

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

(21) **PI 1003219-3 A2**



* B R P I 1 0 0 3 2 1 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 11/08/2010
(43) Data da Publicação: 02/05/2012
(RPI 2156)

(51) *Int.Cl.:*
C08G 63/78

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE RESINAS À BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO), RESINAS À BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E USO DAS REFERIDAS RESINAS

(73) Titular(es): Ideom Tecnologia Ltda, Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobrás, Universidade Federal do Rio de Janeiro

(72) Inventor(es): Aldo Batista Soares Junior, Frederico Wegenast Gomes, José Carlos Costa da Silva Pinto, Vítor Lopes Pereira

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE RESINAS A BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO), RESINAS À BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E USO DAS REFERIDAS RESINAS. A presente invenção refere-se a um processo para produção de resinas à base de poli(tereftalato de etileno) - PET, modificadas através da incorporação de comonômeros que podem ser obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis, como o glicerol e seus derivados, como alternativa ao etilenoglicol como fonte de hidroxila na reação. Um objetivo adicional é o desenvolvimento de alternativas sustentáveis para a produção de materiais derivados do PET com maiores massas molares, viscosidades intrínsecas e transparência (redução da cristalinidade), como requerido pela indústria de filmes e embalagens. A invenção refere-se também ao uso dos materiais derivados de PET modificados através da incorporação de comonômeros que podem ser obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis e aos próprios materiais derivados de PET modificados (resinas) através da incorporação de comonômeros que podem ser obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE RESINAS À BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO), RESINAS À BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E USO DAS REFERIDAS RESINAS**".

5 **CAMPO TÉCNICO**

A presente invenção refere-se ao processo para produção de resinas à base de poli(tereftalato de etileno) – PET, modificadas através da incorporação de comonômeros que podem ser obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis. A presente invenção refere-se, particularmente, à utilização do glicerol e de seus derivados como alternativa ao etilenoglicol como fonte de hidroxila na reação.

10 **DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA**

O poli(tereftalato de etileno), mais conhecido pela sigla PET, é um polímero termoplástico, com estrutura parcialmente alifática e aromática, semicristalino e membro comercialmente mais importante da família dos poliésteres (Karagiannidis et al, 2008). A resina PET pode ser usada em enorme número de aplicações, pois é bastante versátil. Com a adição de cargas e aditivos, o uso de métodos para orientação das cadeias (uni e biaxial) e a aplicação de tratamento térmico, esse polímero pode ser produzido com muitas propriedades diferentes, apropriadas às exigências específicas das máquinas de transformação e do produto final (Montenegro et al., 1996). As aplicações das resinas PET podem ser classificadas genericamente em termos da viscosidade intrínseca (IV ou η_{int}).

A crescente preocupação com a escassez de matérias-primas não renováveis, como o petróleo, e com o impacto ecológico causado por produtos e processos, tem resultado em aumento contínuo do interesse pela produção de polímeros a partir de fontes renováveis (Gandini e Belgacem, 1999; Belgacem e Ganini, 2009; Gandini et al, 2009). Nesse contexto, uma importante classe de polímeros é aquela que utiliza compostos furânicos como matérias-primas. A partir da biomassa é possível produzir dois importantes compostos furânicos de primeira geração: o furfural (F) e o hidroximetil furural (HMF). Ambos os produtos podem ser obtidos a partir da desidrata-

ção em meio ácido de pentoses e hexoses, respectivamente. A partir desses compostos é possível criar uma série de derivados furânicos que simulam diversos outros compostos que hoje são produzidos a partir de matérias-primas de origem fóssil, constituindo, assim, uma importante alternativa aos reagentes fósseis produzidos atualmente.

Ainda na década de 70, Moore e Kelly (1978) desenvolveram estudos a respeito do uso de comonômeros furânicos para a produção de poliésteres, já preocupados com a futura diminuição da oferta de petróleo. Em seus estudos, Moore e Kelly (1978) utilizaram diversos compostos furânicos como monômeros, incluindo o ácido 2,5 furanodicarboxílico (FDCA), que é o produto químico mais importante derivado da oxidação do HMF. Atualmente não existe um processo que viabilize economicamente a produção em grande escala do HMF e, conseqüentemente, também a produção do FDCA.

A perspectiva de produção em grande escala do FDCA também fez aumentar o interesse pela produção do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), PFE, que é produzido a partir do FDCA e do etileno glicol. O PFE é um polímero com propriedades comparáveis às do PET e pode ser produzido totalmente a partir de matéria-prima sustentável, tendo em vista os muitos estudos sobre o aproveitamento do glicerol para a produção de diversos compostos, incluindo o etilenoglicol. O interesse pela química do glicerol é devido, principalmente, à crescente disponibilidade desse produto e ao baixo custo provocado pelo constante crescimento da indústria de biodiesel. O PFE é termicamente estável até 300°C e apresenta temperatura de fusão entre 210 e 215°C (Gandini et al, 2009). O FDCA é ainda bastante versátil, sendo possível produzir a partir dele uma série de derivados através de transformações químicas relativamente simples (Gomes. 2009).

Matsuda et al. (2007) apresentaram o que aparentemente é o único documento de patente (WO 2007/052847 A1) disponível sobre a produção de PFE a partir de FDCA e etilenoglicol, depositada em nome da Canon Kabushiki Kaisha. O pedido de patente descreve um processo muito semelhante àquele descrito por Gandini et al. (2008, 2009), embora o excesso de etilenoglicol adicionado ao meio seja equivalente a quatro vezes a

quantidade estequiometricamente necessária. Os inventores reportaram três exemplos, relacionados à síntese do polibutileno-2,5-furandicarboxilato, do polietileno-2,5-furandicarboxilato e do politrimetileno-2,5-furandicarboxilato.

Um dos ramos da indústria que absorve grande parte de glicerol é a indústria de polímeros. A produção de resinas alquídicas já absorve 6% do glicerol do mercado, o que mostra que esse componente tem uso potencial nessa área. Na literatura podem ser encontrados diversos trabalhos que visam à utilização do glicerol na produção de polímeros, como na produção de poliésteres hiperamificados a partir da reação do glicerol com ácido adípico (Stumbe & Bruchmann, 2004), de copolímero reticulado de ácido cítrico e glicerol (Pramanick & Ray, 1988), de poliésteres de glicerol e ácidos dicarboxílicos (Nagata, 1997), de resinas resultantes da policondensação do glicerol com ácido oxálico (Alksnis et al, 1975), de poliesteramidas ramificadas a partir de ácido adípico, hexametildiamina, 1,4-butanodiol e caprolactama usando o glicerol como agente ramificante (Zhang et al, 2005), etc.

No entanto, o uso do glicerol e de seus derivados, como o isopropileno glicol (IPG), o 1,2-butanodiol, o 1,2-pentanodiol, o 1,2-hexanodiol e demais dióis homólogos de maior massa molar, o 1-ol-2-metilol-propano, o 1-ol-2-metilol-butano, o 1-ol-2-metilol-pentano e demais dióis homólogos de maior massa molar, o 3-oxialil-1,2-propanodiol (GLYM), o 2-oxialil-1,3-propanodiol, o 3-oxiacetil-1,2-propanodiol, o 2-oxiacetil-1,3-propanodiol, e demais ésteres resultantes da reação parcial de um ácido orgânico com o glicerol, para a produção de resinas à base de PET ainda não foi documentado na literatura técnica.

A modificação da arquitetura macromolecular é uma forma muito eficiente de promover mudanças nas propriedades finais dos materiais e aumentar o número de possíveis aplicações. Essas modificações podem ser feitas através do uso de comonômeros (Li et al, 2005). Por exemplo, a utilização de comonômeros multifuncionais pode levar à formação de polímeros ramificados. Essas ramificações podem promover mudanças extraordinárias das características reológicas, do comportamento cristalino e das demais propriedades de processamento (Yin et al, 2007; Hess et al, 1999; Li et al,

2005). As cadeias de polímeros lineares possuem maior mobilidade, quando comparadas com as cadeias de polímeros que apresentam ramificações longas. Dessa forma, não é surpresa que polímeros ramificados apresentem diferença nas propriedades em que o emaranhamento entre as cadeias seja um fator determinante, quando comparados com os seus lineares análogos (Mckee et al, 2005). O PET ramificado, modificado através do uso de comonômeros multifuncionais, pode ser útil tanto para a fabricação direta de produtos moldados a sopro e extrusados quanto no uso como aditivo para o PET linear virgem ou reciclado, já que se espera que o PET ramificado possua resistência do fundido e viscosidade extensional superiores às do PET linear (Rosu et al, 1999; Li et al, 2005).

Hudson et al (2000) utilizaram alguns poliácidos (ácido trimésico, ácido benzeno-1,2,4,5-tetracarboxílico) e polióis (glicerol, pentaeritritol, di-pentaeritritol e tripentaeritritol) como agentes reticulantes, em concentrações bem pequenas e variando de 0,0625 a 2%, em peso, para a produção de PET ramificado. As reações foram realizadas na presença de álcool benzílico em concentrações que variaram de 0,0312 a 1%, em peso.

Por ser monofuncional, o álcool benzílico age como agente de terminação de cadeia, visando a produzir resinas dentro de uma faixa menor de massas molares. Dessa forma, foi possível avaliar o efeito das ramificações sobre a viscosidade do polímero em solução e no estado fundido, minimizando a formação de gel.

As reações realizadas na presença de ácido trimésico mostraram que quantidades bem pequenas desse comonômero, a partir de 0,5%, provocam aumento brusco de viscosidade do meio reacional, impedindo a continuidade da reação e indicando a formação de reticulações.

Já nos polímeros onde foram usadas concentrações menores desse comonômero, não ocorreu reticulação e as análises mostraram que essas quantidades não foram suficientes para modificar significativamente o valor da viscosidade intrínseca. Apesar disso, a viscosidade do polímero fundido aumentou com o aumento da concentração de ácido trimésico.

O aumento do teor de ramificações dificulta a interação entre as

cadeiras poliméricas, mostrando como pode ser complexo o efeito da presença dos comonômeros sobre as propriedades finais dos polímeros. O aumento do número de ramificações não é a única mudança que ocorre com a adição do comonômero multifuncional, pois o surgimento das ramificações
5 pode provocar aumento expressivo na massa molar, que por sua vez exerce efeito contrário ao das ramificações sobre a viscosidade.

Os valores de viscosidade de polímeros ramificados foram muito menores que os valores estimados para polímeros lineares de massa molar equivalente, tanto no estado fundido quanto em solução (Hudson et al,
10 2000).

Nos estudos realizados com polímeros lineares é possível determinar a massa molar das resinas de forma rápida e econômica através do uso de uma relação de proporcionalidade existente entre a viscosidade intrínseca (η_{int}) e a massa molar (M_w), dada pela Equação 1, conhecida como
15 equação de Mark-Houwink.

$$\eta_{int} = K M_w^\alpha \quad (1)$$

É importante enfatizar que essa relação não é válida para polímeros ramificados. A desconsideração dessa informação pode provocar graves erros de interpretação. Quando se comparam os valores de M_w de
20 polímeros ramificados, calculados através da Equação de Mark-Houwink, com os valores de M_w do mesmo material calculados pelo método de espalhamento de luz, os resultados mostram diferenças extremamente grandes (Hudson et al, 2000).

Em relação ao efeito das ramificações sobre as propriedades
25 térmicas dos polímeros, a temperatura de fusão dos materiais ramificados apresenta a tendência de diminuir com o aumento das ramificações, uma vez que nesses casos há uma menor interação entre as cadeias, devido ao impedimento estérico oriundo das ramificações, o que facilita a fusão.

Mais uma vez, o resultado contrário também poderia ser esperado, uma vez que o aumento das ramificações provoca aumento também na
30 massa molar, que exerce efeito contrário sobre essa propriedade (Hudson et al, 2000). Em polímeros amorfos, a temperatura de transição vítrea (T_g) ten-

de a diminuir com o aumento do teor de ramificações, devido ao maior volume livre criado pelas irregularidades em volta das ramificações (Hudson et al, 2000). Já a temperatura de cristalização (T_c) pode ser afetada de duas formas, como será mostrado a seguir.

5 Na literatura aberta são encontrados poucos trabalhos que estudam a utilização do glicerol como agente modificador do PET. Nesses trabalhos o glicerol é utilizado em pequenas quantidades, em média abaixo de 1,5%, em peso, atuando como agente ramificante e/ou reticulante. A inserção do glicerol no meio reacional promove o surgimento de ramificações na
10 cadeia polimérica, como mostrado no esquema da Figura 1. Essas ramificações são responsáveis por mudanças importantes nas propriedades finais do PET (Rosu et al, 1999; Yin et al, 2007; Hess et al, 1999; Hudson et al, 2000, Li et al, 2005).

Com a inserção de glicerol em concentrações inferiores a 1%,
15 em peso, na receita usada para produção do PET, já é possível observar que a viscosidade do meio reacional aumenta mais rapidamente do que ocorre em uma reação típica de produção de PET puro. Esse aumento rápido é atribuído ao surgimento de ramificações longas na cadeia polimérica (Yin et al, 2007).

20 É esperado que o PET ramificado tenha maior resistência do fundido, quando comparado com o seu análogo linear (Li et al, 2005). O aumento do teor de ramificações, além disso, também aumenta o número de grupos terminais por cadeia, o que pode levar a um aumento da velocidade da reação e diminuir, consideravelmente, o tempo de síntese (Yin et al,
25 2007).

Yin et al também observaram que o uso de pequenas concentrações de glicerol, entre 0,1 e 0,2%, em peso, provoca aumento da temperatura de cristalização do PET, indicando maior facilidade de cristalização.

Em concentrações um pouco maiores (0,5 e 1,0%, em peso) o
30 valor da temperatura de cristalização diminuiu, mostrando que o processo de cristalização começa a ficar mais difícil. As temperaturas de fusão das resinas diminuíram com o aumento da concentração de glicerol e os picos refe-

rentes à fusão, nas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) se mostraram mais largos.

O alargamento dos picos sugere uma maior heterogeneidade na forma dos cristais, cristais menores e menos perfeitos que os do PET linear, devido à menor mobilidade das cadeias, oriunda do aumento das ramificações e/ou reticulações. As análises de Raio-X mostraram que não ocorrem mudanças significativas na forma dos cristais. Yin et al também observaram que as baixas concentrações de glicerol utilizadas já foram suficientes para promover melhorias satisfatórias nas propriedades mecânicas da resina.

O glicerol é estequiometricamente inserido na cadeia macromolecular do PET, como mostra o estudo feito por Li et al (2005). Em seu trabalho, Li et al usaram concentrações de glicerol que variaram de 0 a 1,2 mol% e, diferentemente do que foi observado por Yin et al (2007), a viscosidade intrínseca do polímero aumentou com o aumento da concentração de glicerol. Também, diferentemente do que foi observado por Yin et al, eles observaram que a inserção do glicerol (em todas as concentrações utilizadas nos experimento) tornou mais fácil a cristalização do PET, não ocorrendo mudança significativa na temperatura de fusão das amostras. Isso mostra mais uma vez a complexidade da influência do glicerol nas propriedades do polímero, principalmente sobre a cristalização.

A presença das ramificações provoca dois efeitos distintos sobre a cristalização: i) as ramificações reduzem a taxa de nucleação e a densidade de nucleação, o que diminui a taxa de cristalização, pois é necessário tempo mais longo para excluir os pontos de ramificações dos núcleos; e ii) as ramificações também resultam em aumento do volume livre, o que favorece a cristalização devido à maior liberdade de movimento das cadeias poliméricas (Li et al, 2005). Yin et al (2007) explicam que, quando se trabalha com concentrações baixas de glicerol, o efeito que favorece a cristalização prevalece e ocorre um aumento na taxa de cristalização.

No entanto, quando se trabalha com concentrações mais altas de glicerol, os maiores teores de ramificações dificultam a mobilidade das cadeias e a cristalização se torna mais difícil.

5 Rosu et al (1999) utilizaram o glicerol (2-7 mol%, em peso) para a produção de PET ramificado. Para minimizar as reações de reticulação, as reações com glicerol foram conduzidas até conversões mais baixas ou foram utilizados álcoois monofuncionais como agentes de terminação de cadeia.

10 O acompanhamento da evolução da massa molar da resina ao longo da reação mostrou que a massa molar aumenta com o aumento da proporção do comonômero e também aumenta significativamente com o aumento do tempo da segunda etapa de polimerização.

15 O tempo de reação deve ser controlado quando se deseja obter uma resina PET sem a formação de gel. Como era esperado, nas reações realizadas na presença do dodecanol o aumento de massa molar foi mais lento e não foi observada a formação de gel. Para as condições estudadas, não foram observadas mudanças significativas do grau de cristalinidade, embora o aumento do teor de ramificações tenha provocado diminuição na taxa de cristalização.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

20 O principal objetivo da presente invenção é desenvolver um processo para produção de resinas à base de poli(tereftalato de etileno) – PET, modificadas através da incorporação de comonômeros como o glicerol e seus derivados, como alternativa ao etilenoglicol como fonte de hidroxila na reação.

25 Um objetivo adicional é o desenvolvimento de alternativas sustentáveis para a produção de materiais derivados do PET com maiores massas molares, viscosidades intrínsecas e transparência (redução da cristalinidade), como requerido pela indústria de filmes e embalagens.

30 A invenção refere-se também ao uso dos materiais derivados de PET modificados através da incorporação de comonômeros que podem ser obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis e aos próprios materiais derivados de PET modificados (resinas) através da incorporação de comonôme-

ros que podem ser obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para produção de resinas à base de poli(tereftalato de etileno) compreendendo uma etapa de reação de esterificação do ácido tereftálico (TPA) na presença de glicerol, de seus derivados ou de suas misturas, opcionalmente na presença de etilenglicol.

A presente invenção também se refere a resinas à base de poli(tereftalato de etileno) compreendendo de 0,1 a 100% de glicerol e/ou seus derivados em combinação ou não com etilenoglicol, bem como ao uso das referidas resinas na fabricação de filmes, embalagens, fibras e peças estrusadas.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

Figura 1: Esquema da reação de produção de PET ramificado utilizando glicerol como comonômero (Rosu *et al*, 1999).

Figura 2: Esquema da unidade experimental utilizada para realizar as reações de policondensação.

Figura 3: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras PET0 (1), PET1(2), PET5(3), PET10(4) e PET15(5).

Figura 4: Massa acumulada de condensado em função do tempo, referente às reações de produção do PET0, PET1, PET5 e PET15.

Figura 5: Massa acumulada de condensado em função do tempo no teste de atividade catalítica do glicerol. A seta indica o momento de adição de catalisador.

Figura 6: Difratomogramas de Raios-X (DRX) de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com glicerol.

Figura 7: Análises termogravimétricas (TGA) de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com glicerol.

Figura 8: Análises termogravimétricas (TGA) das amostras PET5(1), PET5*(2).

Figura 9: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras PET0 (1), PETM25(2), GLYM (3). As setas indicam

o surgimento das bandas características do GLYM na resina

Figura 10: Análises termogravimétricas (TGA) de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com GLYM.

Figura 11: Distribuição de massas molares de amostras finais dos ensaios 0%PG, 25% PG e 50% PG.

Figura 12: Evolução da distribuição de massas molares ao longo do tempo no ensaio contendo 0% de PG.

Figura 13: Evolução da distribuição de massas molares ao longo do tempo no ensaio contendo 25% de PG

Figura 14: Evolução da distribuição de massas molares ao longo do tempo no ensaio contendo 50% de PG.

Figura 15: Evolução da massa acumulada de condensados no ensaio contendo 0% de PG.

Figura 16: Evolução da massa acumulada de condensados no ensaio contendo 50% de PG.

Figura 17: Cristalinidade de amostras de PET modificado com diferentes teores de isopropilenoglicol (IPG), avaliada por DRX.

Figura 18: Fotos de amostras do PET modificado com diferentes teores de IPG.

Figura 19: Massas molares do produto contendo 25% de PG antes e após a polimerização em estado sólido por 12 horas a 200 °C em estufa.

Figura 20: Viscosidades intrínsecas do PET convencional como função das condições de polimerização em cartucho, em que APET representa o PET amorfo; CPET representa o PET cristalino.

Figura 21: Viscosidades intrínsecas do produto 25%PG como função das condições de polimerização em estufa.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo a que se refere a presente invenção é caracterizado pela utilização de glicerol (GLY) e/ou derivados sustentáveis do glicerol como fontes de hidroxila alternativas para a polimerização do PET, substituindo em todo ou em parte o etilenoglicol (EG) usado na formulação tradicional da resina. Entendem-se como derivados do glicerol aqueles compostos que podem ser obtidos por transformações químicas diretas do glicerol através da reação com outros compostos oriundos de rotas sustentáveis de produção. Como exemplos, podem ser citadas rotas de transformação do glicerol por desidratação, hidrogenólise e esterificação na presença de água, hidrogênio ou ácidos orgânicos oriundos de atividades sustentáveis, como o ácido acrílico, o ácido acético, o ácido lático e outros derivados homólogos de maior massa molar. Por exemplo, enquadram-se nessa família de compostos o 1,2-propanodiol ou isopropileno glicol (IPG), que pode ser obtido diretamente do glicerol por hidrogenólise (Dasari et al., 2005), e o 3-oxialil-1,2-propanodiol (GLYM), que pode ser obtido da esterificação do glicerol na presença do ácido propenóico (ácido acrílico), que também pode ser produzido por rotas sustentáveis. Outros exemplos similares incluem o 1,2-butanodiol, o 1,2-pentanodiol, o 1,2-hexanodiol e demais dióis homólogos de maior alta massa molar, o 1-ol-2-metilol-propano, o 1-ol-2-metilol-butano, o 1-ol-2-metilol-pentano e demais dióis homólogos de maior massa molar, o 2-oxialil-1,3-propanodiol, o 3-oxiacetil-1,2-propanodiol, o 2-oxiacetil-1,3-propanodiol, e demais ésteres resultantes da reação parcial de um ácido orgânico com o glicerol.

O uso do glicerol e seus derivados como comonômeros em grandes quantidades no processo de produção do PET nunca foi relatado na literatura técnica e permite o aumento do conteúdo de material verde sustentável na resina e no processo de produção do PET. O uso do glicerol e seus derivados promove, simultaneamente, o aumento pronunciado da massa molar, da viscosidade intrínseca e da transparência (redução da cristalinidade) do material final. Por essa razão, o uso desses materiais pode ser muito vantajoso em aplicações que requeiram, simultaneamente, o aumento da

viscosidade e da transparência, como na fabricação de filmes, embalagens e fibras. Esses produtos podem ser usados na fabricação direta de produtos moldados a sopro e extrusados ou como aditivos para o PET linear virgem ou reciclado (Rosu et al, 1999; Li et al, 2005). Além disso, esses materiais
5 podem apresentar apreciável conteúdo de material renovável, uma vez que o glicerol e seus derivados podem ser produzidos a partir da cadeia tecnológica do biodiesel, conferindo, assim, características desejáveis de sustentabilidade tanto ao processo quanto ao produto

De acordo com uma concretização preferida da presente invenção, o processo compreende (A) uma etapa de reação em estado fundido e
10 (B) uma etapa de reação em fase sólida. A primeira etapa de reação em estado fundido pode ser realizada por intermédio da transesterificação de um bis(tereftalato de alquila) ou de esterificação do ácido tereftálico (TPA) na presença de glicerol, de seus derivados ou de suas misturas, opcionalmente
15 na presença de etilenoglicol. A segunda etapa de polimerização em fase sólida pode ser realizada sob vácuo ou fluxo de um gás inerte de arraste.

O processo que é objeto da presente invenção é caracterizado ainda pela reação em fase fundida ao longo de uma ou mais etapas de polimerização, em regime de operação contínuo, semi-batelada ou batelada,
20 sem perda de generalidade. A reação de polimerização pode seguir ainda as rotas usuais de polimerização por esterificação do ácido tereftálico (TPA) ou por transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT). No primeiro caso, a primeira etapa de reação preferencialmente consiste em executar a esterificação do TPA na presença de uma mistura que contém EG parcialmente
25 substituído por glicerol e/ou um derivado do glicerol, com produção de água. No segundo caso, a primeira etapa preferencialmente consiste em executar a transesterificação do DMT na presença de uma mistura que contém EG parcialmente substituído por glicerol e/ou um derivado do glicerol na presença de um catalisador, com produção de metanol. As reações devem ser
30 conduzidas a temperaturas elevadas para que seja possível solubilizar o TPA ou DMT e também retirar o condensado da reação, deslocando o equilíbrio químico na direção dos produtos.

A etapa inicial de reação (usualmente denominada de oligomerização) deve ocorrer na faixa de temperaturas de 150°C a 300°C, mas preferencialmente entre 160°C e 200°C, que pode ser mantida constante ou preferencialmente variável e crescente, para aumentar a velocidade da reação.

5 A reação deve ser conduzida na pressão de 0,5 a 5 atmosferas, mas preferencialmente na faixa de 1 a 1,5 atmosferas. A mistura reacional deve conter uma mistura de TPA ou DMT com EG, GLY e/ou derivados do glicerol com razões molares de COO:OH que variam de 1:1 a 4:1, mais preferencialmente na faixa de 2:1 a 2,5:1. Catalisadores podem ser adicionados ou não à
10 mistura reacional, numa faixa de concentrações que varia de 0 a 1%, em massa, mais preferencialmente de 0,05 a 0,2%, em massa. Catalisadores à base de óxidos ou sais orgânicos de manganês, estanho, zinco, antimônio, dentre outros, podem ser usados, mais preferencialmente o acetato de estanho, o acetato de manganês, o óxido de antimônio ou o glicolato de antimônio.
15 A reação pode ser conduzida ou não na presença de um gás inerte, preferencialmente o nitrogênio, para facilitar a remoção dos compostos voláteis resultantes da reação. O grau de avanço da reação pode ser monitorado com auxílio das quantidades de condensado removidas dos vasos de reação.

20 A segunda etapa da reação (usualmente denominada de policondensação) deve ser conduzida na sequência da etapa de oligomerização, mas não necessariamente precisa ser conduzida num segundo vaso de reação, nem com a adição de novos reagentes. A segunda etapa de reação deve ocorrer na faixa de temperaturas de 180°C a 300°C, mais preferencialmente entre 220°C e 260°C, que pode ser mantida constante ou, preferencialmente, variável e crescente, para aumentar a velocidade da reação. A
25 reação deve ser conduzida na pressão de 0 a 1 atmosfera, mais preferencialmente na faixa de 0,01 a 0,1 atmosfera, para eficiente remoção de voláteis. A adição de quantidades adicionais de TPA ou DMT com EG, GLY e/ou derivados do glicerol deve ser evitada, para não perturbar o crescimento das
30 cadeias, embora a adição de quantidades adicionais de reagentes possa ser necessária para corrigir a relação molar, a depender da composição alimen-

tada na primeira etapa. Outros catalisadores podem ser adicionados ou não à mistura reacional, numa faixa de concentrações que varia de 0 a 1%, em massa, mais preferencialmente de 0,05 a 0,2%, em massa. Catalisadores à base de óxidos ou sais orgânicos de manganês, estanho, zinco, antimônio, dentre outros, podem ser usados, mais preferencialmente o óxido de antimônio ou o glicolato de antimônio. Nesse caso, pode-se adicionar quantidade estequiométrica de ácido fosfórico para inativar o catalisador da primeira etapa. A reação pode ser conduzida ou não na presença de um gás inerte, preferencialmente o nitrogênio, para facilitar a remoção dos compostos voláteis resultantes da reação. O grau de avanço da reação pode ser monitorado com auxílio das quantidades de condensado removidas dos vasos de reação.

Terminada a etapa de policondensação, o material fundido deve ser resfriado, solidificado e finalmente pulverizado ou peletizado. O material sólido resultante pode ser tratado como produto final ou ainda ser submetido a uma terceira etapa de reação (usualmente denominada polimerização em estado sólido). A terceira etapa de reação deve ocorrer na faixa de temperaturas de 100°C a 300°C, mais preferencialmente entre 150°C e 250°C e sempre abaixo da temperatura de fusão do material produzido. A temperatura pode ser mantida constante ou preferencialmente variável e crescente, para aumentar a velocidade da reação. A reação pode ser conduzida ou não na presença de um gás inerte, preferencialmente o nitrogênio, para facilitar a remoção dos compostos voláteis resultantes da reação. Na ausência do gás inerte, a reação deve ser conduzida na pressão de 0 a 1 atmosfera, mais preferencialmente na faixa de 0,01 a 0,1 atmosfera, para eficiente remoção de voláteis. Na presença do gás inerte, a reação deve ser conduzida na pressão de 0,1 a 5 atmosferas, mas preferencialmente na faixa de 1 a 1,5 atmosferas, para eficiente remoção de voláteis.

A presente invenção refere-se também a resinas à base de poli(tereftalato de etileno) em que o etilenoglicol é substituído em todo ou em parte por glicerol ou seus derivados sustentáveis, tais como 1,2-propanodiol e o 3-oxialil-1,2-propanodiol. A quantidade de glicerol e seus derivados que

pode estar presente na resina varia e 0,1 a 100%, mais preferencialmente entre 10 a 25%. As resinas de acordo com a invenção apresentam uma massa molar média na faixa de 10^3 a 10^6 Da, mais preferencialmente na faixa de 10^4 a 2×10^5 Da, um grau de cristalinidade na faixa de 0 a 50% e uma temperatura característica de fusão na faixa de 50 a 270°C.

Além disso, tais resinas são transparentes à luz visível e apresentam uma viscosidade intrínseca na faixa de 0,20 a 0,90 dL/g em 1,1,1,2,2,2-hexafluorpropano.

Os derivados de glicerol utilizados no processo e resina da presente invenção não são multifuncionais e, mesmo com uma estrutura linear não ramificada, são capazes de elevar a massa molar do poli(tereftalato de etileno). Esse resultado é bastante surpreendente, uma vez que o impedimento estérico das hidroxilas é maior nos derivados do glicerol que no etilenoglicol e visto que o aumento de massa molar é usualmente obtido por intermédio da adição de agentes multifuncionais no meio de reação, como o próprio glicerol. Além disso, esses produtos podem ser obtidos por via vegetal.

Como exposto acima, o glicerol e os seus derivados são utilizados na presente invenção em quantidades que variam entre 0,1 a 100%, mais preferencialmente entre 10 a 25%. Portanto, na faixa preferencial, tais substâncias devem ser consideradas comonômeros e não aditivos (agentes reticulantes). Apesar disso, a adição desses compostos não resulta na formação de gel durante a etapa de polimerização em fase fundida por causa do controle do tempo da reação ou da quantidade de condensado gerada pela reação, como mostrado nos exemplos.

A diferença entre as resinas da presente invenção e as do estado da técnica não reside única e exclusivamente em seu processo de obtenção, mas, principalmente na estrutura final do copolímero (vide Figura 1). Como mostrado a seguir, o glicerol pode ser adicionado no meio em diferentes momentos da reação, gerando materiais com estruturas moleculares distintas, descrito em termos das viscosidades intrínsecas, o que não havia sido reportado antes. Além disso, o uso de derivados do glicerol como comonô-

meros da reação não havia sido descrito. Esses derivados inserem grupos laterais na cadeia de PET que reduzem a cristalinidade e aumentam a transparência do produto final, como já descrito, além de permitirem a funcionalização do PET, como a inserção de insaturações por intermédio do GLYM para posterior modificação química.

EXEMPLOS

A unidade experimental onde foram conduzidas as reações foi construída em aço inoxidável 316, sendo constituída basicamente por um reator de semi-batelada de 1,8 L, uma coluna de separação, um condensador e dois coletores, como mostrado pelo esquema da Figura 2. Na tampa do reator existe um ponto para alimentação de nitrogênio, um poço para instalação de um termopar, que permite o acompanhamento do perfil de temperatura da reação, um orifício com tampa em rosca para a alimentação de reagentes e uma saída conectada a uma coluna de recheio, por onde são eliminados os subprodutos da reação na fase gasosa. A tampa do reator ainda possui uma abertura para introduzir a haste de agitação do tipo âncora, que é movida por um motor de rotação variável. O aquecimento do reator é feito por intermédio de uma resistência do tipo coleira posicionada na base do vaso de reação.

A coluna de separação tem a função de evitar que compostos oligoméricos de baixa massa molar fluam para o condensador, resultando em perdas de produtividade e causando problemas de entupimento das linhas de exaustão. A coluna de separação está conectada ao reator por intermédio de um tubo de $\frac{1}{2}$ " e ao condensador por um tubo de $\frac{1}{4}$ ". O recheio da coluna é constituído por pequenos segmentos de 0,5 cm de tubos de aço inoxidável de $\frac{1}{4}$ ". No topo da coluna existe um poço para o posicionamento de um termopar e controle da temperatura de separação, realizado com auxílio de uma coleira de aquecimento que circunda a linha que conecta o reator à coluna.

O condensador está conectado à coluna de separação e ao primeiro vaso coletor de condensado, estando posicionado de forma inclinada entre esses dois equipamentos para tornar possível a exaustão do conden-

sado líquido por gravidade. O condensador é constituído por um tubo espiralado circundado por uma camisa de resfriamento, por onde circula água a temperatura ambiente.

Os dois coletores de condensado possuem volume aproximado de 300 mL e permitem a amostragem dos subprodutos da reação através de uma válvula instalada no fundo dos vasos. No topo do primeiro coletor foi instalado um medidor analógico de vácuo, para monitoramento da pressão da reação. Uma válvula do tipo agulha e uma válvula solenóide foram instaladas na saída do segundo coletor para permitir o controle do vácuo. Na linha de exaustão de gases foram instalados um trap, para remoção de condensados voláteis, e uma bomba de vácuo da marca Edwards. O trap é resfriado com nitrogênio líquido para evitar a passagem de condensado para a bomba.

As polimerizações em estado sólido foram conduzidas em estufa a vácuo, mantida na temperatura desejada e controlada de reação. O material polimérico obtido era triturado e espalhado sobre uma bandeja de alumínio, que era então inserida na estufa e mantida na temperatura de reação pelo período desejado. Após o período de reação, o material polimérico era removido, esfriado e submetido às análises.

Os materiais poliméricos obtidos em cada experimento foram caracterizados por diversas técnicas, com o objetivo de identificar os efeitos causados pelo uso dos comonômeros nas distribuições de massa molar, na composição e nas características térmicas e reológicas d produto final.

Os polímeros produzidos foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de verificar a composição química das cadeias poliméricas e confirmar a incorporação dos comonômeros nos produtos finais. Nas análises, foi utilizado um espectrômetro com transformada de Fourier da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700. As análises foram realizadas em condições ambientes em amostras de prensadas na forma de pastilhas, usando 128 varreduras e resolução 4 em modo de transmitância na faixa de número de onda de 500-4000 cm^{-1} .

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas com o objetivo de determinar as características térmicas e a cristalinidade dos polímeros produzidos. As análises foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer, modelo DSC-7. Para a realização das análises, as amostras foram pulverizadas e analisadas em cadinhos de alumínio fechados. Como referência, utilizou-se um cadinho de alumínio vazio. Os termogramas foram obtidos do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura de 0-270°C, usando uma taxa de resfriamento e aquecimento constante de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio. O primeiro ciclo de aquecimento teve como objetivo padronizar a história térmica das amostras.

O grau de cristalinidade (X_c) de um polímero pode ser determinado por DSC como a razão entre a entalpia de cristalização do material e a entalpia de cristalização de uma amostra de PET 100% cristalino, como mostrado pela Equação (2) (Lucas et al., 2001):

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m100}) \cdot 100 \quad (2)$$

onde ΔH_m é o calor de cristalização da amostra analisada e ΔH_{m100} é o calor de cristalização de uma amostra de PET 100% cristalino, igual a 137 J/g (Osswald et al., 2006).

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com o objetivo de estudar a degradação térmica dos materiais poliméricos obtidos, em função da temperatura. Para isso, mede-se a variação de massa de uma amostra em função do aumento continuado da temperatura do meio a que a amostra está sujeita. A perda de massa está relacionada à eliminação de produtos voláteis originados do processo de degradação térmica (Lucas et al., 2001). Para conduzir as análises de TGA, foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer, modelo TGA-7. As amostras foram submetidas a valores crescentes de temperatura, na faixa de 50°C até 900°C, a uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min e sob atmosfera inerte de nitrogênio.

As análises viscosimétricas dos polímeros produzidos foram realizadas com o objetivo de determinar a viscosidade intrínseca (η_{int}) desses materiais. A determinação de η_{int} foi feita com auxílio das Equações (3-4),

que estabelece uma relação entre a viscosidade intrínseca e a viscosidade relativa (η_R), para condições fixas de concentração da solução e temperatura da análise.

$$\eta_{\text{int}} = \frac{0,25[\eta_R - 1 + 3 \ln(\eta_R)]}{c} \quad (3)$$

$$\eta_R = \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

onde t (s) é o tempo de escoamento de uma solução polimérica com concentração c (g.dL^{-1}) em um tubo capilar em condições padronizadas de análise e t_0 é o tempo de escoamento do solvente puro no mesmo tubo capilar e nas mesmas condições.

η_R foi determinada como o quociente entre os tempos de escoamento da solução polimérica com concentração conhecida ($0,5 \text{ g.dL}^{-1}$) e do solvente puro, em um viscosímetro micro Ubbelohde Schott nºII $k \cong 0,1$, colocado em um banho termostático E-200 a 30°C . Para isso, foram preparados 10 mL de cada solução analisada, utilizando como solvente o Hexafluor-2-isopropanol (HFIP, com pureza analítica fornecido pela Aldrich). As soluções foram mantidas por aproximadamente 60 minutos no banho termostático, para garantir a solubilização completa do polímero. Após o tempo de solubilização, 8 mL da solução foram transferidos para o viscosímetro e ali mantidos por 10 minutos, para que o sistema atingisse a temperatura do banho. Os outros 2 mL foram utilizados previamente para lavar e ambientar o viscosímetro. A seguir, a solução foi sugada por uma bomba até a marca superior do viscosímetro e foi medido o tempo que o solvente puro e as soluções levavam para escoar da marca superior até a marca inferior do tubo capilar.

As análises de cromatografia gasosa (GC) foram realizadas para determinar a composição do condensado coletado durante as duas etapas do processo de produção do PET. Foi utilizado para isso um cromatógrafo a gás da marca Dani, modelo Máster, equipado com uma coluna capilar Dani do tipo DN-1, com comprimento de 30 m, diâmetro interno 0,32 mm e espessura do filme de $1,0 \mu\text{m}$. O equipamento usava um detector de condutividade térmica. Para a realização das análises, o cromatógrafo foi programado para

5 iniciar a análise a 70°C, variar a temperatura até 100°C a uma taxa de 5°C/min e, finalmente, variar a temperatura até 180°C a uma taxa de 20°C/min. Para a injeção no cromatógrafo, foram preparadas amostras contendo 5%, em massa, do condensado, 5%, em massa, de 2-octanol (padrão interno, com pureza analítica fornecido pela Aldrich) e 90%, em massa, de propanol (solvente, com pureza analítica fornecido pela Aldrich). A Tabela 1 mostra de forma resumida as condições de operação empregadas nas análises de GC.

10 Tabela 1: Condições de operação aplicadas na CG para determinação da composição do condensado coletado.

Descrição da condição de operação	Valor
Temperatura do Injetor	200 °C
Temperatura do detector	220 °C
Temperatura do Forno	310 °C
Split	15
Gás auxiliar	N ₂
Fluxo da Coluna	1 mL/min
Fluxo do auxiliar	29 mL/min
Gás de Queima	H ₂
Gás Comburente	Ar sintético
Fluxo do Gás de Queima	40 mL/min
Fluxo do Gás Comburente	280 mL/min
Temperatura Inicial	70°C
Temperatura Final	180°C

15 A técnica de DR-X analisa o espalhamento coerente da radiação de Raios-X por estruturas organizadas, permitindo realizar estudos morfológicos e determinar a estrutura cristalina dos materiais (Baumhardt Neto, 2004). A determinação da cristalinidade é possível através da relação entre as áreas dos picos cristalinos e a área total do difratograma, como mostrado na Equação (5). Para realizar a decomposição dos difratogramas, foi utilizado o programa Fityk. As análises foram feitas utilizando o polímero na forma de

pó em um equipamento da marca Rigaku, modelo Miniflex, com anodo de Cu. O ângulo de difração foi variado de 2° a 80°, mudando 0,05° a cada segundo.

$$X_c(\%) = \frac{\text{Área} \cdot \text{dos} \cdot \text{pi} \cos \cdot \text{cristalino} \cdot s}{\text{Área} \cdot \text{total} \cdot \text{do} \cdot \text{difratogra} \text{ma}} \quad (5)$$

As distribuições de massas molares foram avaliadas com a técnica de cromatografia de permeação em gel. O sistema de cromatografia (Waters, EUA) era composto por quatro colunas (Phenomenex, EUA) com porosidades variando na faixa de 103 a 106 Å. Um refratômetro (SFD RI-2000F, Schambeck, Alemanha) foi usado como detetor. O refratômetro e o sistema de bombeamento (Konic, EUA) foram conectados a um computador Pentium MMX 223 MHz para aquisição de dados e manipulação dos sinais medidos. As curvas de calibração foram desenvolvidas com padrões de poliestireno e de poli(metacrilato de metila) (American Polymer Standards, EUA) com massas molares variando na faixa de 10^3 a 2×10^6 Da e com índices de polidispersão menores que 1.05. HFIP foi usado como fase móvel e as análises foram realizadas a 40°C.

Exemplo 1 – PET Modificado com GLY na Etapa de Oligomerização.

São apresentados os resultados referentes aos polímeros produzidos quando parte do EG é substituída por quantidades crescentes de glicerol. O glicerol possui três hidroxilas, sendo capaz de inserir ramificações na cadeia principal do polímero. Essa mudança na arquitetura é capaz de modificar várias propriedades importantes do material obtido. As receitas utilizadas em cada reação são mostradas na Tabela 2. É importante enfatizar que a razão molar de hidroxilas foi mantida constante em todas as reações, de maneira que os resultados não foram influenciados pelo desbalanceamento da concentração relativa de grupos funcionais no meio reacional. As resinas foram denominadas pela sigla PET e um número que representa a porcentagem molar de EG que foi substituído pelo comonômero.

Tabela 2: Receitas utilizadas para estudar o efeito do glicerol sobre as propriedades finais das resinas à base de PET (rota de transesterificação; 0,4 g de solução de acetato de manganês na etapa de oligomeriza-

ção; neutralização com 5,7 g de solução de ácido fosfórico ao final da etapa de oligomerização; 9,1 g de solução de glicolato de antimônio na etapa de policondensação).

Reação	DMT (g)	EG (g)	Glicerol (g)
PET0	700	446,88	0
PET1	700	442,42	4,41
PET5	700	424,54	22,09
PET10	700	402,20	44,19
PET15	700	379,85	66,29

Comparando-se os espectros de infravermelho das resinas PET0, PET1 e PET5, observa-se a presença de praticamente as mesmas bandas de absorção, como mostrado na Figura 3. Porém o PET10 apresentou aumento na banda de absorção em torno do número de onda 3440 cm^{-1} , região que representa a vibração de deformação do grupo OH livre, sendo esse um forte indicativo da incorporação do glicerol, já que o glicerol é capaz de inserir grupos OH extras na cadeia. A amostra de PET15 resultou em um material infusível e insolúvel, provavelmente por causa do alto grau de reticulação alcançado. Como não foi observado no espectro infravermelho da amostra PET15 o aumento da banda característica de OH livre, pode-se especular que houve aumento considerável da conversão dos grupos hidroxila na reação. A produção de material infusível também limita a quantidade máxima de glicerol que pode ser incorporada durante a etapa de polimerização em fase fundida.

A Figura 4 mostra a evolução da massa de condensado ao longo de cada um dos experimentos descritos na Tabela 2. As curvas podem ser interpretadas em termos de três etapas distintas de reação. A primeira etapa corresponde à oligomerização, que se inicia com a alimentação de catalisador e se estende até o final do primeiro patamar, quando não ocorre mais a formação de condensado em taxas apreciáveis (menos de 1g de condensado em 15 min). A segunda etapa corresponde a uma zona de transição entre

o fim da primeira etapa e o início da terceira etapa. A terceira etapa corresponde à etapa de policondensação, que se inicia novamente com a formação de condensado e se estende até o fim do experimento. Na Figura 4 é possível observar que a adição de 1% de glicerol no meio reacional já é suficiente para provocar mudanças pronunciadas na dinâmica da reação.

Os ensaios conduzidos na presença de glicerol alcançaram o final da primeira etapa sempre mais rapidamente que o ensaio realizado com a finalidade de produzir o PET homopolímero. Além disso, em todos os casos, os ensaios realizados na presença de glicerol resultaram em maior grau de avanço (produziram maior quantidade de condensado).

Esse resultado não pode ser considerado óbvio, uma vez que a hidroxila intermediária do glicerol, por estar ligada a um carbono secundário, sofre maior impedimento estérico, o que poderia limitar a reatividade desse grupamento hidroxila para a transesterificação. Como na fase de oligomerização dos diferentes ensaios, observou-se que os experimentos conduzidos com glicerol resultaram em menor tempo de policondensação e em maior grau de avanço, quando comparados ao experimento utilizado para produção do PET homopolímero.

Como já discutido, esse resultado não pode ser considerado óbvio, uma vez que a hidroxila intermediária do glicerol, por estar ligada a um carbono secundário, sofre maior impedimento estérico, o que poderia limitar a reatividade desse grupamento hidroxila para a transesterificação. No entanto, é também possível que o aumento da velocidade de reação possa ser explicado pela maior concentração local de grupos ésteres resultantes da esterificação das muitas hidroxilas existentes no glicerol. Nesse caso, a presença de glicerol no meio reacional promove um efeito acelerador bastante benéfico à produção das resinas poliméricas.

Na Figura 4 a reação de produção do PET15 foi interrompida antes da interrupção do fluxo de condensado por causa do aumento expressivo da viscosidade do meio, como observado através do aumento significativo da carga elétrica do agitador, ocasionado provavelmente pelo aumento da massa molar, como consequência das reações de reticulação.

Para caracterizar a relevância do uso do catalisador de acetato de manganês na etapa de oligomerização, foi feito um ensaio sem a adição do catalisador. O ensaio foi realizado nas mesmas condições de preparação do PET5, como descrito na Tabela 2, porém sem adicionar o catalisador. O
5 resultado mostrou que o glicerol não exerce atividade catalítica no sistema, já que não se observou a evolução de condensado na ausência do catalisador, como mostrado na Figura 5.

Apenas após a adição do catalisador, depois de 90 minutos de iniciado o ensaio, observou-se o início da coleta de metanol. Portanto, o aumento das velocidades de reação na presença de glicerol não parece ser
10 devido a qualquer atividade catalítica dessa substância, mas a questões relacionadas à cinética de reação e à reatividade dos grupamentos hidroxila do glicerol.

Análises de DSC dos produtos finais obtidos mostraram que a
15 incorporação do comonômero na cadeia polimérica provocou mudanças significativas nas temperaturas características das transições térmicas. A Tabela 3 mostra as temperaturas características de fusão, temperaturas características de cristalização e as entalpias de fusão das diferentes amostras. Observa-se na Tabela 3 que todas as propriedades térmicas diminuem continuamente com o aumento da concentração de glicerol. Essas mudanças ocorrem porque a existência de ramificações resulta em impedimento espacial que dificulta a aproximação entre as cadeias, tornando a cristalização menos provável e reduzindo a importância das forças de atração intermoleculares, que mantêm as cadeias poliméricas unidas e dificultam a fusão do material.
20 Como o teor de ramificações aumenta com o conteúdo de glicerol, os efeitos são mais pronunciados quando as concentrações de glicerol são maiores. A diminuição da temperatura de fusão pode constituir uma grande vantagem operacional, pois é possível processar a resina polimérica a temperaturas menores, resultando em economia energética. Além disso, o uso de condições mais brandas de temperatura minimiza os processos de degradação,
25 contribuindo com a melhoria da qualidade do produto final.
30

Tabela 3. Propriedades térmicas das amostras modificadas com glicerol, obtidas através de análises de DSC.

Amostras	Características térmicas		
	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH_m (J/g)
PET0	245,07	205,40	57,39
PET1	245,13	209,03	54,15
PET5	226,73	170,03	37,32
PET10	167,27	134,4	8,87
PET15	*	*	*

*O polímero não apresentou os picos característicos de fusão e cristalização.

As cadeias poliméricas lineares, como as do PET homopolímero, possuem maior facilidade de empacotamento e de formação de regiões cristalinas, quando comparadas às cadeias poliméricas ramificadas. As ramificações diminuem a regularidade da molécula e podem limitar ou até impedir totalmente a formação desses cristais (Odian, 2004). O efeito das ramificações sobre a cristalinidade (X_c) do PET produzido pode ser visto na Tabela 4, como avaliado por DSC e DRX. A Tabela 4 mostra que a cristalinidade diminui com o aumento da concentração de glicerol no meio, como já poderia ser esperado. Do ponto de vista prático, a maior dificuldade de cristalização do polímero na presença de glicerol pode ser interessante para aplicações que exijam grande transparência do produto final.

Tabela 4. Cristalinidade dos produtos modificados com glicerol, avaliadas por DSC e DRX.

Amostra	X_c (%) - DSC	X_c (%) - DRX
PET0	41,89	34,511
PET1	39,53	35,09
PET5	27,24	26,77
PET10	6,3	*
PET15	0	0

(*) Não foi possível pulverizar adequadamente o polímero para a realização da análise.

A Figura 6 mostra os difratogramas de DRX das diferentes amostras obtidas. As curvas referentes às amostras PET0, PET1 e PET5 são curvas típicas de polímeros semicristalinos, apresentando picos relacionados às regiões cristalinas e halos largos relacionados às regiões amorfas. Não se observa diferenças significativas nas posições dos picos, o que indica que não ocorrem mudanças significativas na estrutura dos cristais do polímero quando se usa o glicerol na reação. O difratograma da amostra de PET15 não apresenta quaisquer picos referentes às áreas cristalinas, apresentando apenas o halo largo característico de um material amorfo. A formação de uma estrutura amorfa no caso do PET15 pode ser compreendida em termos do processo de reticulação, que impede a movimentação das cadeias para a formação de regiões cristalinas organizadas.

A Figura 7 mostra que o aumento da porcentagem de glicerol no produto final afeta negativamente a estabilidade térmica do material, quando se comparam os espectros de TGA de amostras de PET0, PET5 e PET10. Isso acontece porque a presença de ramificações contribui para aumento da desordem estrutural do polímero, o que leva à diminuição da estabilidade. Além disso, o glicerol aumenta a parte alifática da cadeia, que é menos estável termicamente que os segmentos aromáticos. Porém, o aumento da interligação entre as cadeias, como resultado do aumento do grau de reticulação, favorece o aumento da estabilidade das amostras de PET15, quando comparada à estabilidade térmica das amostras de PET10. Isso mostra que a estabilidade térmica do material obtido pode ser melhorada com o aumento do grau de reticulação durante o processamento da resina.

As viscosidades de polímeros ramificados no estado fundido e em solução são usualmente menores que as viscosidades de polímeros lineares com massa molar equivalente e na mesma concentração mássica (Hudson et al., 2000). As análises realizadas com os materiais obtidos nesse trabalho mostram que os polímeros modificados com glicerol podem possuir viscosidade intrínseca bastante superior ao valor da viscosidade intrínseca do PET homopolímero, como mostrado na Tabela 5. Esse é um forte indicativo de que o uso do comonômero promove aumento na massa molar das

resinas através da inserção das ramificações. É importante observar que o aumento de massa molar promove aumento da viscosidade do polímero no estado fundido, resultando em uma resina com mais alta resistência do fundido, desejável em diversas aplicações industriais (Montenegro et al., 1996).

- 5 A Tabela 5 mostra ainda que a amostra de PET10 analisada provavelmente possuía baixa massa molar, o que ajuda também a explicar por que a estabilidade térmica desse material foi significativamente pior que a dos demais.

Tabela 5. Valores da viscosidade intrínseca de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com glicerol.

Amostra	Viscosidade Intrínseca (dl/g)
PET0	0,29
PET1	0,24
PET5	0,49
PET10	0,13
PET15	Não dissolveu

- 10 Exemplo 2 – PET Modificado com GLY Alimentado na Etapa de Policondensação.

Foi realizado um ensaio para determinar a influência do momento da adição do glicerol no sistema reacional. O estudo consistiu em realizar um experimento em que o glicerol foi adicionado no meio reacional ao fim da etapa de oligomerização (quando não havia mais formação significativa de condensado) na concentração de 5% mol/mol. O material obtido foi denominado de PET5*. Os dados de caracterização do material obtido nesse experimento foram comparados com os dados respectivos do ensaio PET5, em que o glicerol foi adicionado no meio desde o início da reação. É importante enfatizar que esse procedimento permite controlar melhor as propriedades finais do material obtido e evita a formação de gel infusível durante a etapa de oligomerização.

- 20 As propriedades térmicas e cristalinidades da Tabela 6 mostram que o PET5* possui maior facilidade para cristalizar que o PET5. Isso pode ser atribuído ao fato de o PET5* possuir segmentos lineares maiores, uma
- 25

vez que nesse experimento os oligômeros foram formados antes da adição do glicerol. No caso do PET5, o glicerol foi adicionado ao meio desde o início da reação, sendo distribuído de forma mais aleatória ao longo da cadeia, contribuindo mais acentuadamente para a formação de irregularidades e ramificações ao longo da macromolécula.

Tabela 6. Propriedades térmicas e cristalinidade das resinas PET5 e PET5*.

Amostra	T _m	T _c	X _c (%) - DSC
PET5	226,73	170,03	27,24
PET5*	226,03	179,47	35,17

Em relação à estabilidade térmica do polímero, foi observada uma mudança sutil quando se compararam as curvas de TGA das duas amostras, mostradas na Figura 8. A amostra PET5* iniciou o seu processo de degradação térmica em temperaturas um pouco menores que as observadas para a amostra PET5, provavelmente porque as ramificações na amostra PET5* são mais longas e menos estáveis do que as ramificações mais curtas esperadas nas amostras de PET5.

Exemplo 3 – PET Modificado com GLYM

A obtenção de materiais muito reticulados, mesmo quando se utilizam concentrações não muito altas de glicerol, pode constituir o grande obstáculo para o uso de grandes quantidades desse comonômero na produção de polímeros. Do ponto de vista prático, resinas termoplásticas encontram um número bem maior de aplicações que as resinas termorrígidas reticuladas.

Uma das maneiras de compensar esse efeito durante a produção do PET modificado é reduzir a conversão dos grupos hidroxila durante as etapas de oligomerização e policondensação, deixando o aumento da massa molar para a etapa de processamento a altas temperaturas, caracterizando assim uma operação de processamento reativo.

Outra alternativa de viabilizar o uso de quantidades maiores de glicerol na fabricação de polímeros é fazer uso de moléculas derivadas do glicerol, mas com menor funcionalidade, como discutido nos capítulos ante-

riores. Por essa razão, utiliza-se nessa seção do trabalho um derivado do glicerol disponível comercialmente chamado de 3-oxialil-1,2-propanodiol (GLYM), que possui apenas duas hidroxilas. Esse composto pode ser obtido a partir da esterificação parcial do glicerol com ácido acrílico. Compostos
5 similares podem ser obtidos a partir da esterificação parcial do glicerol com outros ácidos orgânicos, como os ácidos acético, propiônico, butírico, etc.

De forma similar à utilizada na seção anterior, os polímeros foram produzidos com base na receita de produção do PET, substituindo-se parte do EG por GLYM, mantendo-se o conteúdo molar de grupamentos hidroxila constante. As receitas utilizadas em cada reação são mostradas na
10 Tabela 7. Os ensaios e respectivos materiais finais obtidos foram nomeados pela sigla PETM, seguida de um número que identifica a porcentagem molar de etilenoglicol que foi substituído pelo comonômero. É importante observar que o GLYM não é capaz de promover a formação de reticulações na cadeia
15 polimérica, como acontece com o glicerol, por causa da funcionalidade 2. Contudo, GLYM insere ramificações laterais associadas ao grupamento oxialílico, resultante da esterificação parcial com ácido acrílico. Portanto, embora os materiais produzidos na presença de GLYM continuem apresentando estrutura linear, a existência do grupamento lateral oxialílico perturba o
20 empacotamento e a cristalização das cadeias de PET.

Tabela 7. Receitas utilizadas para estudar o efeito do GLYM sobre as propriedades finais das resinas à base de PET (rota de transesterificação; 0,4 g de solução de acetato de manganês na etapa de oligomerização; neutralização com 5,7 g de solução de ácido fosfórico ao final da etapa de oligomerização;
25 9,1 g de solução de glicolato de antimônio na etapa de policondensação).

Reação	DMT (g)	EG (g)	GLYM (g)
PET0	700	446,88	0
PETM1	700	442.42	9.51
PETM 5	700	424.54	47.5
PETM10	700	402.20	95.1
PETM15	700	379.86	142.7
PETM25	700	335.18	237.8

A incorporação do GLYM no material final pode ser comprovada através da análise da Figura 9, que mostra os espectros de FTIR referentes às amostras PET0, PETM15 e GLYM puro. Comparando-se esses três espectros, observa-se no espectro referente à amostra de PETM15 o surgimento de bandas referentes à ligação C=C no número de onda ao redor de 923 cm^{-1} e referente à ligação C—O—C na região entre 2880-2835 cm^{-1} . Essas bandas não são características do PET puro e estão presentes na estrutura do comonômero utilizado.

Como mostrado no Exemplo 1, as massas acumuladas de condensado ao longo do tempo para ensaios realizados na presença de GLYM são iguais ou maiores que durante a reação do PET homopolímero. Esse fato é de grande importância prática, pois mostra que o uso do GLYM no sistema reacional em processos industriais não prejudicaria o processo, do ponto de vista cinético. Como discutido na seção anterior, esse resultado não deve ser considerado óbvio por causa do impedimento estérico causado pelo grupamento lateral oxialílico.

As características térmicas das amostras produzidas na presença do GLYM são mostradas na Tabela 8. Observa-se que ocorrem mudanças apreciáveis da temperatura característica de fusão, temperatura característica de cristalização e entalpia de fusão com o aumento do teor de comonômero, como já poderia ser esperado. O aumento da concentração do comonômero e do conseqüente aumento do teor de grupamentos laterais faz com que as cadeias tenham maior dificuldade de empacotamento, provocando redução da importância das forças de interação intermoleculares, das temperaturas de transição térmica e da entalpia de fusão.

Tabela 8. Propriedades térmicas das amostras modificadas com GLYM, obtidas através de análises de DSC.

Amostras	Características térmicas		
	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH_m (J/g)
PET0	245,07	205,40	57,39
PETM1	248,73	211,50	56,71
PETM5	232,17	187,93	47,06

Amostras	Características térmicas		
	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH_m (J/g)
PETM10	219,67	173,13	36,62
PETM15	211,87	173,03	33,61
PETM25	188,9	*	*

(*) O polímero não apresentou os picos característicos de fusão e/ou cristalização.

O efeito da incorporação de GLYM sobre a estabilidade térmica da resina é mostrado na Figura 10. Observa-se que o aumento da porcentagem do comonômero afeta negativamente a estabilidade térmica do material, pois o processo de degradação mais acentuada se desloca para temperaturas menores. Como já explicado, os grupamentos laterais causam desordenamento estrutural das cadeias e inserem segmentos alifáticos, menos estáveis termicamente que os segmentos aromáticos. Contudo, como pode ser observado, o efeito sobre a estabilidade térmica é pouco pronunciado.

Os grupamentos laterais inseridos na cadeia pelo GLYM afetam a regularidade da cadeia, resultando na redução da cristalinidade do material obtido. A Tabela 9 mostra a cristalinidade das amostras de PET modificadas com GLYM, como obtidas por análises de DSC e de DRX. A cristalinidade diminui com o aumento da concentração do comonômero, como já poderia ser esperado. Os difratogramas de DRX apresentam o mesmo comportamento apresentado na Figura 6.

Tabela 9. Cristalinidade dos produtos modificados com GLYM, avaliadas por DSC e DRX.

Amostra	Cristalinidade por DSC	Cristalinidade por DRX
PET0	41,89	34,51
PETM1	41,39	37,48
PETM5	34,35	30,44
PETM10	26,72	28,54
PETM15	24,53	*
PETM25	*	18,57

A Tabela 10 mostra os valores das viscosidades intrínsecas das diferentes amostras de PET modificadas com GLYM. Observa-se que as amostras modificadas com comonômero podem apresentar viscosidades intrínsecas muito superiores às obtidas para o PET homopolímero, indicando

5 que essas resinas podem apresentar massas molares similares ou superiores às de PET homopolímero. Como já explicado, o aumento de massa molar promove aumento da viscosidade do polímero no estado fundido, resultando em uma resina com mais alta resistência do fundido, desejável em diversas aplicações industriais.

10 Tabela 10. Valores da viscosidade intrínseca de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com GLYM.

Amostra	Viscosidade Intrínseca (dl/g)
PET0	0,29
PETM1.	0,24
PETM5	0,27
PETM10	0,44
PETM15.	0,23
PETM25.	0,36

Exemplo 4 – PET Modificado com IPG.

Como já discutido, uma alternativa de viabilizar o uso de quantidades maiores de glicerol na fabricação de polímeros é fazer uso de moléculas derivadas do glicerol, mas com menor funcionalidade. Por essa razão,

15 utiliza-se nessa seção de um derivado do glicerol disponível comercialmente chamado de isopropilenoglicol (IPG), que possui apenas duas hidroxilas. De forma similar à utilizada nas seções anteriores, os polímeros foram produzidos com base na receita de produção do PET, substituindo-se parte do EG

20 por IPG, mantendo-se o conteúdo molar de grupamentos hidroxila constante. As receitas utilizadas em cada reação são mostradas na Tabela 11. Os ensaios e respectivos materiais finais obtidos foram nomeados pela sigla PG, precedida de um número que identifica a porcentagem molar de etilenoglicol que foi substituído pelo comonômero.

Tabela 11. Receitas utilizadas para estudar o efeito do IPG sobre as propriedades finais das resinas à base de PET (rota de transesterificação; 0,4 g de solução de acetato de manganês na etapa de oligomerização; neutralização com 5,7 g de solução de ácido fosfórico ao final da etapa de oligomerização; 9,1 g de solução de glicolato de antimônio na etapa de policondensação).

Reação	DMT (g)	EG (g)	IPG (g)
0%PG	700	446.9	0
25%PG	700	335.2	136.9
50%PG	700	223.5	273.9
75%PG	700	111.7	410.9
100%PG	700	0.00	547.8

A Figura 11 mostra que a incorporação de IPG nas cadeias do PET desloca a distribuição de massas molares para regiões de massas molares mais altas, o que é corroborado pelas medidas de viscosidade intrínseca da Tabela 12.

Tabela 12. Valores da viscosidade intrínseca de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com IPG.

Amostra	Viscosidade Intrínseca (dl/g)
0%PG	0,29
25%PG	0,32
50%PG	0,35
75%PG	0,34
100%PG	0,42

Esse aumento de massa molar obtido ainda no estágio de policondensação no estado fundido pode representar um grande ganho do ponto de vista da operação industrial, uma vez que a etapa de policondensação no estado sólido pode ser conduzida por tempos menores, reduzindo o custo

final de produção. Além disso, como já discutido, o aumento de massa molar promove aumento da viscosidade do polímero no estado fundido, resultando em uma resina com mais alta resistência do fundido, desejável em diversas aplicações industriais.

5 As Figuras 12, 13 e 14 mostram a evolução das distribuições de massas molares do PET modificado com 25 e 50% do IPG. As figuras confirmam que o aumento das massas molares ocorre ao longo de todo o tempo da reação, sugerindo o aumento das velocidades de reação, o que é de fato confirmado pela maior evolução de condensado na presença de IPG, como
10 mostrado nas Figuras 15 e 16. Como já discutido, o fato de não haver mudanças negativas na velocidade da reação é de grande importância prática, pois mostra que o uso do IPG no sistema reacional em processos industriais não prejudicaria o processo, do ponto de vista cinético. Como discutido na seção anterior, esse resultado não deve ser considerado óbvio por causa do
15 impedimento estérico causado pelo grupamento lateral metílico.

Os grupamentos laterais metílicos inseridos na macromolécula pelo IPG dificultam o empacotamento das cadeias poliméricas. Consequentemente, o aumento da concentração de IPG no meio reacional diminui a cristalinidade da resina, como mostrado nas Figuras 17 e 18. Como já discutido nas seções anteriores, a diminuição na cristalinidade do PET é uma característica desejada em diversas aplicações desse polímero, principalmente nas que exigem produtos com alta transparência, como a produção de filmes e garrafas.

Como já poderia ser esperado, a Tabela 13 mostra que o aumento da concentração de IPG no meio reacional promoveu o deslocamento da temperatura característica de fusão, da temperatura característica de cristalização e da entalpia de fusão para valores menores, quando comparados aos valores apresentados pelo PET homopolímero. Na verdade, a redução é tão pronunciada que as amostras dos ensaios 50%PG, 75%PG e 100%PG
25 sequer apresentaram as transições térmicas características do PET homopolímero. Por isso, os valores de cristalinidade apresentados na Figura 17 foram obtidos por DRX.
30

Tabela 13 - Propriedades térmicas das amostras modificadas com IPG, obtidas através de análises de DSC.

Amostras	Características térmicas		
	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH_m (J/g)
0%PG	245,07	205,40	57,39
25%PG	227,53	117,70	43,11
50%PG	*	*	*
75%PG	*	*	*
100%PG	*	*	*

(*) O polímero não apresentou os picos característicos de fusão e/ou cristalização

5 Exemplo 5 – Sínteses com TPA

O Exemplo 5 mostra que os produtos à base de PET modificados com derivados do glicerol podem ser também obtidos a partir da rota de esterificação. Nesse caso, a etapa de oligomerização foi realizada com o TPA e a reação foi realizada sem uso de catalisador na temperatura ao redor de 200°C e pressão ao redor de 2 atm em conformidade com a Tabela 14.

Tabela 14 - Receitas utilizadas para estudar o efeito do glicerol sobre as propriedades finais das resinas à base de PET. (rota de esterificação; sem catalisador na etapa de oligomerização; 9.1 g de solução de glicolato de antimonio na etapa de policondensação)

Reação	TPA (g)	EG (g)	Glicerol (g)
PETA0	598.3	446.9	0
PETA1	598.3	442.4	4.4
PETA5	598.3	424.5	22.1
PETA10	598.3	402.2	44.2
PETA15	598.3	379.9	66.3

15 A pressão e temperatura de operação da unidade podem ser aumentadas através da inserção de uma restrição na linha de exaustão de gás da unidade de reação. De forma similar, a etapa de condensação em fase fundida foi iniciada após a redução da produção de água (condensado

da esterificação), identificando o final da formação do diéster. As demais etapas de reação foram conduzidas como já discutido, levando à produção de produtos similares àqueles já descritos, como mostra a Tabela 15.

Tabela 15 – Valores da viscosidade intrínseca de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com glicerol através da rota de esterificação.

5

Amostra	Viscosidade Intrínseca (dl/g)
PETA0	0,31
PETA1	0,32
PETA5	0,47
PETA10	0,45
PETA15	Não dissolveu

Exemplo 6 – Polimerizações em Estado Sólido

O Exemplo 6 mostra que a polimerização em estado sólido pode ser conduzida na forma descrita anteriormente, resultando em aumento da massa molar do produto resultante da reação de policondensação em estado fundido, como no processo usual de polimerização do PET. É importante salientar que a polimerização em estado sólido deve sempre ser conduzida numa temperatura inferior à temperatura de fusão (T_m) do material submetido ao tratamento térmico; caso contrário, a polimerização prossegue em fase fundida.

A Figura 19 mostra o resultado de uma polimerização em estado sólido conduzida em estufa por 12 horas a 200°C. Observa-se que a massa molar média aumentou de 8000 Da para 65000 Da nas condições analisadas, correspondendo a uma viscosidade intrínseca de 0.70. Resultados similares foram obtidos para resinas modificadas com GLYM, como descritas na Tabela 7. Polimerizações em estado sólido de resinas que continham glicerol em condições similares resultaram em materiais infusíveis, indicando a formação de material reticulado de altíssima massa molar.

As Figuras 20 e 21 mostram que a manipulação das condições de polimerização (tempo e temperatura) do PET convencional e do material apresentado na Figura 19, após a polimerização em estufa, leva à produção

25

de materiais com viscosidades intrínsecas compatíveis com as aplicadas industrialmente. As propriedades térmicas e de cristalinidade do material não foram significativamente afetadas pela polimerização em estado sólido nas condições estudadas, indicando que a inserção do comonômero controla a cristalinidade e as propriedades térmicas do produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABID, S., MATOUSSI, S., EL GHARBI, R., GANDINI, A., 2006, "A preliminary Study of Polyureas and Poly(parabanic acid)s Incorporating Furan Rings", *Polymer Bulletin*, 57, 1, 43-50.
- 10 ABID, M., KAMOUN, W., EL GHARBI, R., FRADET, A., 2008, "Copolyesters Containing Terephthalic and Bio-Based Furanic Units by Melt-Polycondensation", *Macromolecular Materials and Engineering*, 293, 39-44.
- ABIPET, "O que é PET?". Disponível em: <http://www.abipet.org.br/oqepet.php>. Acesso em: 12 de Nov. 2009.
- 15 ALKSNIS, A.F., GRUZIN, I.V., SURNA, Y.A., 1975, "Synthesis of Oligoesters from Oxalic Acid and Glycerol", *Polymer Chemistry*, 14, 11, 2631-2638.
- BAUMHARDT NETO, R., 2004, "Raios X", in "Técnicas de Caracterização de Polímeros", pp. 41-60, Ed. S.V. Canevarolo Jr., Artliber Editora, São Paulo.
- BELGACEM, M., GANDINI, A., 2009, "Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources", Elsevier, New York.
- 20 BENECKE, H.P., KAWCZAK, A.W., GARBARK, D.B., 2008, "Furanic-Modified Amine-Based Curatives", US2008207847 (A1).
- CHEN, J., WU, J., 2008, "Method for Preparing Polyethylene Terephthalate Succinic Acid Ester Copolymers", CN101125915 (A).
- 25 DASARI, M.A., KIATSIMKUL, P.-P., SUTTERLIN, W.R., SUPPES, G.J., "Low Pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol", 2005, *Applied Catalysis A: General*, 281, 225-231.
- DIAS, M.L., ALEXANDRE, P.F., 2001, "Extensão de Cadeia em Poli(Naftalato de Etileno) pelo Fosfito de Trifenila", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11, 102-108.
- 30 DU, P., XUE, B., SONG, Y., LU, S., YU, J., ZHANG, Q., 2010, "Fracture Surface Characteristics and Impact Properties of Ppoly(butylene terephthalate)",

- Polymer Bulletin, 64, 185–196.
- DUH, B.J., 2001, "Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 1748-1761.
- GANDINI, A., BELGACEM, N.M., 1999, "Recent Advances in the Elaboration of Polymeric Materials Derived from Biomass Components", *Polymer International*, 47, 267-276.
- GANDINI, A., SILVESTRE, A.J.D., PASCOAL NETO, C., SOUSA, A.F., GOMES, M., 2008, "The Furan Counterpart of Poly(ethylene terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources", *Polymer Chemistry*, 47, 295-298.
- GANDINI, A., COELHO, D., GOMES, M., REIS, B., SILVESTRE, A., 2009, "Materials from Renewable Resources Based on Furan Monomers and Furan Chemistry: Work in Progress", *Journal of Materials Chemistry*, 19, 8656–8664.
- GARCIA, E.E.C., 1997, "Você Conhece o Lado Químico do PET?", *Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens*, 9, 4 (Jul/Ago), 1-3.
- GOMES, M.D., 2009, "Síntese de Poliésteres a Partir do Ácido 2,5-Furanodicarboxílico", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- GROSSHARDT, O., FEHRENBACHER, U., KOWOLLIK, K., TUBKE, B., DINGENOUTS, N., WILHELM, M., 2009, "Synthesis and Properties of Polyester and Polyamide based on Furan 2,5-dicarboxylic acid", *Chemie Ingenieur Technik*, 81, 1829- 1835.
- HENRY, C.M., SCHNEIDER, J.T., KAWCZAK, A.W., CLINGERMAN, M.C., 2008, "Binder Formulations Utilizing Furanic Components", US2008207795 (A1).
- HESS, C., HIRT, P., OPPERMANN, W., 1999, "Influence of Branching on the Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 728–734.
- HOHEISEL, K., JENIK, G., SEIFRIED, W., 1975, "Process for the Preparation of a Polyamide", US 3,873,503.
- HOLLAND, B. J., HAY, J. N., 2002, "The thermal Degradation of PET and

- Analogous Polyesters Measured by Thermal Analysis-Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Polymer*, 43, 1835-1847.
- HUDSON, N., MACDONALD, W.A., NEILSON, A., RICHARDS, R.W., SHERRINGTON, D.C., 2000, "Synthesis and Characterization of Nonlinear
5 PETs Produced via a Balance of Branching and End-Capping", *Macromolecules*, 33, 9255-9261.
- KARAGIANNIDIS, P. G., STERGIU, A. C., KARAYANNIDIS, G. P., 2008, "Study of Crystallinity and Thermomechanical Analysis of Annealed Poly(ethylene terephthalate) Films", *European Polymer Journal*, 44, 1475-
10 1486.
- LI, G., YANG, S.L., JIANG, J.M., WU, C.X., 2005, "Crystallization Characteristics of Weakly Branched Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer*, 46, 11142-11148.
- LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E., "Caracterização de Polímeros", 2001, E-Papers, Rio de Janeiro.
- 15 MACDONALD, W. A., 2002, "New Advances in Poly(ethylene terephthalate) Polymerization and Degradation", *Polymer International*, 51, 923-930.
- MATSUDA, K., MATSUHISA, H., HORIE, H., KOMURO, T., 2007, "Polymer Compound and Method of Synthesizing the Same", WO 2007/052847 A1.
- 20 MCKEE, M. G., UNAL, S., WILKES, G. L., LONG, T. E., 2005, "Branched Polyesters: Recent Advances in Synthesis and Performance", *Progress in Polymer Science*, 30, 507-539.
- MITIAKOUDIS, A., GANDINI A., 1989, "Poly(p-phenylene-2,5-furandicarbonamide), Anisotropic Solution, Filament, Film Thereof", US
25 4,806,623.
- MITIAKOUDIS, A., GANDINI, A., 1991, "Synthesis and Characterization of Furanic Polyamides", *Macromolecules*, 24, 830-835.
- MONTENEGRO, R.S.P., MONTEIRO FILHA, D.C., PAN, S.S.K., RIBEIRO, M.C.M., OLIVEIRA, K.M.C.D., "Resina PET para Recipientes", 1996, BNDS,
30 Setorial, 4, 1-15.
- MOORE, J.A., KELLY, J.E., 1978, "Polyesters Derived from Furan and Tetrahydrofuran Nuclei", *Macromolecules*, 11, 568-573.

- MOTA, C.J.A., SILVA, C.X.A., GONÇALVES, V.L.C., 2009, "Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel", *Química Nova*, 32, 639-648.
- NAGATA, M., 1997, "Synthesis, Characterization, and Enzymatic Degradation of Novel Regular Network Aliphatic Polyesters Based on Pentaerythritol", *Macromolecules*, 30, 6525–6530.
- 5 NUNES, E.C., AGNELLI, J.A., ROSSI, R.A., 2008, "Poli(Etileno Naftalato) – PEN: Uma Revisão do seu Histórico e as Principais Tendências de sua Aplicação Mundial", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 8, 55-67.
- 10 ODIAN, G., 2004, "Principles of Polymerization", 4ª Edição, John Wiley & Sons, New York.
- OKADA, M., TACHIKAWA, K., AOI, K., 2007, "Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources .2. Synthesis and Biodegradability of Polyesters Containing Furan Rings", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35, 2729-2737.
- 15 OLIVEIRA, J. A., 2006, "Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares", Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 20 OSSWALD, T.A., BAUR, E., BRINKMANN, S., OBERBACH, K., SCHMACHTENBERG, S., 2006, "International Plastics Handbook: the Resource for Plastics Engineers", Carl Hanser Verlag, Munique.
- PERVAIZ, M., CORREA, C.A., 2009, "Biorefinaria - Desenvolvimento de Plataformas Químicas através de Tecnologias Integradas de Biomassa", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19, 9-11.
- 25 PRAMANICK, D., RAY, T.T., 1988, "Synthesis and Biodegradation of Copolyesters from Citric Acid and Glycerol", *Polymer Bulletin*, 9, 365-370.
- RABELLO, M.S.; WELLEN, R.M.R., 2008, "Estudo da Cristalização a Frio do Poli (tereftalato de etileno) (PET) para Produção de Embalagens", *Revista*
- 30 *Eletrônica de Materiais e Processos*, 3. 1-9.
- REEBU, R., SHIYOOBERU, B., 1986, "Bridgeable Polymer Based on Unsaturated Ester of Furanic Acid, Manufacture and Use for Coating Material,

- JP61215609 (A).
- REYNOLDS, J.R., WALCZAK, R.M., 2007, "Catalyst Free Polymerization of 3,4-alkylenedioxy pyrrole and 3,4-alkylenedioxyfuran", WO 2007/137155 A1.
- ROMÃO, W., SPINACÉ, M.A.S., DE PAOLI, M.A., 2009, "Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19, 121-132.
- ROSU, R.F., SHANKS, R.A., BHATTACHARYA, S.N., 1999, "Synthesis and Characterisation of Branched Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer International*, 42, 267-275.
- SASANUMA, Y., 2009, "Conformational Characteristics, Configurational Properties, and Thermodynamic Characteristics of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene-2,6-naphthalate)", *Macromolecules*, 42, 2854-2862.
- SASANUMA, Y., SUZUKI, N., 2009, "Influence of Weak Attractive Interactions on Structures and Properties of Poly(trimethylene terephthalate)", *Macromolecules*, 42, 7203-7212.
- SCHUCHARDT, U., RIBEIRO, M. L., 2001, "A Indústria Petroquímica no Próximo Século: como Substituir o Petróleo como Matéria-Prima?", *Química Nova*, 21, 247-251.
- STUMBÉ, J., BRUCHMANN, B., 2004, "Hyperbranched Polyesters Based on Adipic Acid and Glycerol", *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 921-924.
- TAKASHI, M., AKIO, M., HIROSHI, S., TAKEO, H., 2001a, "Biodegradable Polyester", JP2001098061 (A).
- TAKASHI, M., AKIO, M., HIROSHI, S., TAKEO, H., 2001b, "Method for Producing Biodegradable Polyester, JP2001081165 (A).
- TOYODA, T., KAWAMATA, M., OSAWA, M., ITOH, M., MIZUTANI, K., KÔNO, M., 1983, "Process for the Preparation of Polyamide Compounds by the Reaction of Polycarboxylic Acids with Diisocyanates in the Presence of at Least one Mono-alkali Metal Salt of Dicarboxylic Acid", US 4,395,531.
- TSAI, Y., TAI, C.H., TSAI, S.J., TSAI, F.J., 2008, "Shape Memory Effects of Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene succinate) Random Copolymers",

European Polymer Journal, 44, 550-554.

WERPY, T., PETERSEN, G., 2004, "Top Value Added Chemicals from Biomass, US Department of Energy (USDOE). Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>. Acesso em: 10 de jan.

5 2009.

YIN, Q.J., YUN, X., CHEN, Z.J., CAO, W., ZHANG, Q., FU, Q., 2007, "Large-ly Improved Tensile Properties of Poly(ethylene terephthalate) by Using Glycerin", Chinese Journal of Polymer Science, 25, 319–324.

10 ZHANG, H., HE, Y., LI, S., LIU, X., 2005, "Synthesis and Hydrolytic Degradation of Aliphatic Polyesteramides Branched by Glycerol", Polymer Degradation and Stability, 88, 309-316.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de resinas à base de poli(tereftalato de etileno) caracterizado pelo fato de que compreende a polimerização do poli(tereftalato de etileno) na presença de glicerol e/ou de seus derivados e/ou de suas misturas, opcionalmente na presença de etilenoglicol.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que são usados derivados do glicerol obtidos por transformações químicas diretas do glicerol com ácido acético, ácido acrílico, ácido lático, dentre outros homólogos de maior massa molar, por desidratação, hidrogenólise ou esterificação na presença de água, hidrogênio ou ácidos orgânicos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o derivado de glicerol é o isopropileno glicol (IPG), o 1,2-butanodiol, o 1,2-pentanodiol, o 1,2-hexanodiol, o 1-ol-2-metilol-propano, o 1-ol-2-metilol-butano, o 1-ol-2-metilol-pentano, o 3-oxialil-1,2-propanodiol (GLYM), o 2-oxialil-1,3-propanodiol, o 3-oxiacetil-1,2-propanodiol, o 2-oxiacetil-1,3-propanodiol, ou suas misturas.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que é usado o 1,2-propanodiol.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que é usado o 3-oxialil-1,2-propanodiol.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a polimerização ocorre através da esterificação do ácido tereftálico (TPA) ou por transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT).

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que ocorre uma primeira etapa de reação de esterificação do TPA na presença de uma mistura de glicerol e/ou 1,2-propanodiol e/ou 3-oxialil-1,2-propanodiol, opcionalmente com etilenoglicol, com produção de água.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que ocorre uma primeira etapa de reação de transesterificação do DMT na presença de uma mistura de glicerol e/ou 1,2-propanodiol e/ou 3-oxialil-1,2-propanodiol, opcionalmente com etilenoglicol, com produção de

água.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que ocorre uma etapa adicional de resfriamento, solidificação e pulverização e/ou peletização do material sólido resultante.

5 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que é realizada uma segunda etapa reacional na qual são adicionadas quantidades adicionais de TPA ou DMT na presença de glicerol e/ou de seus derivados e/ou de suas misturas, opcionalmente na presença de etilenoglicol.

10 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o material sólido resultante pode ser tratado como produto final ou ser submetido a uma terceira etapa adicional de polimerização em estado sólido.

15 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas: (A) etapa de oligomerização em fase fundida; (B) etapa de polimerização em fase fundida e (C) etapa de polimerização em fase sólida.

20 13. Processo de acordo a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a etapa (A) ocorre em temperaturas constante ou preferencialmente variável e crescente na faixa de 150°C a 300°C, mais preferencialmente entre 160°C e 200°C, a etapa (B) ocorre em temperaturas constante ou preferencialmente variável e crescente temperaturas na faixa de 180°C a 300°C, mais preferencialmente entre 220°C e 260°C, e a etapa adicional de polimerização (C) ocorre em temperaturas constante ou preferencialmente
25 variável e crescente na faixa de 100°C a 300°C, mais preferencialmente entre 150°C e 250°C, e sempre abaixo da temperatura de fusão do material produzido.

30 14. Processo de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que em todas as etapas é usado um gás inerte, preferencialmente nitrogênio.

15. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a etapa (A) ocorre em pressões na faixa de 0,5 a 5 atmosferas.

ras, mais preferencialmente na faixa de 1 a 1,5 atmosferas, a etapa (B) ocorre em pressões na faixa de 0 a 1 atmosfera, mais preferencialmente na faixa de 0,01 a 0,1 atmosfera, e a etapa opcional de polimerização (C) ocorre em pressões na faixa de 0 a 1 atmosfera, mais preferencialmente na faixa de 0,01 a 0,1 atmosfera, quando na ausência do gás inerte e em pressões na faixa de 0,1 a 5 atmosferas, mais preferencialmente na faixa de 1 a 1,5 atmosferas quando na presença do gás inerte.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que é usada uma mistura reacional que contém uma mistura de TPA ou DMT e glicerol e/ou de seus derivados e/ou de suas misturas, opcionalmente na presença de etilenoglicol, com razões molares de COO:OH que variam de 1:1 a 4:1, mais preferencialmente na faixa de 2:1 a 2,5:1.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que catalisadores podem ser adicionados à mistura reacional.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que os catalisadores são adicionados numa faixa de concentração que varia de 0 a 1 %, em massa, mais preferencialmente de 0,05 a 0,2 % em massa.

19. Processo de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que os catalisadores são à base de óxidos ou sais orgânicos de manganês, estanho, zinco, antimônio, mais preferencialmente o acetato de estanho, o acetato de manganês, o óxido de antimônio ou o glicolato de antimônio.

20. Resinas à base de poli(tereftalato de etileno), caracterizadas pelo fato de que compreendem de 0,1 a 100% de glicerol e/ou seus derivados.

21. Resinas de acordo com a reivindicação 20, caracterizadas pelo fato de que o derivado de glicerol é o isopropileno glicol (IPG), o 1,2-butanodiol, o 1,2-pentanodiol, o 1,2-hexanodiol, o 1-ol-2-metilol-propano, o 1-ol-2-metilol-butano, o 1-ol-2-metilol-pentano, o 3-oxialil-1,2-propanodiol

(GLYM), o 2-oxialil-1,3-propanodiol, o 3-oxiacetil-1,2-propanodiol, o 2-oxiacetil-1,3-propanodiol, ou suas misturas.

22. Resinas de acordo com a reivindicação 20 ou 21, caracterizadas pelo fato de que contêm quantidades de glicerol e/ou seus derivados superiores a 10%, em massa, mais preferencialmente de 25%, em massa.

23. Resinas de acordo com a qualquer uma das reivindicações 20 a 22, caracterizadas pelo fato de que apresentam uma massa molar média na faixa de 10^3 a 10^6 Da, mais preferencialmente na faixa de 10^4 a 2×10^5 Da.

24. Resinas de acordo com a qualquer uma das reivindicações 20 a 23, caracterizadas pelo fato de que apresentam um grau de cristalinidade na faixa de 0 a 50%.

25. Resinas de acordo com a qualquer uma das reivindicações 20 a 24, caracterizadas pelo fato de que apresentam uma temperatura característica de fusão na faixa de 100 a 270°C.

26. Resinas de acordo com a qualquer uma das reivindicações 20 a 25, caracterizadas pelo fato de serem transparente à luz visível.

27. Resinas de acordo com a qualquer uma das reivindicações 20 a 26, caracterizadas pelo fato de que apresentam uma viscosidade intrínseca na faixa de 0,20 a 0,90 dL/g em 1,1,1,2,2,2-hexafluorpropano.

28. Uso das resinas, como definidas em qualquer uma das reivindicações 20 a 27, caracterizado pelo fato de ser na fabricação de filmes, embalagens, fibras e peças estrusadas.

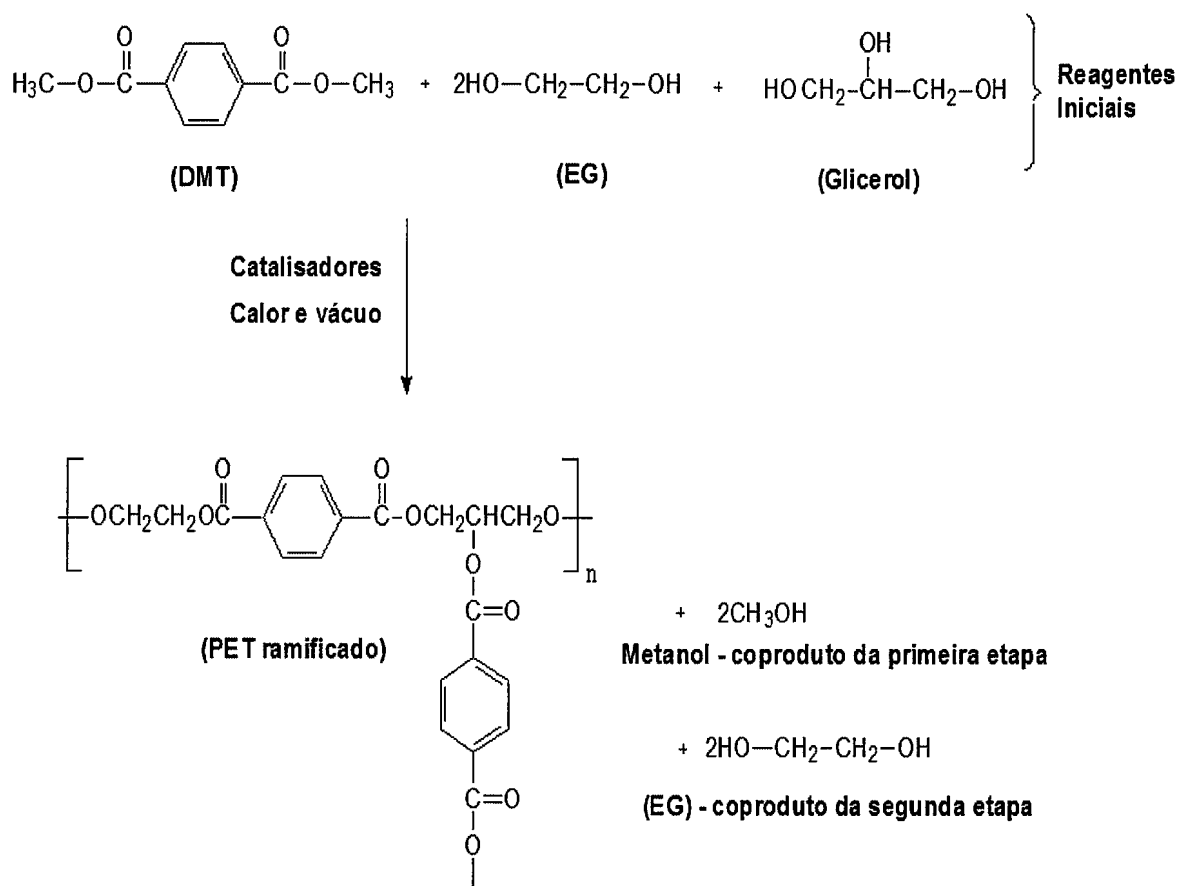


Figura 1

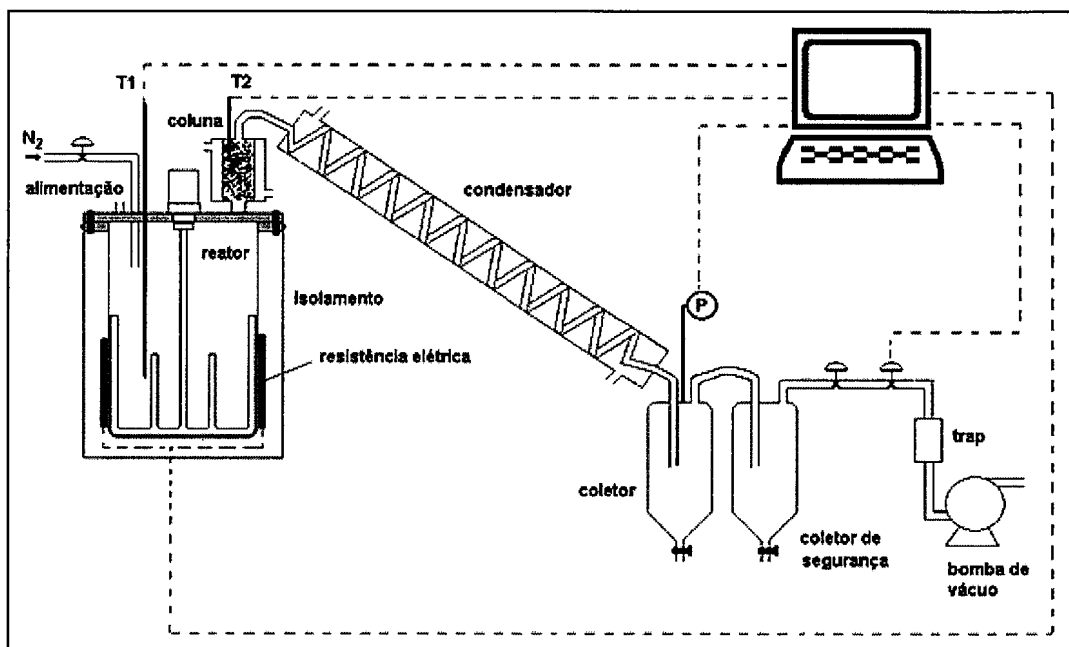


Figura 2

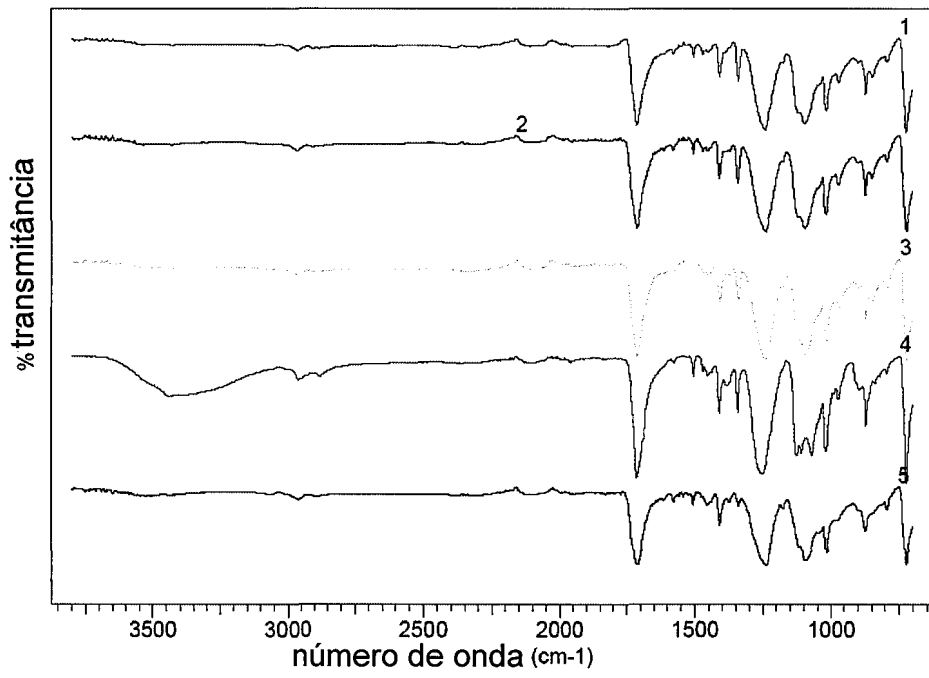


Figura 3

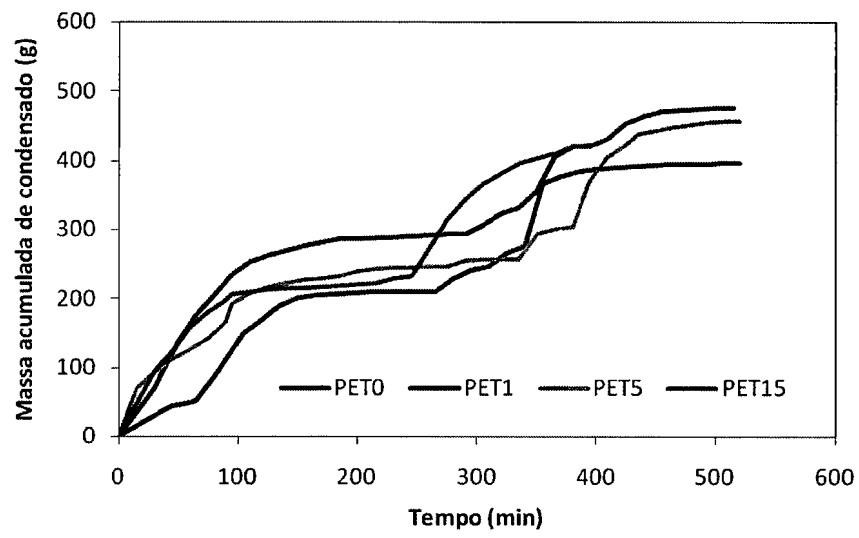


Figura 4

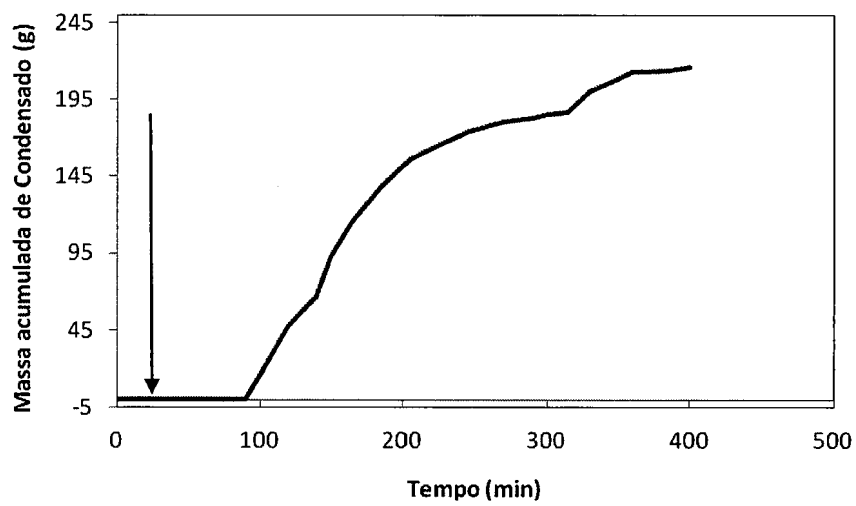


Figura 5

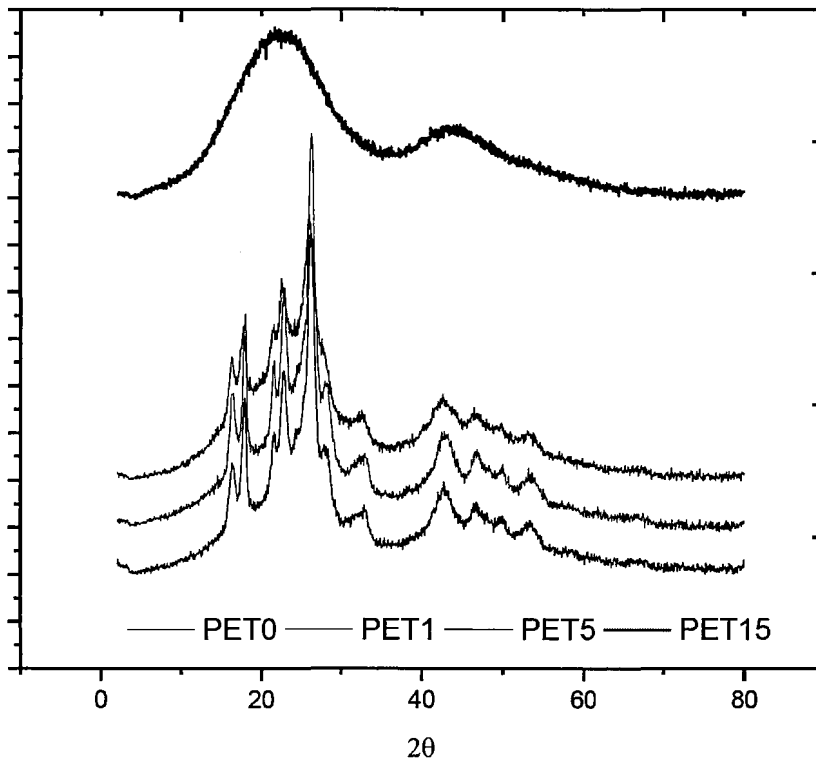


Figura 6

7/21

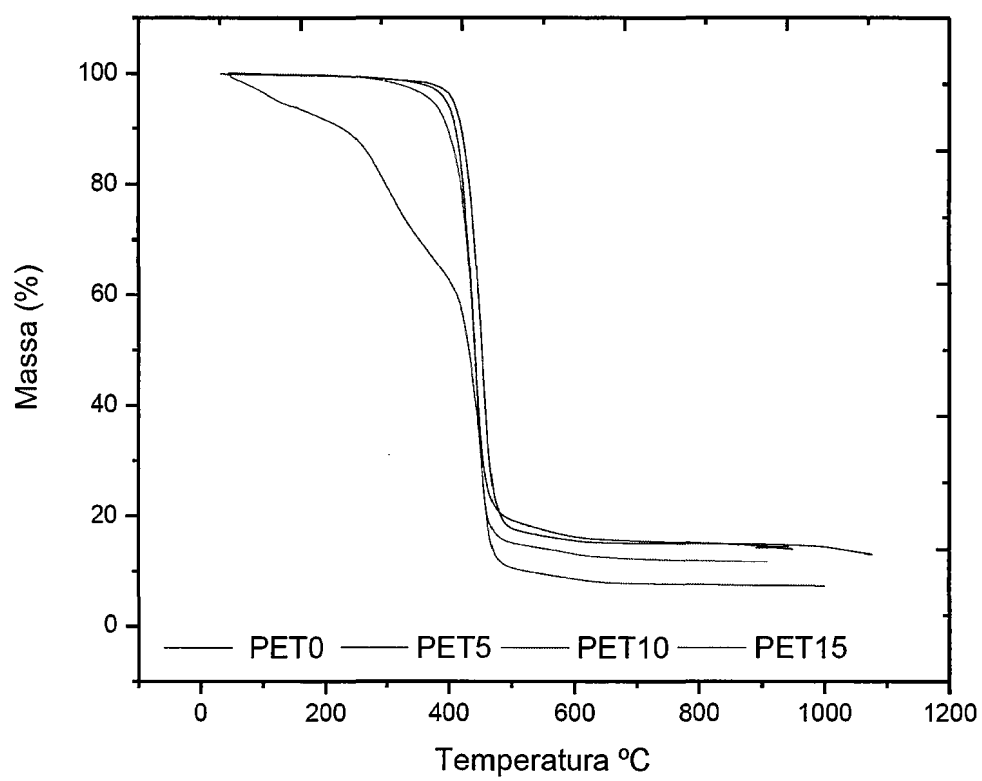


Figura 7

8/21

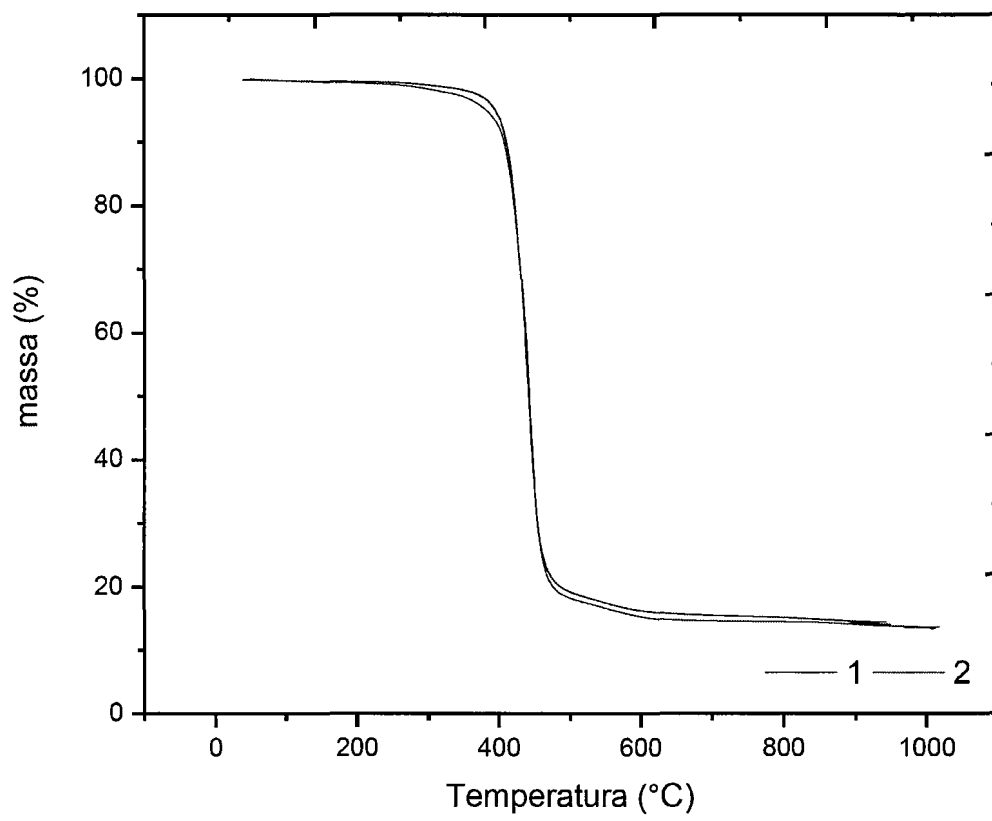


Figura 8

9/21

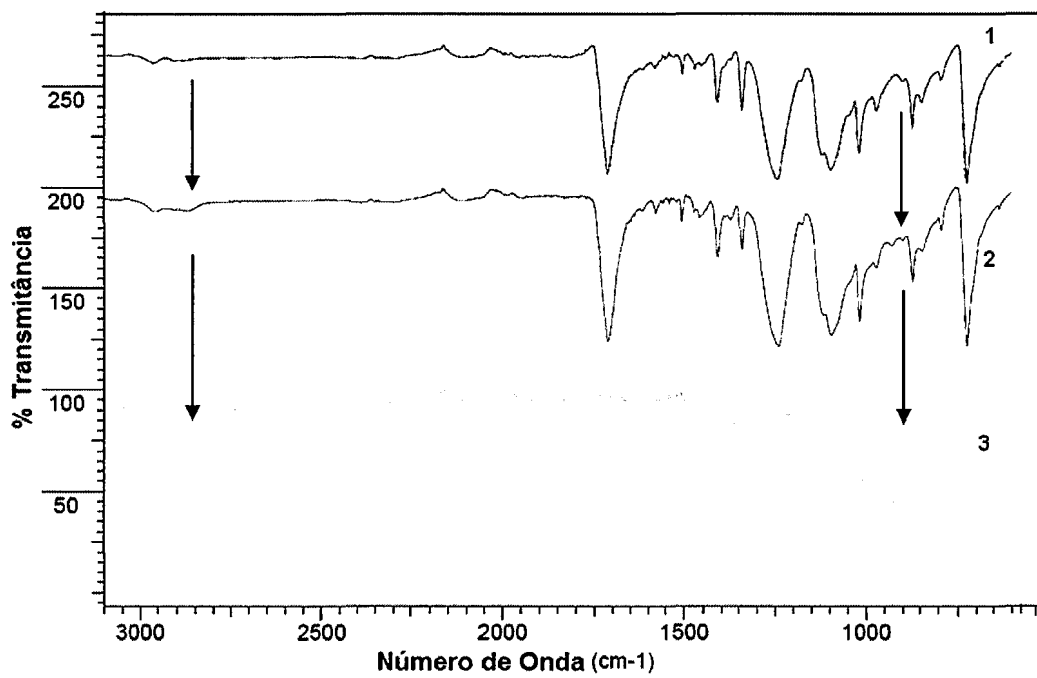


Figura 9

10/21

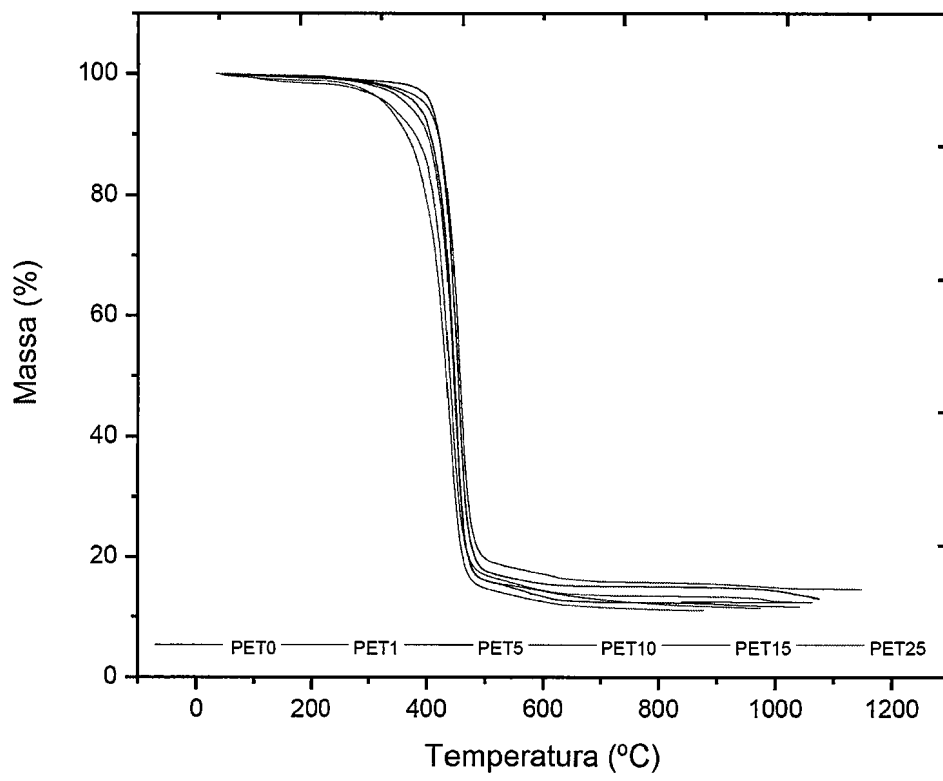


Figura 10

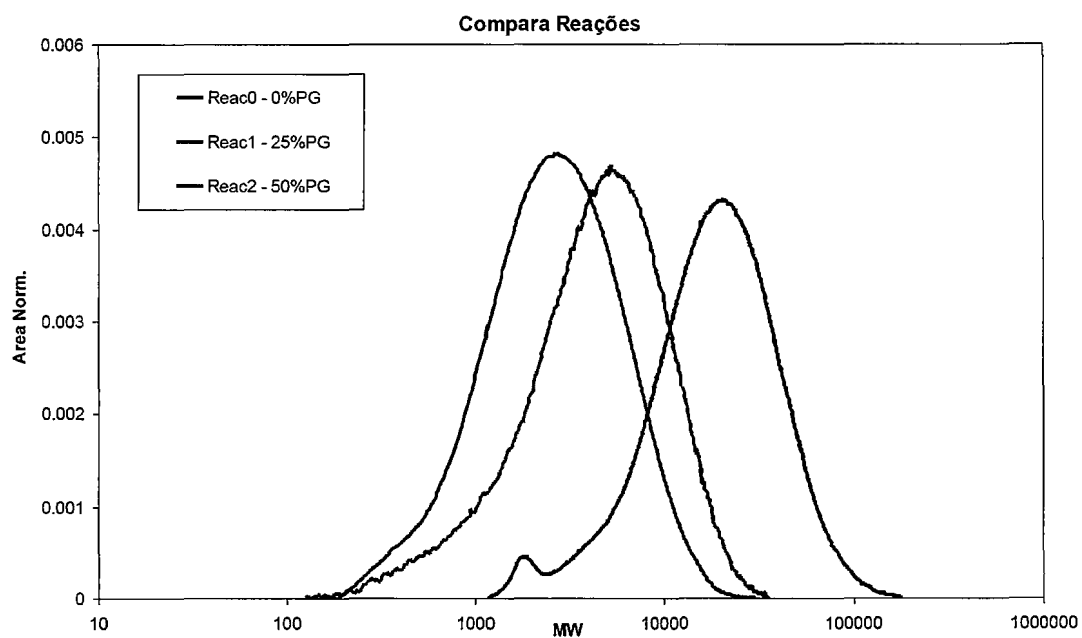


Figura 11

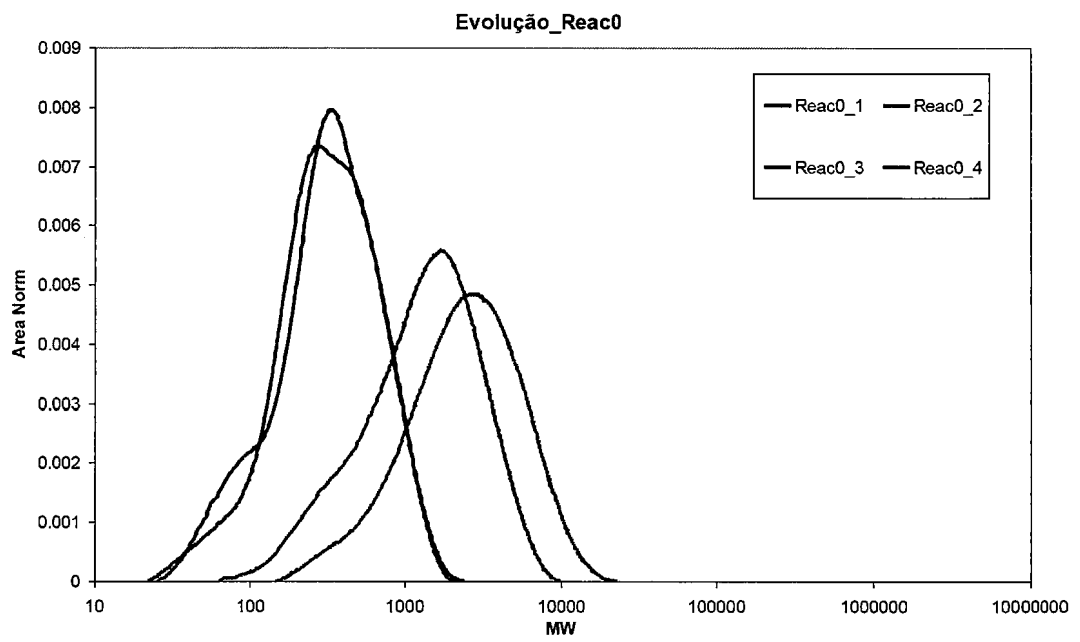


Figura 12

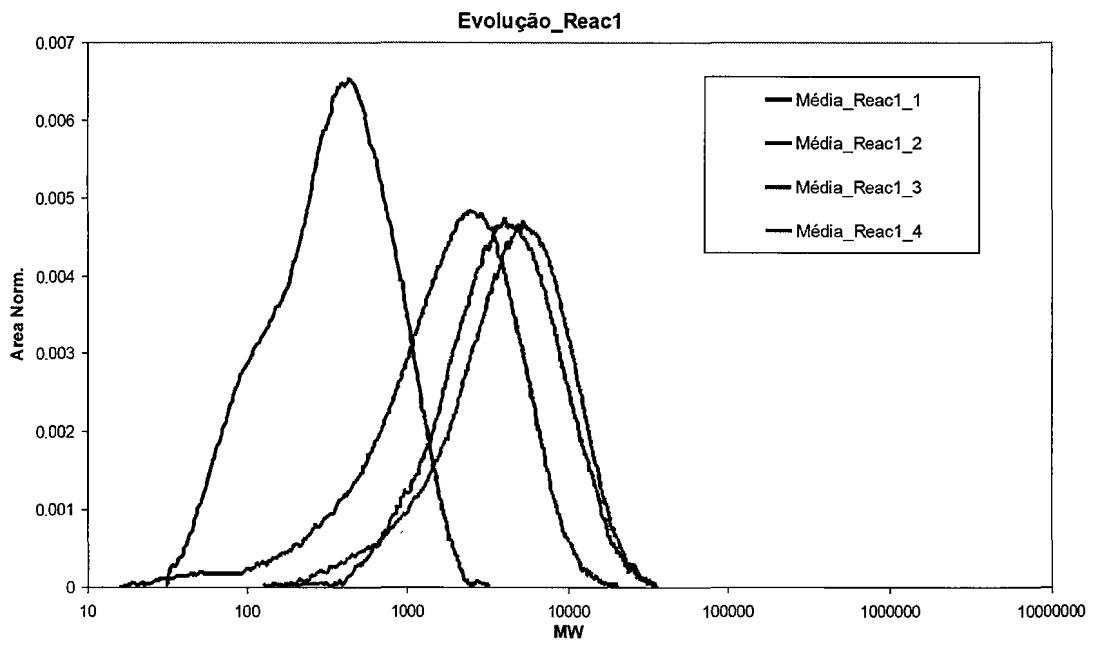


Figura 13

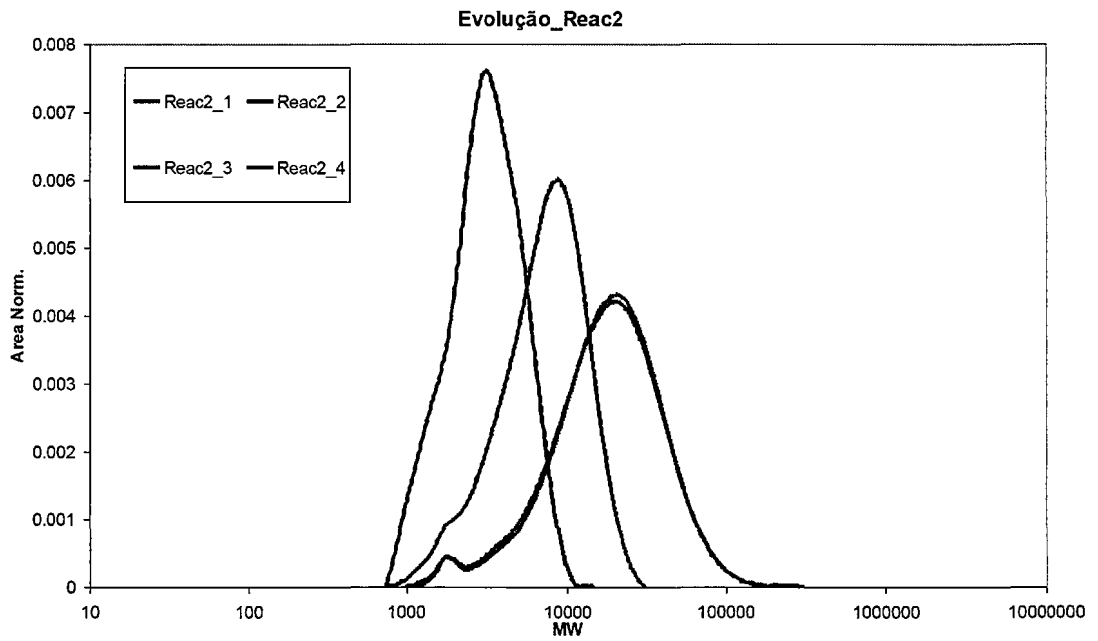


Figura 14

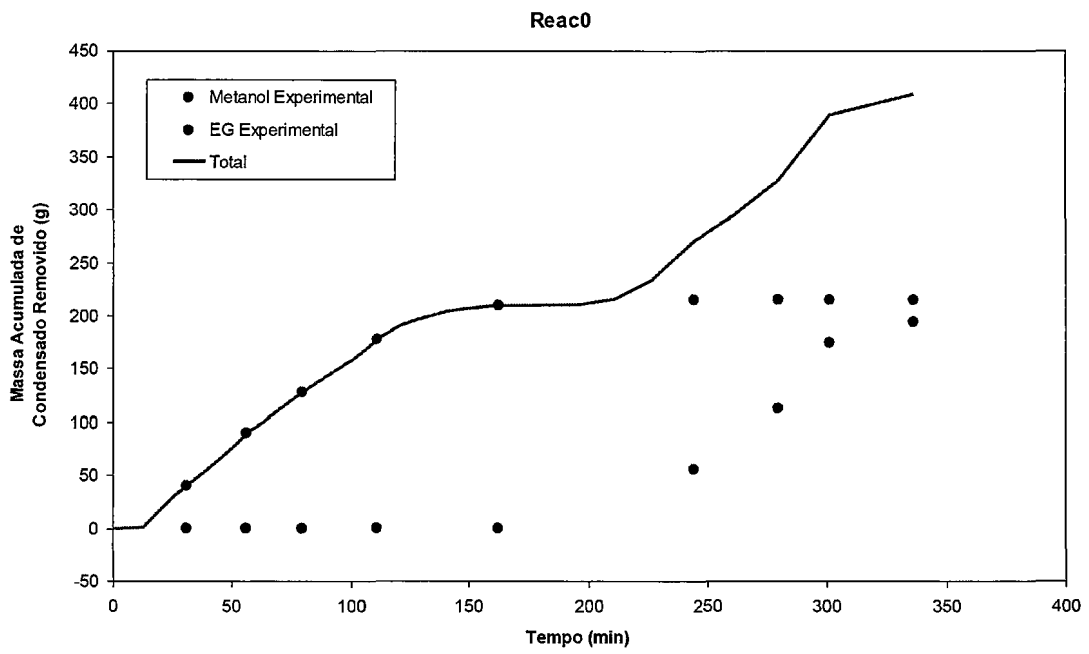


Figura 15

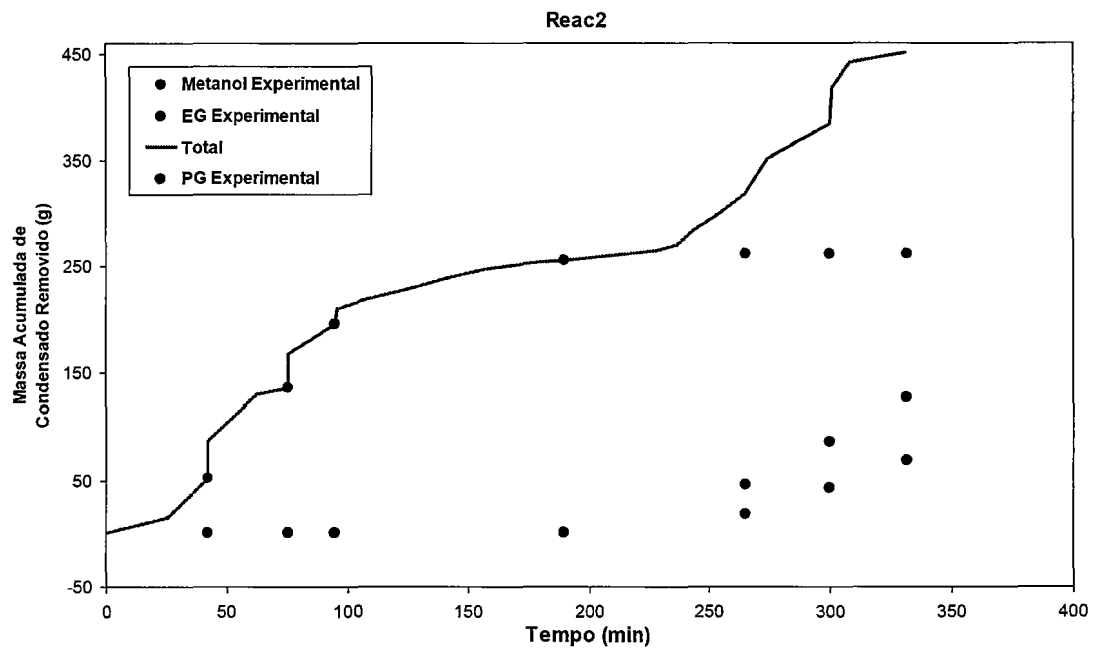


Figura 16

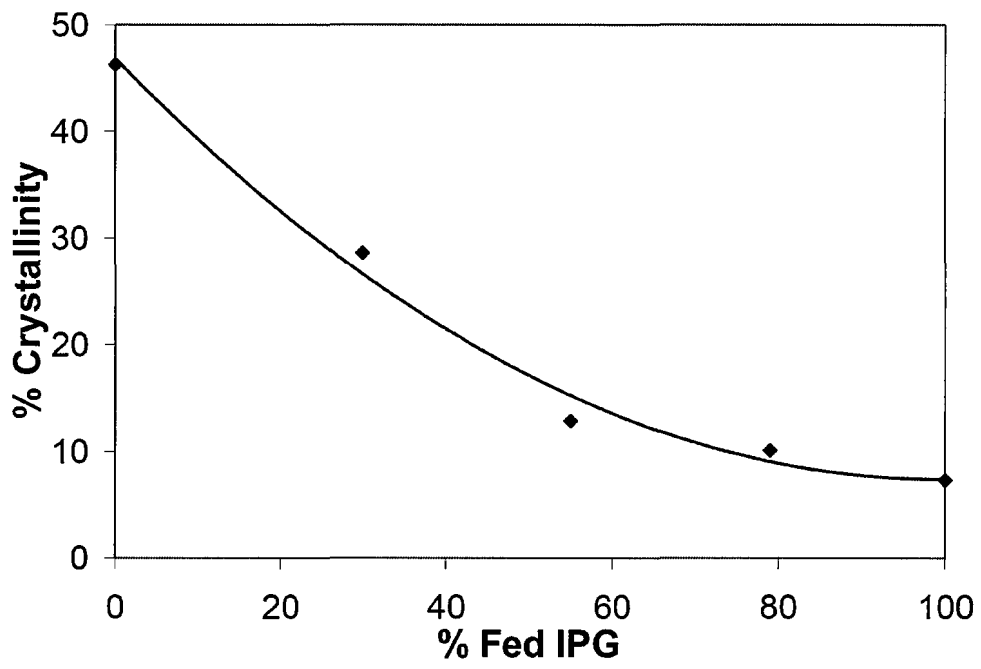


Figura 17

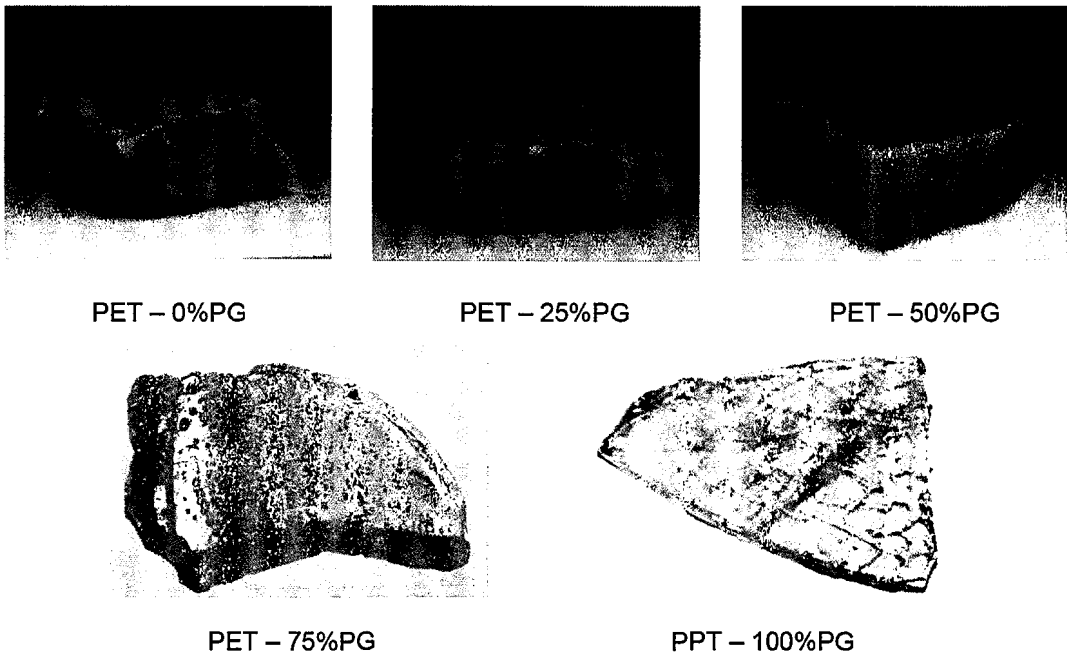


Figura 18

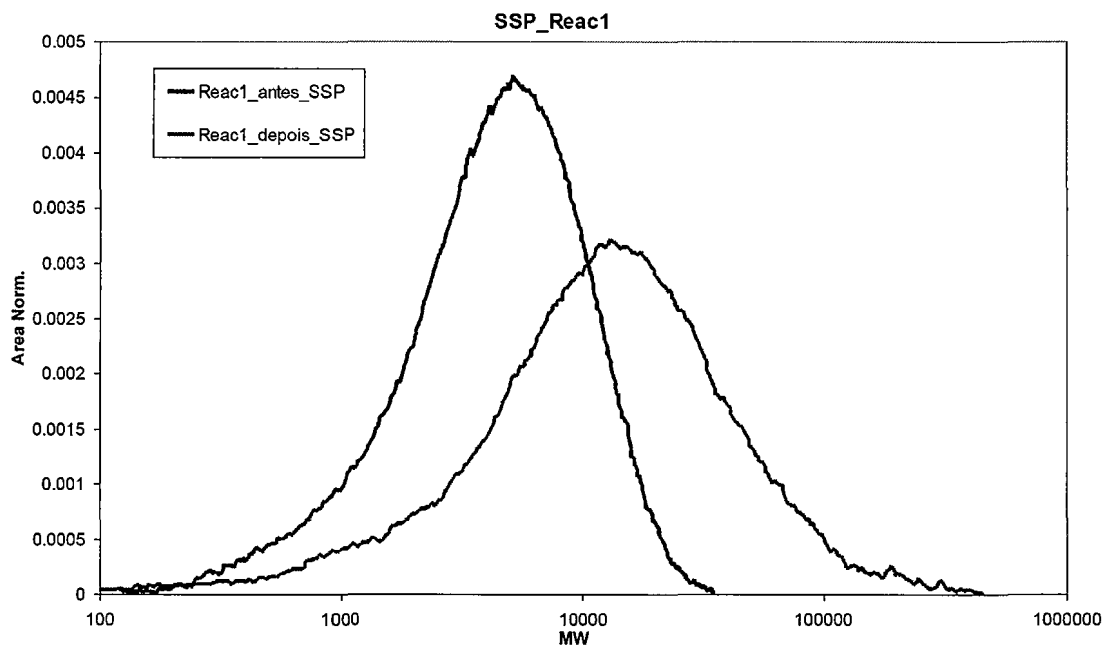


Figura 19

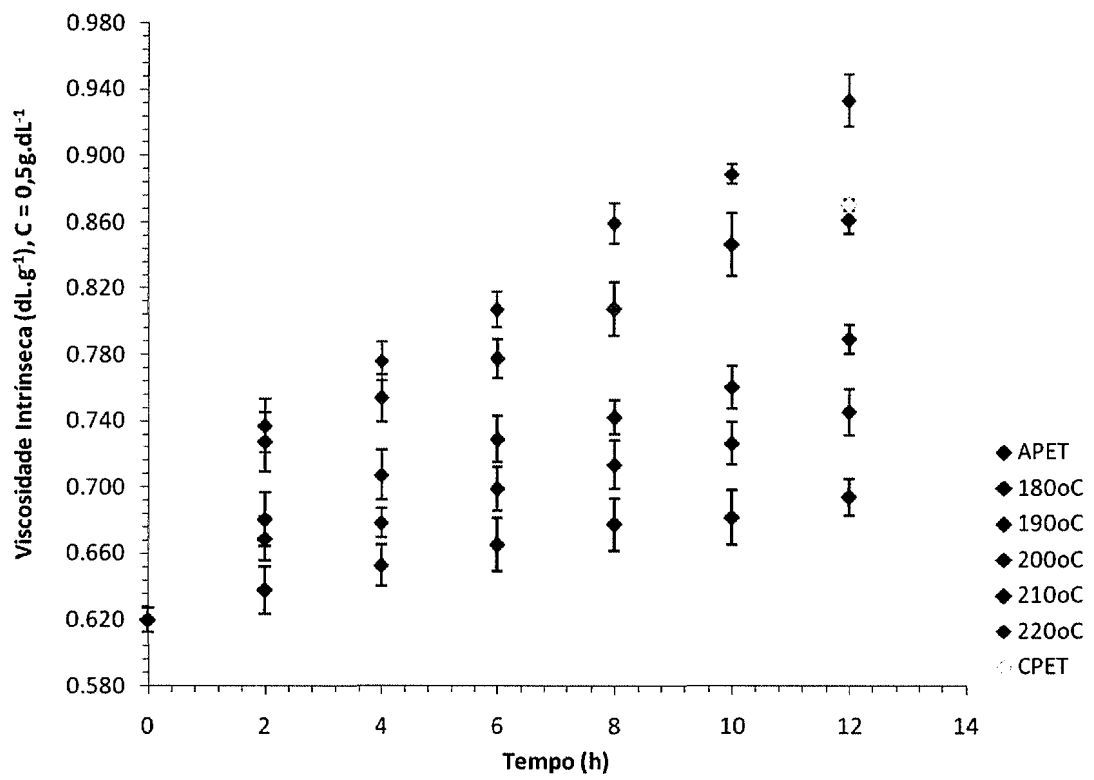


Figura 20

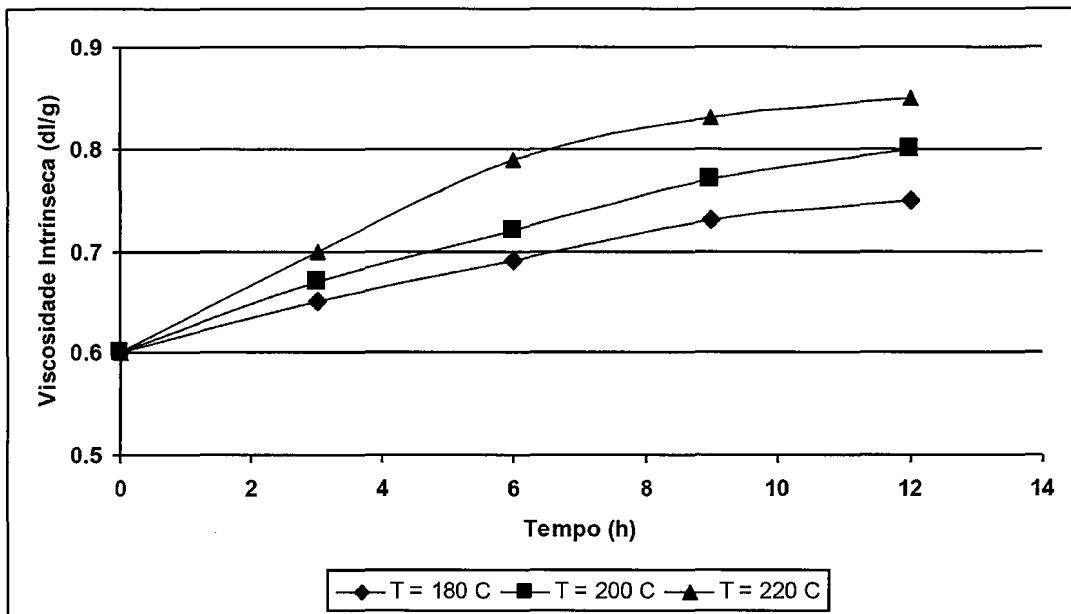


Figura 21

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE RESINAS À BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO), RESINAS À BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E USO DAS REFERIDAS RESINAS"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo para produção de resinas à base de poli(tereftalato de etileno) – PET, modificadas através da incorporação de comonômeros que podem ser obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis, como o glicerol e seus derivados, como alternativa ao etilenoglicol como fonte de hidroxila na reação.

10 Um objetivo adicional é o desenvolvimento de alternativas sustentáveis para a produção de materiais derivados do PET com maiores massas molares, viscosidades intrínsecas e transparência (redução da cristalinidade), como requerido pela indústria de filmes e embalagens.

15 A invenção refere-se também ao uso dos materiais derivados de PET modificados através da incorporação de comonômeros que podem ser obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis e aos próprios materiais derivados de PET modificados (resinas) através da incorporação de comonômeros que podem ser obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis.