US 6.573.359 incluem, sem limitação, poliésteres, poliuretanas, policarbonatos, poliamidas, e poliimidas. Poliésteres como PET, PTT e PBT são preferidos.

O carreador reativo deve ser capaz de combinar com os polímeros de condensação de modo que seja não extraível durante as operações de processamento subsequentes. O carreador é líquido ou lama a cerca de 100°C, de preferência líquido ou lama a temperaturas entre 20 e 60°C. Não há

necessidade de extrusão ou sistemas de aquecimento complexos para introduzir o carreador nos polímeros de condensação. O carreador não representa mais do que cerca de 1% em peso da resina polimérica. De preferência o carreador reativo é 0,1 % em peso da resina, ou até 0,05% em peso de modo a reduzir quaisquer efeitos adversos.

Alternativamente o carreador pode incluir ácidos dímeros ou trímeros e anidridos. O carreador pode conter grupos funcionais internos que reagem com os polímeros de condensação.

Um exemplo do processo conforme a patente US 6.573.359 inclui fazer reagir ácido tereftálico e glicol etilênico em uma reação de esterificação aquecida para formar monômeros e oligômeros de ácido tereftálico e glicol etilênico, e polimerizar esses monômeros e oligômeros via policondensação no estado fundido para formar polímeros de tereftalato. Após isto, um aditivo é introduzido nos polímeros de poli tereftalato de etileno usando um carreador reativo, que facilita mistura uniforme no interior do fundido. De preferência o carreador reativo é um poliol (por exemplo, glicol polietilênico) com peso molecular que permita que ele seja bombeado a temperaturas inferiores a 60°C e que é introduzido nos polímeros de PET em quantidades tais que as propriedades aparentes dos polímeros não sejam significativamente afetadas. Os polímeros de PET são então formados em *chips* ou *pellets* antes de serem polimerizados no estado sólido. O poliol se torna não extraível durante operações subsequentes. Os aditivos de acordo com essa patente norte-americana incluem redutores de atrito, estabilizadores, argilas ou sílicas, corantes, anti-oxidantes, agentes de ramificação, agentes de barreira de oxigênio, agentes de barreira de dióxido de carbono, capturadores de oxigênio, retardadores de chama, agentes de controle de cristalização, agentes redutores de acetaldeído, modificadores de impacto, desativadores de catalisador, melhoradores de resistência do fundido, agentes anti-estáticos, lubrificantes, extensores de cadeia, agentes de nucleação, solventes, cargas e plastificantes.

Embora a patente US 6.573.359 contemple a adição de um composto que pode ser um extensor de cadeia sem necessidade de processos de extrusão, a adição proposta é feita no fundido.

- 5 - Além disso, deve-se notar que a substância denominada "carreador reativo" é uma única substância que funciona como carreador, mas também é capaz de reagir. Isto limita o número de substâncias possíveis, pois é necessário que a mesma esteja no estado líquido na faixa de 20 a 100 graus.

Já na presente invenção existem duas substâncias: O solvente, que funciona como um carreador e deve ter ponto de ebulição abaixo da
10 temperatura usada na SSP, e o agente extensor de cadeia (substância reativa). Note-se que o solvente não solubiliza o polímero e sim o agente extensor. Isto torna possível que substâncias reativas sólidas, na faixa de temperatura mencionada no presente pedido, possam ser adicionadas ao polímero de poliéster.

15 Embora a adição de diversos aditivos, inclusive os agentes extensores de cadeia, possa ser feita no estado fundido, este procedimento acarreta algumas desvantagens em decorrência da temperatura ser mais elevada neste processo. Exemplificando:

i) Se o agente extensor for muito reativo, ele reagirá pontualmente, ou seja,
20 não haverá tempo de ele se homogeneizar na massa polimérica antes de reagir;

ii) Mesmo quando a homogeneização é razoável, podem ocorrer problemas de escurecimento do polímero em virtude de reações laterais que ocorrem simultaneamente.

25 A patente US 6.245.863 ensina um processo para a produção de resinas de poliésteres aromáticos a partir de resinas com V.I. de 0,1 a 0,4 dl/g que compreende as etapas de misturar fisicamente a resina com um dianidrido de um ácido tetracarboxílico, extrudar a resina sob forma de uma fita, resfriar a fita ou os chips que podem ser obtidos cortando a fita, a uma temperatura
30 entre 150°C e 210°C e mantendo a temperatura durante tempo suficiente para

obter um produto cristalino. O produto cristalino é então submetido a SSP para que a V.I. atinja valores de até 1,2 dl/g.

As patentes US 6.228.302 e 5.902.864 são similares à patente US 6.245.863 já que adicionam o agente extensor de cadeia através de um processo de extrusão, que degrada em parte o polímero, cristalizam o polímero extrudado e em seguida efetuam a SSP.

A patente US 5.334.669 ensina um processo para a poliadição no estado sólido de uma resina de poliéster no qual a resina, misturada em estado fundido com um dianidrido de um ácido aromático tetracarboxílico é granulada, cristalizada e depois melhorada ("upgraded"), onde a cristalização e temperatura de upgrade está na faixa entre a T_g e 170°C, de preferência entre 130°C e 170°C.

Conforme as patentes brasileiras PI 9006963 e 9204811, e também a publicação europeia EP 0422282A1, o anidrido piromelítico reage durante a SSP do PET virgem, reduzindo significativamente o tempo necessário para alcançar o peso molecular desejado. A adição do anidrido ao PET virgem é feita em extrusora de dupla rosca, com a reação de extensão ocorrendo no estado sólido.

A patente US 5780520 ensina o uso de acetato de etila para inchar o PET e solvatar os contaminantes.

Deste modo, verifica-se que os documentos do estado da técnica ou não adicionam agentes extensores de cadeia na etapa de SSP, ou quando o fazem, é via extrusão e cristalização antes da etapa de SSP. Embora outros processos cite a adição de aditivos ao pré-polímero sem extrusão, a adição é feita ao fundido (US 6.573.359).

Portanto, há ainda na técnica a necessidade de um processo de SSP onde o agente extensor de cadeia previamente solubilizado em um solvente seja adicionado a um poliéster na forma de flocos, grânulos ou partículas, seguido de inchamento da resina de poliéster e SSP em presença de gás inerte ou vácuo, sob condições de SSP para aumentar a V.I. da resina, e

recuperar uma resina com V.I, aumentada após o tempo de residência requerido, tal processo sendo descrito e reivindicado no presente pedido.

Sumário Da Invenção

- 5 De um modo amplo, o processo de polimerização no estado sólido de acordo com a invenção compreende:
- a) Prover uma resina de poliéster em flocos, com V.I. entre 0,45 e 0,82;
 - b) Prover um agente extensor de cadeia;
 - c) Solubilizar o agente extensor de cadeia em um solvente em concentração
 - 10 entre 0,05 e 5% p/v;
 - d) contatar a resina de poliéster com a solução de agente extensor de cadeia durante o período de tempo ou condição de pressão e temperatura necessários para inchamento da resina;
 - e) evaporar o solvente antes ou durante a SSP;
 - 15 f) efetuar a reação de SSP para aumentar a V.I. da resina introduzindo a resina inchada em reator de SSP dotado de circulação de gás inerte ou com aplicação de vácuo sob temperatura entre 120 e 255°C, durante o período de tempo necessário para aumentar a V.I.;
 - g) recuperar a resina de poliéster com V.I. aumentada até valores entre 0,7 e
 - 20 3,0.

A resina de poliéster a ser submetida ao processo de SSP é recozida antes de entrar em contato com o agente extensor de cadeia. Condições típicas de recozimento compreendem 130°C-190°C durante 2-20 h.

Alternativamente a resina de poliéster dispensa o recozimento antes do

25 processo de SSP.

Assim, a invenção provê um processo de polimerização no estado sólido onde um extensor de cadeia previamente dissolvido em um solvente é feito contatar flocos de poliésteres cristalizados, sob condições de SSP e sob fluxo de gás inerte ou vácuo, pelo que é aumentada a V.I. do poliéster.

30 A invenção provê ainda um processo de polimerização no estado sólido que dispensa adição de extensor de cadeia por meio de extrusão.

Breve Descrição Dos Desenhos

A FIGURA 1 anexa ilustra o sistema empregado na invenção para efetuar o processo de SSP.

5 A FIGURA 2 anexa ilustra curvas de SEC de amostras impregnadas em solução de OXZ (0 e 1,25%) em acetona, submetidas a SSP a 190°C por diversos tempos de residência.

1 – $M_w = 56000$; 0% OXZ : 6h de SSP.

2 – $M_w = 57000$; 1,25% OXZ : 6h de SSP.

10 3 – $M_w = 48000$; 0% OXZ : 4h de SSP.

4 – $M_w = 58000$; 1,25% OXZ : 4h de SSP.

5 – $M_w = 44000$; 0% OXZ : 2h de SSP.

6 – $M_w = 47000$; 1,25% OXZ : 2h de SSP.

15 A FIGURA 3 anexa ilustra curvas de SEC para M_w de amostras de PET impregnadas com OXZ (0, 0,5 e 1,25%) em acetona, submetidas a SSP a 210°C, com diferentes tempos de residência.

1 – $M_w = 63000$; 0% OXZ : 6h de SSP.

2 – $M_w = 67000$; 0,5% OXZ : 6h de SSP.

3 – $M_w = 56000$; 0% OXZ : 4h de SSP.

20 4 – $M_w = 64000$; 1,25% OXZ : 4h de SSP.

5 – $M_w = 40000$; 0% OXZ : 2h de SSP.

6 – $M_w = 47000$; 0,5% OXZ : 2h de SSP.

7 - $M_w = 52000$; 1,25% OXZ : 2h de SSP.

25 A FIGURA 4 anexa ilustra curvas de SEC para M_w de amostras de PET impregnadas com OXZ em clorofórmio, submetidas a SSP a 190°C, com diferentes tempos de residência.

1 – $M_w = 52000$; 0% OXZ : 6h de SSP.

2 – $M_w = 75000$; 0,5% OXZ : 6h de SSP.

3 – $M_w = 46000$; 0% OXZ : 4h de SSP.

30 4 – $M_w = 65000$; 1,25% OXZ : 4h de SSP.

5 – $M_w = 44000$; 0% OXZ : 2h de SSP.

6 – $M_w = 56000$; 1,25% OXZ : 2h de SSP.

A FIGURA 5 anexa ilustra curvas de SEC para M_w de amostras de PET impregnadas com OXZ (0, 0,5 e 1,25%) em clorofórmio, submetidas a SSP a 210°C, com diferentes tempos de residência.

5 1 – $M_w = 63000$; 0% OXZ : 6h de SSP.

 2 – $M_w = 78000$; 0,5% OXZ : 6h de SSP.

 3 – $M_w = 56000$; 0% OXZ : 4h de SSP.

 4 – $M_w = 63000$; 0,5% OXZ : 4h de SSP.

 5 – $M_w = 74000$; 1,25% OXZ : 4h de SSP.

10 6 – $M_w = 39000$; 0% OXZ : 2h de SSP.

 7 – $M_w = 50000$; 0,5% OXZ : 2h de SSP.

 8 – $M_w = 54000$; 1,25% OXZ : 2h de SSP.

A FIGURA 6 anexa ilustra curvas de SEC para M_w de amostras de PET impregnadas com OXZ (0, 0,5 e 1,25%) em clorofórmio, submetidas a SSP a 230°C, com diferentes tempos de residência.

15 1 – $M_w = 111000$; 0% OXZ : 6h de SSP.

 2 – $M_w = 80000$; 0,5% OXZ : 6h de SSP.

 3 – $M_w = 108000$; 1,25% OXZ : 6h de SSP.

 4 – $M_w = 85000$; 0% OXZ : 4h de SSP.

20 5 – $M_w = 95000$; 0,5% OXZ : 4h de SSP.

 6 – $M_w = 100000$; 1,25% OXZ : 4h de SSP.

 7 – $M_w = 57000$; 0% OXZ : 2h de SSP.

 8 – $M_w = 81000$; 0,5% OXZ : 2h de SSP.

 9 – $M_w = 72000$; 1,25% OXZ : 2h de SSP.

25 A FIGURA 7 anexa ilustra curvas de DSC para o primeiro resfriamento após a fusão, das amostras impregnadas em solução de OXZ e clorofórmio, submetidas a SSP a 230°C.

 1 - 0% OXZ : 6h de SSP ; $T_{cc} = 148^\circ\text{C}$; $\Delta H_{cc} = 5,5\text{J/g}$

 2 – 1,25% OXZ : 2h de SSP ; $T_{cc} = 149^\circ\text{C}$; $\Delta H_{cc} = 9,7\text{J/g}$

30 3 – 1,25% OXZ : 4h de SSP

 4 – 1,25% OXZ : 6h de SSP

A FIGURA 8 anexa ilustra curvas de DSC para o primeiro aquecimento das amostras impregnadas em solução de OXZ em clorofórmio, para SSP a 230°C.

- 1 - 0% OXZ : 6h de SSP ; $T_m = 261^\circ\text{C}$; $\Delta H_m = 59,6\text{J/g}$
- 5 2 - 1,25% OXZ : 2h de SSP ; $T_m = 255^\circ\text{C}$; $\Delta H_m = 58,7\text{J/g}$
- 3 - 1,25% OXZ : 4h de SSP ; $T_m = 265^\circ\text{C}$; $\Delta H_m = 44,8\text{J/g}$
- 4 - 1,25% OXZ : 6h de SSP ; $T_m = 267^\circ\text{C}$; $\Delta H_m = 35,8\text{J/g}$

10 A FIGURA 9 anexa ilustra a variação da viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) de amostras reagidas com ANP comparadas com amostras sem ANP.

- 1 - 0,5% de ANP (impregnado), 6h de SSP
- 2 - 0,5% de ANP (extrusado), 6h de SSP
- 3 - Floco puro, 6h de SSP
- 4 - Floco puro, 0h de SSP

15

Descrição Detalhada Da Invenção

Conforme a invenção, poliésteres reciclados são contatados com um agente extensor de cadeia previamente dissolvido em um solvente, orgânico ou não, o solvente é evaporado antes ou durante a SSP e o poliéster inchado é submetido a polimerização no estado sólido para aumento da Viscosidade Intrínseca (ou peso molecular). Gás nitrogênio aquecido é utilizado para arrastar para fora do reator os sub-produtos indesejáveis da reação. Vácuo também pode ser usado para este fim.

25 Embora a invenção seja especificamente descrita para PET, a tecnologia proposta se aplica igualmente para outros poliésteres como PTT [poli(tereftalato de trimetileno)], PEN [poli(naftalato de etileno)], PBT [poli(tereftalato de butileno)], poliamidas e demais polímeros com grupamentos capazes de reagir com substâncias bi ou polifuncionais.

30 Os valores médios de V.I. para os materiais de poliéster antes da SSP variam entre 0,45 e 0,82. Já após serem submetidos a SSP os valores de V.I. atingem entre 0,7 e 3,0.

O gás inerte que serve para remover os produtos de reação indesejáveis resultantes da reação de SSP é geralmente nitrogênio devido a seu baixo custo, mas outros gases tais como o CO₂ e gases nobres também podem ser usados.

5 A vazão de gás inerte está entre $7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ e $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ por grama de PET. Uma vazão preferida está entre $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ por grama de PET e $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ por grama de PET.

10 Embora a invenção não contemple especificamente o reciclo do gás nitrogênio utilizado, é possível industrialmente considerar esta hipótese por razões econômicas.

Além de ser útil para introduzir extensores de cadeia em um polímero do tipo PET, o processo da invenção pode igualmente ser aplicado para a introdução de outros aditivos em uma polimerização SSP, como redutores de atrito, estabilizadores, argilas ou sílicas, corantes, anti-oxidantes, agentes de ramificação, agentes de barreira de oxigênio, agentes de barreira de dióxido de carbono, capturadores de oxigênio, retardadores de chama, agentes de controle de cristalização, agentes redutores de acetaldeído, modificadores de impacto, desativadores de catalisador, melhoradores de resistência do fundido, agentes anti-estáticos, lubrificantes, agentes de nucleação, solventes, cargas e plastificantes.

20 Quanto aos solventes adequados para solubilização do agente de extensão, vários compostos são úteis. Especialmente benéfico é o CO₂ supercrítico, além dos organo-clorados como clorofórmio e tetra-cloreto de carbono, cetonas e éteres.

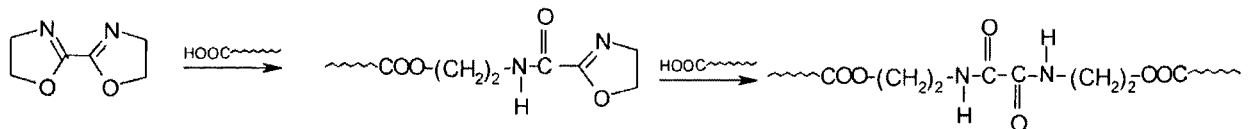
25 Reação de extensão de cadeia é aquela em que uma substância reage com os grupos terminais de pelo menos duas moléculas de polímero, levando assim ao aumento do peso molecular. No caso do PET é considerado como agente extensor de cadeia qualquer substância capaz de reagir com pelo menos dois grupos terminais, ou seja, com duas carboxilas, duas hidroxilas ou
30 uma hidroxila e uma carboxila.

Agentes extensores de cadeia ou simplesmente extensores de cadeia para PET são as bis(oxazolinias), dianidridos, diimidoepóxidos, diisocianatos, carbodiimidas, bis(di-hidroxazinas), bis(n-acil-lactamas) e fosfitos orgânicos, entre outros.

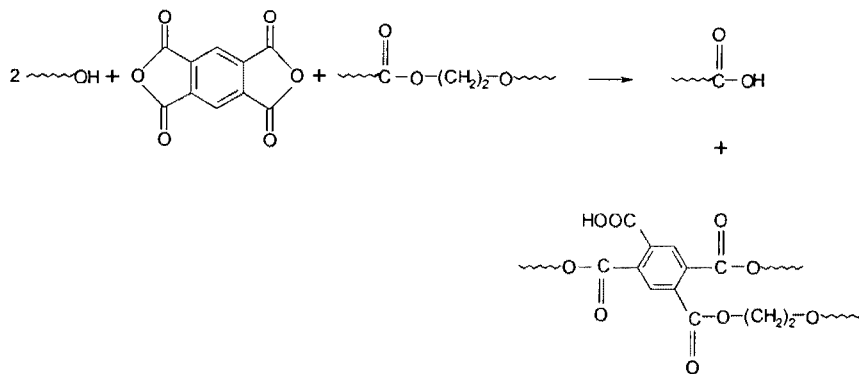
- 5 A 2,2'-bis(2-oxazolina) é um agente de extensão de cadeia particularmente útil pois não gera sub produtos nem ramificações, reagindo apenas com os grupos carboxila terminais, o que confere maior resistência hidrolítica ao PET.

A equação (1) abaixo ilustra a ação da 2,2'-bis(oxazolina) frente ao PET:

10



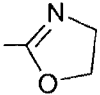
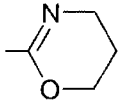
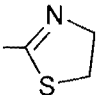
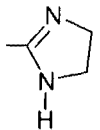
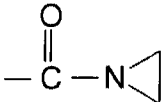
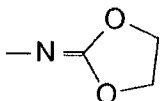
Já os diisocianatos e dianidridos reagem com as hidroxilas terminais e podem levar à formação de ramificações, conforme a equação (2) abaixo:



15

- A Tabela 1 abaixo lista alguns compostos heterocíclicos que podem atuar como extensores de cadeia de PET com a vantagem de não gerar sub produtos na reação de extensão e de reagirem com as carboxilas terminais, favorecendo a estabilidade hidrolítica do poliéster.
- 20

TABELA 1

Composto	Segmento reativo	Cadeia estendida
Bis-2-oxazolinás		$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHC(=O)-D-C(=O)NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$
Bis-5,6-dihidro-4H-1,3-oxazinas		$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHC(=O)-D-C(=O)NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$
Bis-2-tiazolinás		$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHC(=S)-D-C(=S)NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$
Bis-2-imidazolinás		$\text{-HN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHC(=O)-D-C(=O)NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-}$
Bis-N-acilaziridinas	-C(=O)-N 	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHC(=O)-D-C(=O)NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$
Bis-iminocarbonatos	-N=C 	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCNH-D-NHCO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$

D : Um radical que compreende um segmento de cadeia qualquer, como $\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ sem estar limitado a estes

5 A concentração do agente extensor de cadeia útil para as finalidades da invenção está entre 0,05 e 5% p/v em relação ao solvente. Uma concentração preferida é entre 0,5 e 1,25% p/v .

10 O poliéster utilizado na invenção é proveniente de garrafas de refrigerante de 2 L de capacidade. As garrafas são inspecionadas, lavadas, moídas, e secas a temperatura ambiente. Rótulos, tampas e adesivos são retirados antes da lavagem. O material é separado por faixa granulométrica, a faixa selecionada estando entre 2,00 e 2,83 mm.

Eventuais impurezas do PET reciclado podem ser extraídas com uso de dióxido de carbono em estado supercrítico.

Alternativamente pode ser utilizado um solvente orgânico como acetato de etila para inchar o PET e solvatar os contaminantes e ser posteriormente facilmente removido.

5 A fim de reduzir a tendência à descoloração ou ao amarelecimento do PET reciclado, que pode causar efeito negativo sobre a percepção do produto pelo consumidor, podem ser adicionados fosfitos orgânicos em concentração entre 0,2 a 0,5% em peso. Os fosfitos orgânicos são antioxidantes de eficiência comprovada e em concentrações elevadas atuam como agentes de extensão de cadeia em PET e náilon.

10 Tendo em vista que a adição de agente extensor de cadeia realizada durante um processo de extrusão conforme praticado na técnica pode acarretar uma certa dose de degradação do material de poliéster, as pesquisas da Requerente foram dirigidas para a adição do extensor de cadeia solubilizado em solvente, e a solução obtida adicionada ao PET cristalizado, com inchamento do PET, após o que o solvente é evaporado e a reação de SSP efetuada em presença de gás inerte sob condições de temperatura e 15 tempo de reação adequadas para atingir a V.I. desejada.

Os flocos de PET são cristalizados previamente sob condições de 130-190°C e 2 – 20 horas. Uma condição típica é 150°C/4 h. Outra condição é 20 150°C/16 horas.

Alternativamente os flocos de PET são utilizados sem cristalização prévia.

Alternativamente o solvente é evaporado durante a reação de SSP.

O processo da invenção é ilustrado de modo esquemático pela Figura 1.

25 Conforme a Figura 1, o sistema utilizado para efetuar a reação de SSP no poliéster compreende uma coluna de secagem (1) de gás inerte como nitrogênio contendo peneira molecular, o gás nitrogênio sendo introduzido na coluna (1) via uma linha (2) e em seguida dirigido para um sistema de aquecimento (3) destinado a aquecer o gás nitrogênio, que é então dirigido 30 após aquecimento via a linha (4) para um reator de SSP (5), seguido de um pirômetro (6) para monitorar a temperatura do gás que sai do reator (5) via a

linha (7). O reator (5) é um reator usual de SSP, de leito fixo, o material poliéster previamente impregnado com a quantidade adequada de agente extensor de cadeia sendo introduzido no reator (5) e após o tempo de residência determinado, o material poliéster com V.I. aumentada é retirado pelo fundo do reator (5).

No caso de não ser desejado aquecer o gás inerte o by-pass A dispensa o sistema de aquecimento (3).

O tempo de residência no reator de SSP pode se estender desde 0,5 hora até 15 horas ou mais. Um tempo de residência preferido é entre 2 e 6 horas.

Os experimentos considerados no processo da invenção envolvem o uso de 2,2-bis(2'-oxazolina) (OXZ) como um agente extensor de cadeia, em concentração de 0,5 e 1,25% (p/v) em dois solventes, acetona e clorofórmio (método de impregnação). Os solventes são utilizados secos. Para a impregnação, uma quantidade de 13 g de flocos previamente secos é adicionada à solução, permanecendo em repouso de um dia para o outro até que um alto grau de inchamento seja atingido. O solvente é então evaporado e o material é colocado imediatamente no reator de SSP.

Um outro extensor de cadeia empregado nos experimentos é o anidrido piromelítico (ANP) adicionado tanto pelo método de impregnação quanto, à guisa de exemplo comparativo, por extrusão. No método de impregnação conforme a invenção foi utilizada a concentração de 0,5% (p/v). Já no processo de extrusão foram utilizadas as concentrações de 0,1, 0,5 e 1% (p/p). O agente extensor é misturado aos flocos secos imediatamente antes da extrusão. O filamento obtido é picotado para ser utilizado na SSP. O perfil de temperatura na extrusora é 100-220-240-250°C e a rotação do parafuso, de 40 rpm.

A fim de determinar as condições ideais de processo para a invenção, foram efetuados experimentos visando determinar a influência das variáveis de processo – tempo e temperatura de reação.

As condições reacionais são:

Tempo: 2, 4 e 6 horas

Temperatura: 190, 210 e 230°C.

É igualmente determinada a influência dos agentes extensores de cadeia e solventes utilizando as variáveis de processo otimizadas.

Os resultados experimentais que levaram à invenção foram analisados por diversas técnicas normalmente empregadas pelos especialistas. Essas técnicas serão brevemente comentadas a seguir.

• **Cromatografia de Exclusão por Tamanhos - SEC (Size Exclusion Chromatography)** Esta técnica permite a determinação dos pesos moleculares numérico (M_n) médio e ponderal médio (M_w) e da polidispersão através da comparação entre os tempos de retenção das amostras de

polímeros e dos padrões dentro da coluna de fracionamento.

Amostras moídas foram caracterizadas por SEC nas condições abaixo:

Sistema cromatográfico constituído de:

- Refratômetro diferencial – Waters Associates Incorporated, Waters 410;
- Bomba de vazão controlada - Waters Associates Incorporated, Waters 510 Pump;
- Software de aquisição e processamento de dados Millenium 2.10

T de análise: 22-27°C

Eluente: 1,1,1,3,3,3- hexafluor –2-propanol (HFIP)

Concentração das soluções injetadas: 0,1%

Volume de injeção : 200 μ l

Vazão: 1,0 ml/min

Coluna: 3 colunas Ultrastyrigel com porosidades de 10^3 , 10^4 e 10^5 Å.

Tendo em vista a não disponibilidade de padrões de PET, para efetuar a calibração necessária do aparelho foram correlacionados os pesos moleculares de uma série de padrões monodispersos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com o volume de retenção do pico. O fator de correção obtido é de 0,57 para amostras de PET nas condições experimentais. Além disso, devido a sua menor variação, foi escolhido o peso molecular ponderal médio M_w para a comparação entre as diversas amostras.

- **Calorimetria Diferencial de Varredura DSC (Differential Scanning Calorimetry)**

A calorimetria diferencial de varredura é um método que permite detectar as transições térmicas ocorridas durante o aquecimento e resfriamento dos materiais. Por DSC foram determinadas a temperatura de transição vítrea T_g , as temperaturas de cristalização ocorridas durante o aquecimento T_{ch} e resfriamento T_{cc} , a temperatura de fusão cristalina T_m e as entalpias de cristalização e fusão (ΔH_{ch} , ΔH_{cc} e ΔH_m). As entalpias foram calculadas pelo processador de dados acoplado ao equipamento que converte a área sob o pico relativo à transição em entalpia por comparação com um material padrão, o elemento índio. As temperaturas relativas às transições de 1ª ordem foram lidas no máximo da curva.

As condições em que as amostras foram caracterizadas por DSC compreendem:

15 Temperatura: 30-300°C

Velocidade de aquecimento ou resfriamento: 10°C/min

Atmosfera de N_2 .

- **Reologia em reômetro tipo cone-placa**

Equipamento : Reômetro tipo cone-placa ARES – Rheometric Scientific

20 A análise é realizada em atmosfera de nitrogênio, à temperatura de 280°C. O polímero é submetido a um campo de deformação em cisalhamento simples, sendo determinada a viscosidade em regime permanente de cisalhamento ($\eta(\dot{\gamma})$), em taxas de cisalhamento na faixa de 0,001 a 100 s^{-1} . O reômetro possui geometria do tipo cone-placa.

25 A invenção será a seguir ilustrada pelos seguintes Exemplos, que não devem ser considerados limitativos.

EXEMPLO 1A

Este Exemplo ilustra o uso de 2,2'-bis-oxazolina (OXZ) solubilizada em acetona como agente extensor de cadeia para o PET flocos obtido de garrafas de refrigerante.

30

As condições experimentais para a SSP foram como mencionado acima: tempos de reação 2, 4 e 6 horas, T 190°C, fluxo de $8,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ por grama de PET. A concentração de OXZ é de 1,25%. Como comparação foi feito um experimento idêntico em todos os sentidos exceto que a amostra não continha OXZ.

5

Os resultados de M_w obtidos pela técnica de SEC estão listados abaixo na Tabela 2.

TABELA 2

OXZ (%)	Tempo de residência (horas)	M_w	Curva n°
Zero	2	44000	5
	4	48000	3
	6	56000	1
1,25	2	47000	6
	4	58000	4
	6	57000	2

10

As curvas de SEC relativas a este Exemplo estão ilustradas na Figura 2.

EXEMPLO 1B

Este Exemplo ilustra uma reação de SSP com uma amostra de PET similar à do Exemplo 1A somente que a reação foi efetuada à temperatura de 210°C, todas as outras condições sendo mantidas. Os resultados obtidos para M_w com auxílio da técnica de SEC estão listados na Tabela 3 abaixo.

15

TABELA 3

OXZ (%)	Tempo de residência (horas)	M_w	Curva n°
Zero	2	40000	5
	4	56000	3
	6	63000	1
0,5	2	47000	6
	6	67000	2
1,25	2	52000	7
	4	64000	4

As curvas de SEC relativas a este Exemplo estão ilustradas na Figura 3.

20

EXEMPLO 2A

Este Exemplo ilustra o uso de 2,2'(2-bis-oxazolina) (OXZ) solubilizada em clorofórmio como agente extensor de cadeia para o PET flocos obtido de garrafas de refrigerante.

5 As condições experimentais para a SSP foram como mencionado acima: tempos de reação 2, 4 e 6 horas, T 190°C. As concentrações de OXZ foram de 1,25% e 0,5%. Como comparação foi feito um experimento idêntico em todos os sentidos exceto que a amostra não continha OXZ.

A Figura 4 ilustra as curvas de SEC para este Exemplo.

10 Os resultados de M_w obtidos pela técnica de SEC estão listados abaixo na Tabela 4.

TABELA 4

OXZ (%)	Tempo de residência (horas)	M_w	Curva n°
Zero	2	44000	5
	4	46000	3
	6	52000	1
0,5	6	75000	2
1,25	2	56000	6
	4	65000	4

15 Analogamente ao observado quando acetona foi usada como solvente para solubilizar o agente extensor de cadeia, as amostras impregnadas com solução de OXZ em clorofórmio apresentaram valores superiores de peso molecular em relação às amostras que não foram impregnadas. Contudo a magnitude da variação observada foi superior em relação à acetona.

20 O fato de que soluções mais concentradas de OXZ utilizadas a 210 e 230°C promovem aumentos maiores de peso molecular parece indicar que a solução de OXZ pode permear nas camadas mais profundas do floco e promover também nesta região a extensão de cadeia.

EXEMPLO 2B

25 Este Exemplo ilustra uma reação de SSP com uma amostra de PET similar à do Exemplo 2A somente que a reação foi efetuada à temperatura de

210°C, todas as outras condições sendo mantidas. Os resultados obtidos para M_w com auxílio da técnica de SEC estão listados na Tabela 5 abaixo.

TABELA 5

OXZ (%)	Tempo de residência (horas)	M_w	Curva n°
Zero	2	39000	6
	4	56000	3
	6	63000	1
0,5	2	50000	7
	4	63000	4
	6	78000	2
1,25	2	54000	8
	4	74000	5

5

As curvas de SEC relativas a este Exemplo estão ilustradas na Figura 5.

EXEMPLO 2C

Este Exemplo ilustra uma reação de SSP com uma amostra de PET similar à do Exemplo 2A somente que a reação foi efetuada à temperatura de 230°C, todas as outras condições sendo mantidas. Os resultados obtidos para M_w com auxílio da técnica de SEC estão listados na Tabela 6 abaixo.

10

TABELA 6

OXZ (%)	Tempo de residência (horas)	M_w	Curva n°
Zero	2	57000	7
	4	85000	4
	6	111000	1
0,5	2	81000	8
	4	95000	5
	6	80000	2
1,25	2	72000	9
	4	100000	6
	6	108000	3

15

As curvas de SEC relativas a este Exemplo estão ilustradas na Figura 6.

E a Tabela 7 abaixo mostra a diferença entre os pesos moleculares das amostras impregnadas e puras, submetidas a SSP, em diversas temperaturas,

tempos de residência e concentração de OXZ.

TABELA 7

Temp.da SSP (°C)	$\Delta \bar{M}_w$					
	2h de reação		4h de reação		6h de reação	
	0,5% OXZ	1,25% OXZ	0,5% OXZ	1,25% OXZ	0,5% OXZ	1,25% OXZ
190	- 100	12000	20000	17500	23400	3900
210	10400	14100	6200	18000	14500	11900
230	23700	14700	9900	14550	*	*

$\Delta \bar{M}_w = \bar{M}_{wi} - \bar{M}_{wp}$, onde \bar{M}_{wi} é o peso molecular ponderal médio do material que foi impregnado e \bar{M}_{wp} é o peso molecular ponderal médio do material puro, reagido nas mesmas condições;

- 5 * Neste caso, a distorção causada pelo pico secundário afetou muito os valores de \bar{M}_w calculados para o pico principal, contudo, pela observação das curvas de SEC [Figura 6], verifica-se que: $\Delta \bar{M}_{wi} (1,25\%) > \Delta \bar{M}_{wi} (0,5\%) > \Delta \bar{M}_{wp}$

Em relação à Figura 6, nota-se o aparecimento de um outro pico menor numa região de mais alto peso molecular. Isto significa que a amostra possui uma fração de moléculas com peso molecular muito elevado, só que com o sistema de cromatografia utilizado não foi possível calcular o valor do peso molecular desta fração, pois os pesos moleculares dos padrões eram menores. Ou seja, todos os valores calculados dizem respeito ao pico principal (o maior), mas nas amostras existem moléculas de peso molecular mais elevado relacionados ao pico secundário (o menor) e que não pôde ser calculado. Quando o pico secundário aumenta de tamanho, isto significa que aumentou a fração de moléculas de altíssimo peso molecular, mas ao observar o valor do Mw calculado, verifica-se que esse valor está baixo. Isto ocorre porque o cálculo não levou em conta este pico secundário e a linha base não pôde ser traçada adequadamente, pois os dois picos começam a se superpor. Em suma, muitas vezes, comparando-se os cromatogramas nota-se que a amostra com OXZ tem peso molecular maior mas o valor calculado do Mw não demonstra isto.

25 As Figuras 7 e 8 são curvas de DSC que dão informações sobre as propriedades térmicas e tendência à cristalização do material. As amostras

comparadas são justamente as reagidas com OXZ a 230°C, conforme a Figura 6. Sabe-se da teoria que quanto maior for o peso molecular, menor será a tendência à cristalização e, portanto, o pico referente à cristalização tende a diminuir de tamanho conforme o peso molecular cresce.

5 Observa-se na Figura 7 que a amostra que reagiu por 6 horas com 0% de OXZ (curva 1) e a amostra com 1,25% de OXZ reagida durante 2 horas (curva 2) apresentaram um pico de cristalização enquanto que as amostras com 1,25% de OXZ, reagidas por 4 e 6 horas (curvas 3 e 4, respectivamente) não apresentaram pico de cristalização. Os valores para T_{cc} para as curvas 1 e
10 2 são respectivamente 148°C e 149°C, enquanto os valores para ΔH_{cc} para as mesmas amostras são respectivamente 5,5 J/g e 9,7 J/g.

Apesar de o M_w calculado da amostra da curva 1 ter sido maior do que o das amostras das curvas 3 e 4, a menor tendência à cristalização demonstrada pelas amostras contendo OXZ é mais uma comprovação de que
15 os pesos moleculares reais destas amostras são superiores ao da amostra reagida sem OXZ.

A Figura 8 mostra a primeira corrida de aquecimento feita em DSC, registrando as propriedades térmicas e a cristalinidade do material que deixa o reator. A cristalização é um processo que também ocorre durante a SSP, por
20 isso é esperado que o pico de fusão observado para o material recuperado do reator seja maior em comparação com o material antes da reação. Além disso, a temperatura de fusão (T_m) tende a aumentar com o tempo e/ou a temperatura de reação. É interessante observar que a cristalinidade e a T_m do material aditivado com OXZ diminuíram com o tempo de reação. Isto é um
25 resultado importante se for considerado que numa moldagem posterior deste material ele deverá ser novamente fundido e, por conseguinte, se o material tem menor cristalinidade e funde numa temperatura menor isto significa uma economia na energia usada para o processamento.

Os dados obtidos para T_m e ΔH_m estão compilados na Tabela 8 abaixo.

TABELA 8

Curva nº	OXZ (%)	Tempo de residência (horas)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
1	0	6	261	59,6
2	1,25	2	255	58,7
3	1,25	4	265	44,8
4	1,25	6	267	35,8

EXEMPLO COMPARATIVO

Este Exemplo ilustra o uso de anidrido piromelítico (ANP) e sua influência sobre o peso molecular de amostras de PET submetidas a SSP.

Verificou-se que o ANP forma gel ao submeter o PET à reação de SSP. A reticulação é formada já que cada molécula de ANP reage preferencialmente com duas hidroxilas terminais, mas a carboxila formada na abertura do anidrido pode reagir com um grupo éster interno de outra cadeia de PET, gerando pontos de ramificação.

Devido à formação de moléculas ramificadas quando ANP está presente, o Mw obtido através da técnica empregada (SEC utilizando padrões lineares) não é correto em termos absolutos, de modo que somente amostras reagidas com ANP podem ser comparadas, não havendo comparação possível com amostras que não reagiram com ANP. Por isso o ensaio reológico é mais representativo, pois o valor da viscosidade está relacionado com o peso molecular, ou seja, quanto maior a viscosidade maior o Mw.

• Caracterização reológica

A análise reológica realizada em baixas taxas de cisalhamento fornece informações importantes sobre a estrutura do polímero e é realizada com a amostra integral. Já os valores de PM obtidos por SEC para essas amostras dizem respeito somente à parte filtrável da solução e, além disso, é possível que uma proporção apreciável de moléculas ramificadas estejam presentes na solução filtrada. Por esta razão os valores de SEC servem principalmente para acompanhar a variação do volume hidrodinâmico da fração solúvel da amostra.

O preparo da amostra para a análise reológica envolve a moldagem de placas por compressão. Este procedimento causa uma certa degradação ao polímero, por isto os valores de PM são inferiores aos originais.

5 As placas são preparadas por compressão a 285°C. A prensagem é efetuada com auxílio de espaçador, em moldes de aço revestidos com filme de alumínio. O tempo de compressão é de 10 minutos e a pressão de compressão atinge 5 toneladas. A fim de evitar a cristalização, as placas são imersas em um banho de água logo após a etapa de compressão. Antes da compressão as placas são secas durante a noite a 110°C.

10 A Figura 9 ilustra a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento de uma amostra reagida com 0,5% p/p de ANP conforme a invenção (curva 1), uma amostra reagida com 0,5% p/p de ANP no modo extrusado conforme o estado da técnica (curva 2), uma amostra de floco puro reagida durante 6 horas submetida a SSP (curva 3) e uma amostra de floco
15 puro que não foi submetida a SSP (curva 4).

Os dados da Figura 9 mostram que as curvas relativas às amostras lineares (isto é, aquelas que não reagiram com ANP) apresentam a região conhecida como platô newtoniano, onde a viscosidade não varia com a taxa de cisalhamento e seu valor está diretamente relacionado ao valor do peso
20 molecular, ou seja, a tendência de aumento de peso molecular é observada como uma tendência de aumento de viscosidade.

Conforme dados da Figura 9, os valores de viscosidade obtidos para a amostra polimerizada com ANP adicionado através do processo de impregnação da invenção, foram extremamente elevados. Foi observado o declínio na curva de viscosidade, indicando que os emaranhados moleculares foram sendo desfeitos à medida em que aumentou a taxa de cisalhamento, sendo este um comportamento característico das moléculas ramificadas.

A amostra extrusada com ANP também apresentou comportamento característico de material ramificado. Praticamente não foi observado platô, o
30 que indicaria um alinhamento entre os diversos ramos no sentido do fluxo. O comprimento das ramificações foi menor em relação à amostra cuja

metodologia de adição de ANP foi conforme ensinado na presente invenção. O material que originou essa amostra (PET reciclado extrusado com 0,5% de ANP) foi o que apresentou viscosidade mais baixa, mas ainda assim a viscosidade que o material atingiu após a SSP foi bem superior à do floco puro submetido às mesmas condições reacionais.

Portanto, a curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o material processado conforme o processo da invenção por impregnação com agente extensor de cadeia leva a resultados superiores de peso molecular em relação a processos do estado da técnica.

10 • **Estabilidade térmica das amostras**

A fim de verificar se o tratamento com agente extensor compromete a estabilidade térmica do material, é realizada a análise termogravimétrica (TGA). A análise permite concluir que a adição de agente extensor não acarreta nenhuma mudança significativa na estabilidade térmica do material.

15 Amostras de PET puro, PET reagido com ANP em solução a 0,5% e PET reagido com OXZ em solução a 1,25% são analisadas por TGA. As amostras apresentam o mesmo comportamento quando aquecidas a velocidade constante (10°C/min) e degradam no intervalo de 408 a 423°C. O resíduo da degradação se situa entre 11 e 15% da massa total.

Reivindicações**PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO PARA RECICLAGEM
DE POLIÉSTERES**

- 5 1. Processo de polimerização no estado sólido para reciclagem de poliésteres, caracterizado por compreender as etapas de:
- a) Prover uma resina de poliéster, com V.I. entre 0,45 e 0,82;
 - b) Prover um agente extensor de cadeia;
 - c) Solubilizar o agente extensor de cadeia em um solvente em
 - 10 concentração entre 0,05 e 5% p/v;
 - d) Contatar a resina de poliéster com a solução de agente extensor de cadeia sob condições de inchamento da resina;
 - e) Evaporar o solvente;
 - f) Efetuar a reação de SSP para aumentar a V.I. da dita resina
 - 15 introduzindo a resina inchada em reator de SSP sob temperatura entre 120 e 255°C, durante o tempo de residência necessário para aumentar a V.I., e:
 - g) Recuperar a resina de poliéster com V.I. aumentada até valores entre 0,7 e 3,0.
- 20 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela resina de poliéster ser previamente recozida.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelas condições de recozimento compreenderem temperaturas na faixa de 130-190°C durante 2-20 horas.
- 25 4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela resina de poliéster estar sob a forma de grânulos e/ou pellets e/ou flocos.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela resina de poliéster ser PET (politereftalato de etileno).

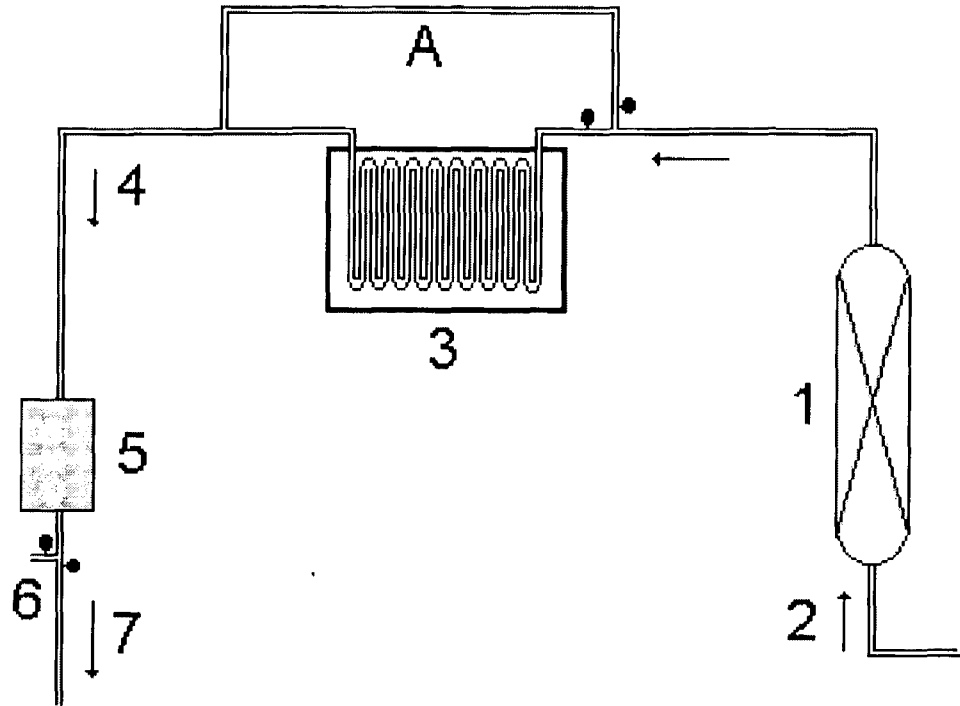
6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela resina de poliéster ser PTT [poli(tereftalato de trimetileno)], PEN [poli(naftalato de etileno)], e PBT [poli(tereftalato de butileno)].
- 5 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por alternativamente a resina ser uma poliamida.
8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por alternativamente a resina ser qualquer polímero com grupamentos capazes de reagir com substâncias bi- ou polifuncionais.
- 10 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo solvente utilizado para solubilizar o agente extensor de cadeia ser CO₂ supercrítico.
10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo solvente utilizado para solubilizar o agente extensor de cadeia ser um solvente organo-clorado.
- 15 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo solvente organo-clorado ser clorofórmio e tetracloreto de carbono.
12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo solvente utilizado para solubilizar o agente extensor de cadeia ser uma cetona.
13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pela cetona ser acetona.
- 20 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo solvente utilizado para solubilizar o agente extensor de cadeia ser um éter.
15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos agentes extensores de cadeia serem escolhidos do grupo que compreende as bis(oxazolininas), dianidridos, diimidoepóxidos, diisocianatos, carbodiimidas, bis(di-hidroxazinas), bis(n-acil-lactamas), fosfitos orgânicos e misturas dos mesmos.
- 25

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo agente extensor de cadeia ser a 2,2-bis(2',oxazolina) (OXZ).
17. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo agente extensor de cadeia ser o anidrido piromelítico (ANP).
- 5 18. Processo de acordo com as reivindicações 15, 16 e 17, caracterizado pela concentração do agente extensor de cadeia no solvente estar compreendido na faixa de 0,5% a 1,25% p/v.
19. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas condições de inchamento da resina compreenderem o período de
- 10 tempo necessário para o inchamento.
20. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas condições de inchamento da resina compreenderem a condição de pressão e temperatura necessárias para o inchamento.
21. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo solvente
- 15 ser evaporado antes da SSP.
22. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo solvente ser evaporado durante a SSP.
23. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo reator de SSP ser dotado de circulação de gás inerte.
- 20 24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo gás inerte ser nitrogênio.
25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pela vazão de gás nitrogênio estar compreendida entre $7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ e $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ por grama de PET.
- 25 26. Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pela vazão de gás nitrogênio estar compreendida entre $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ por grama de PET.

27. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo reator de SSP ser dotado de aplicação de vácuo.
28. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo tempo de residência no reator de SSP ser desde 0,5 hora até 15 horas.
- 5 29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo tempo de residência no reator de SSP ser entre 2 e 6 horas.
30. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela temperatura da reação de SSP estar compreendida entre 190 e 230°C.
- 10 31. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela resina polimérica ser adicionada de fosfitos orgânicos em concentração entre 0,2 a 0,5% em peso em relação à resina total.
- 15 32. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo sistema utilizado para efetuar a reação de SSP na resina de poliéster compreender uma coluna de secagem (1) de gás inerte contendo peneira molecular, gás inerte sendo introduzido na coluna (1) via uma linha (2) e em seguida dirigido para um sistema de aquecimento (3) destinado a aquecer o gás inerte, o gás assim aquecido sendo dirigido via a linha (4) para um reator (5) de leito fixo contendo a resina previamente impregnada com agente extensor de cadeia a ser submetida a SSP, sob condições de SSP, o reator (5) sendo seguido de um pirômetro (6) para monitorar a temperatura do gás que sai do reator (5) via a linha (7), e após o tempo de residência determinado para a reação de SSP sendo retirada pelo fundo do reator (5) a resina com V.I. aumentada.
- 20
- 25 33. Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por alternativamente compreender um by-pass **A** para a condição de não aquecimento do gás inerte.

34. Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por alternativamente a reação de SSP ser efetuada no reator (5) sob condições de pressão reduzida.

FIGURA 1



5

10

FIGURA 2

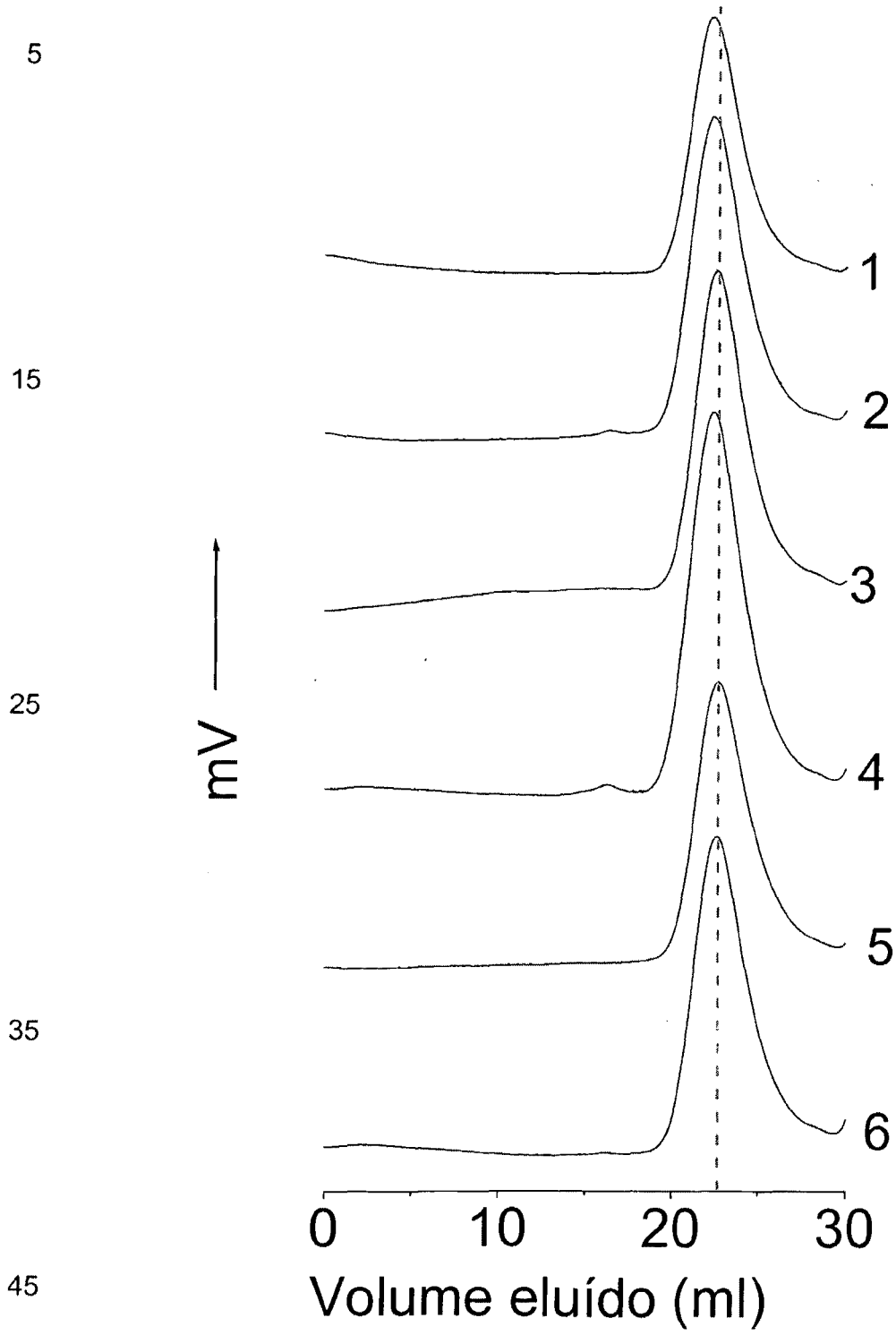


FIGURA 3

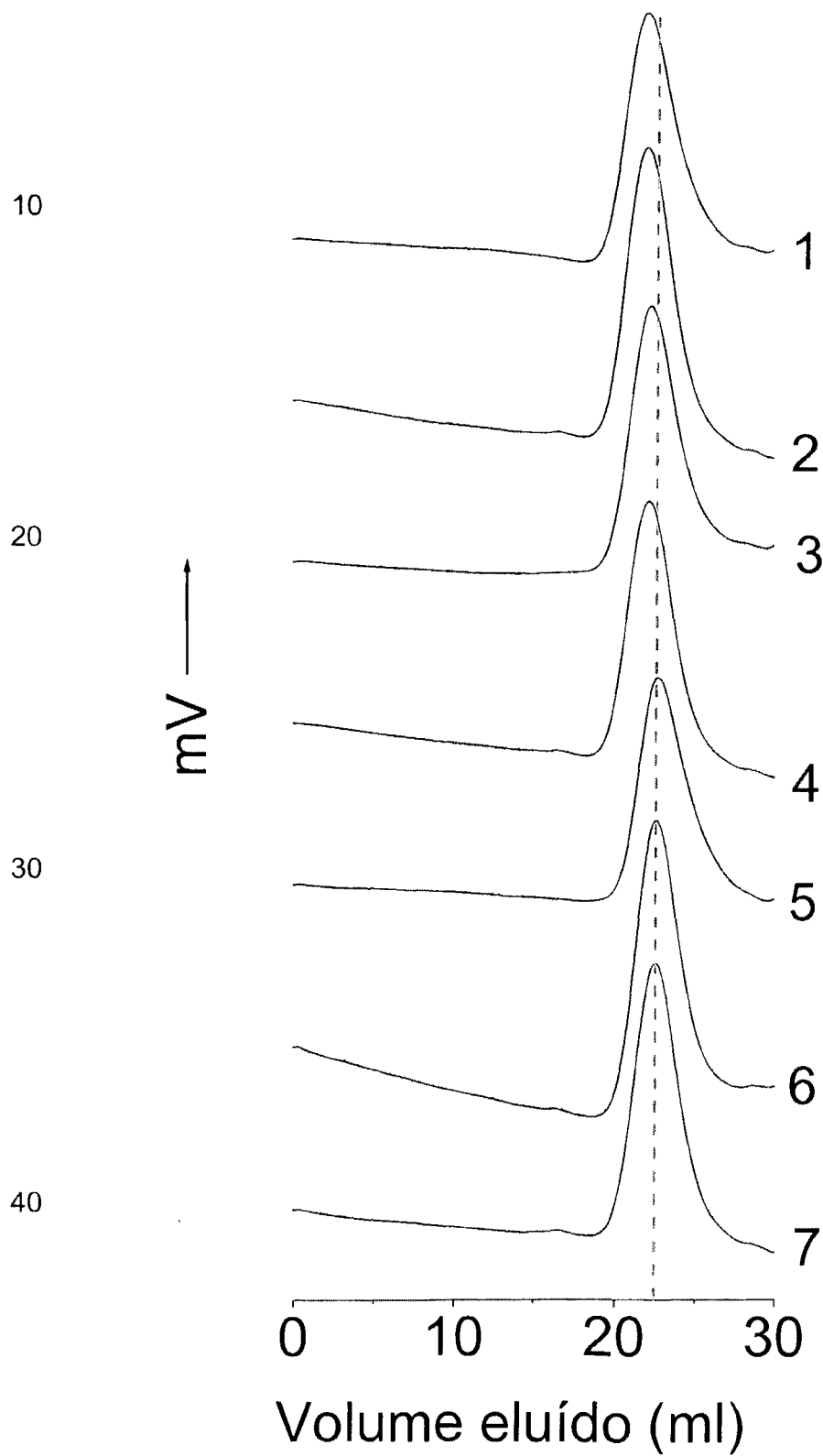


FIGURA 4

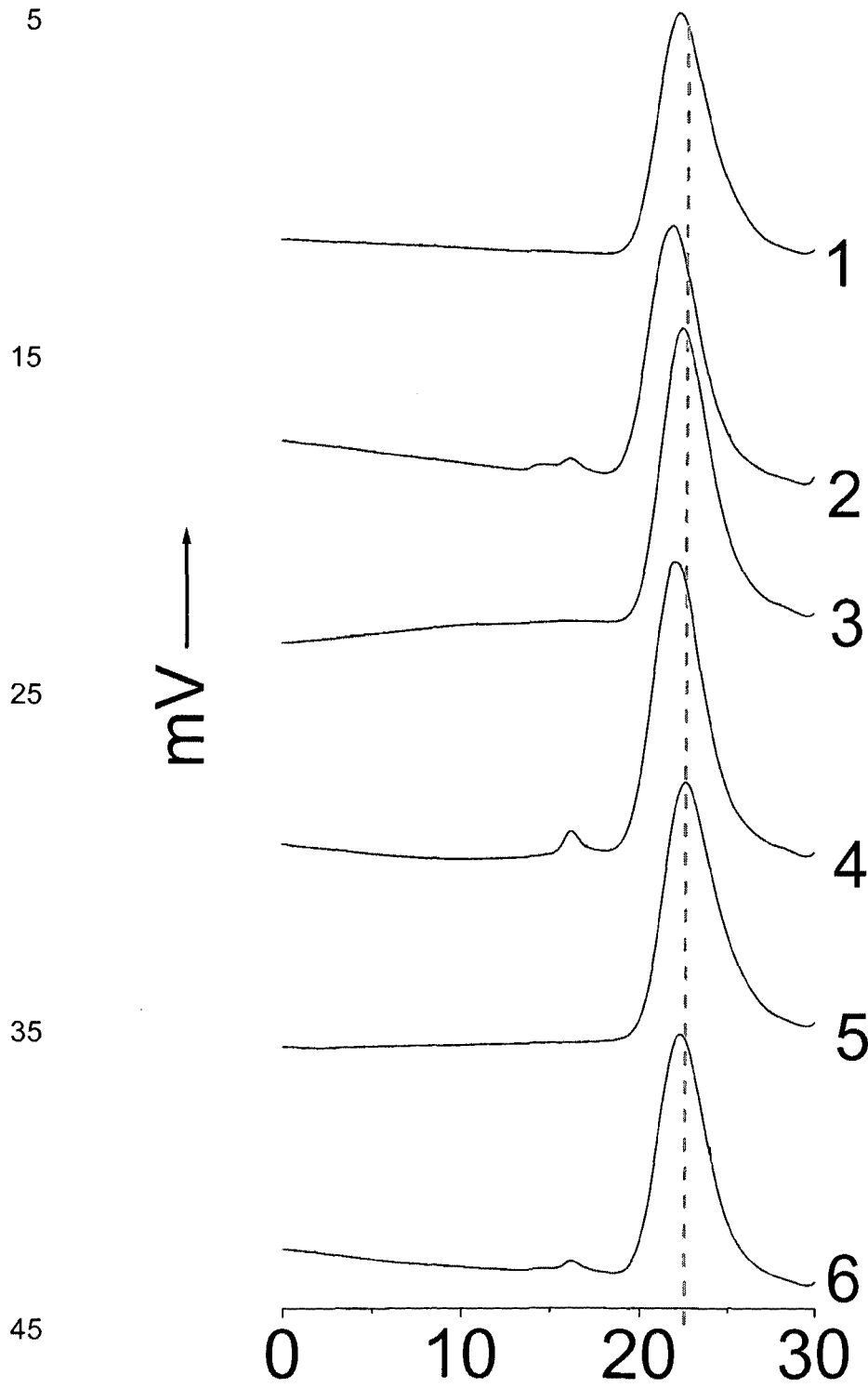


FIGURA 5

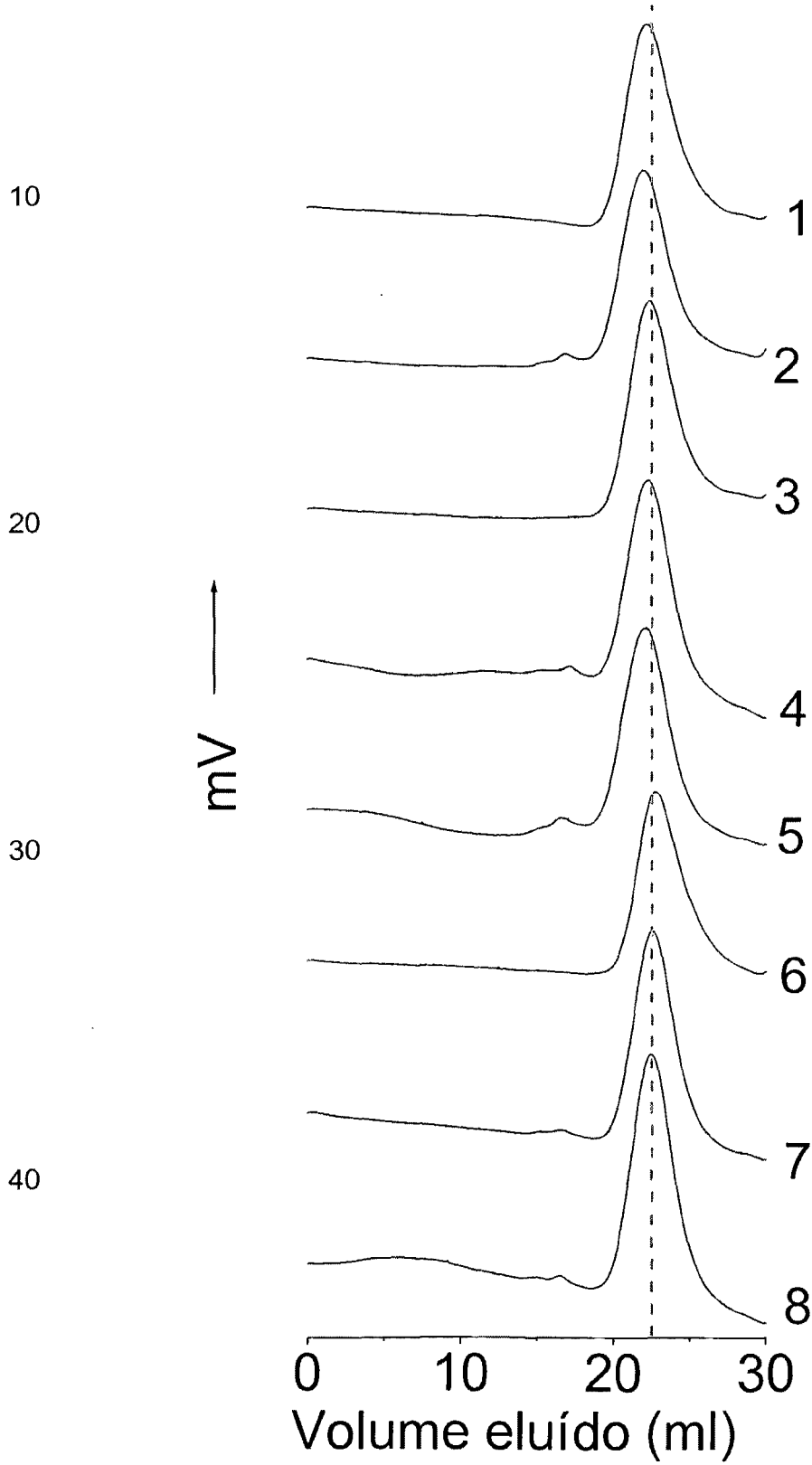


FIGURA 6

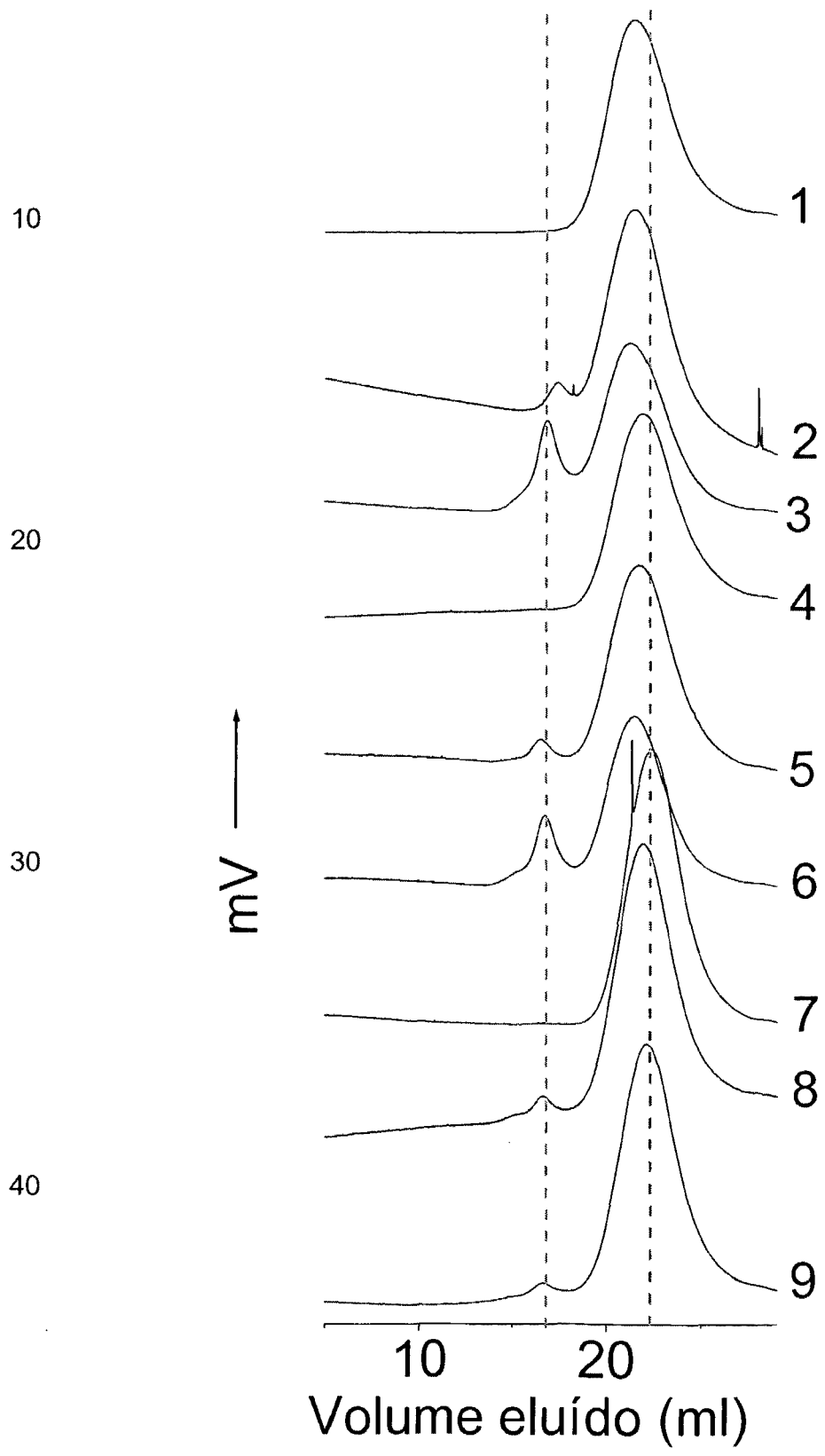


FIGURA 7

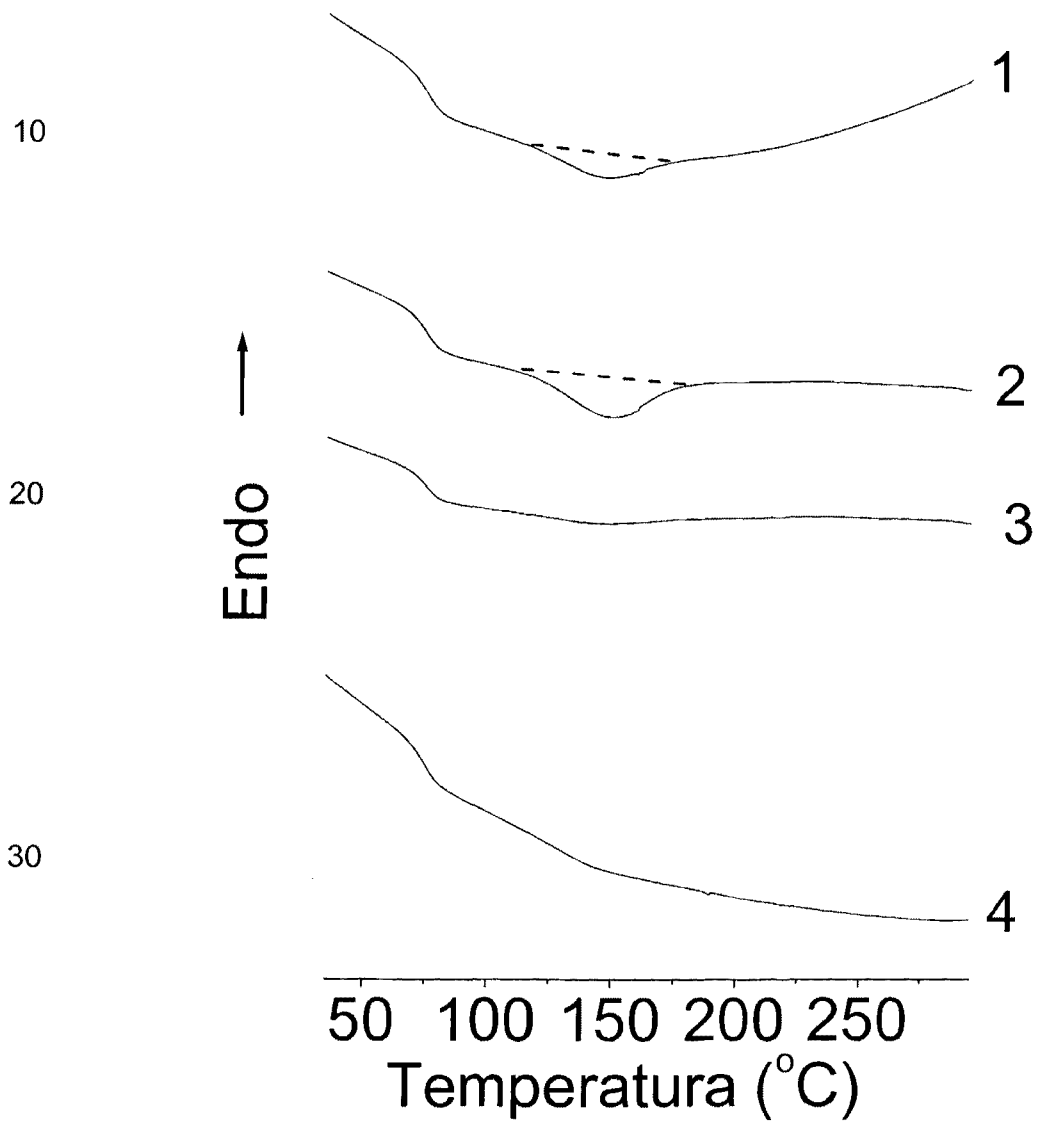


FIGURA 8

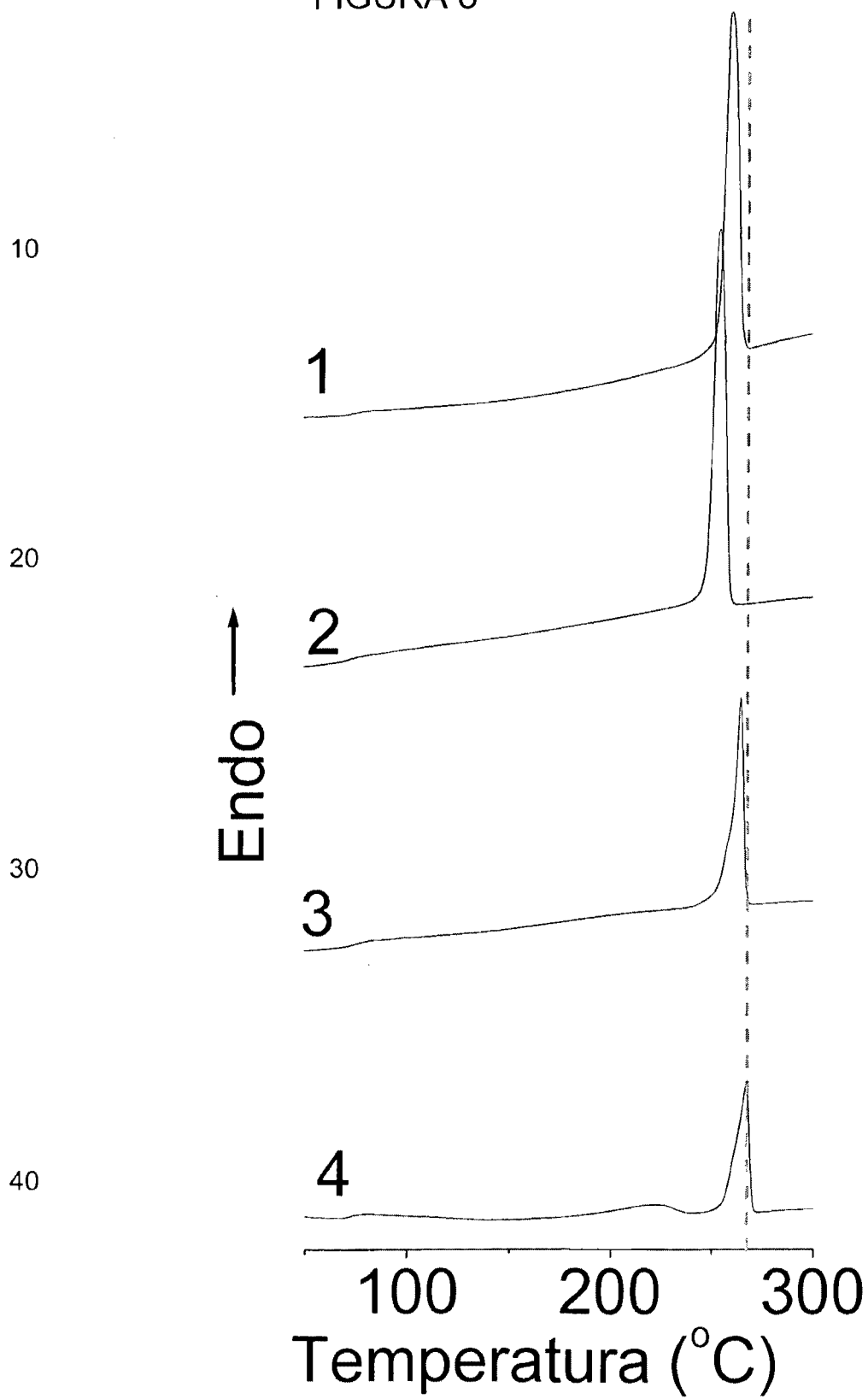
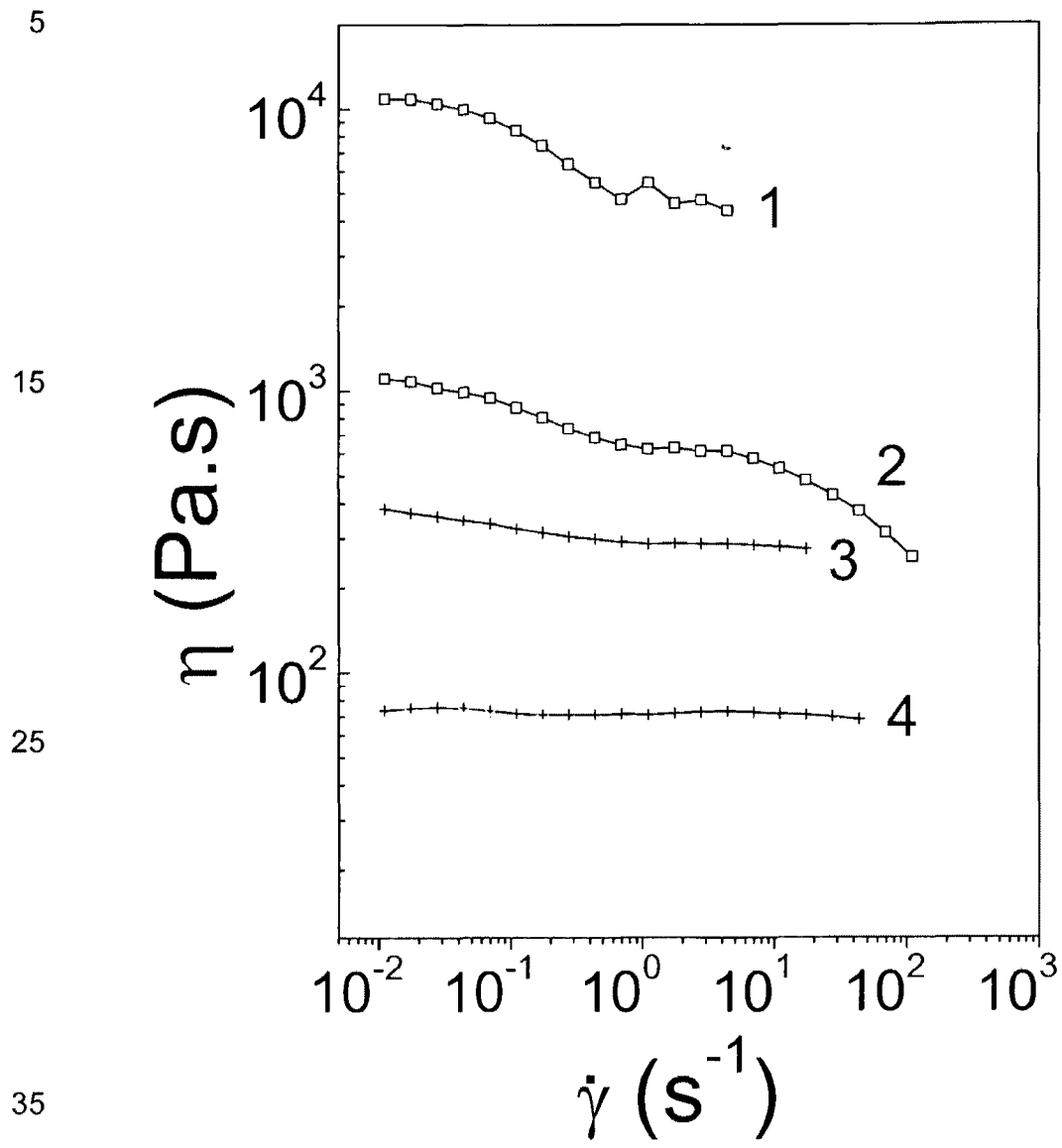


Figura 9



5

15

25

35

40

Resumo

PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO PARA RECICLAGEM DE POLIÉSTERES

5 É descrito um processo de polimerização no estado sólido (SSP) onde o aumento do peso molecular de poliésteres em forma de flocos provenientes de garrafas moldadas é conseguido com auxílio de agentes extensores de cadeia previamente solubilizados em um solvente, seguido de contato da solução de agente extensor com o poliéster durante o

10 período de tempo ou condição de temperatura e pressão necessárias para inchamento do poliéster, evaporação do solvente e reação de policondensação para aumento do peso molecular. A reação é efetuada em reator (5) de leito fixo em presença de gás inerte para carrear os sub

15 produtos da reação, sendo efetuada durante 2 a 6 horas, e sob temperaturas entre 120 e 255°C. Alternativamente a reação é efetuada sob pressão reduzida.