

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Compatibility study of rosin esters with metallocene catalysed
polyolefins in the resin industry**

Joana Filipa Almeida Casimiro

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada por:
Prof. Doutora Maria José Vitoriano Lourenço
Doutor Rui Miguel Galhano dos Santos Lopes

2021

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Compatibility study of rosin esters with metallocene catalysed polyolefins in the resin industry

Joana Filipa Almeida Casimiro

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada por:
Prof. Doutora Maria José Vitoriano Lourenço
Doutor Rui Miguel Galhano dos Santos Lopes

Supervisionada por:
Mestre Diogo Paulo Pereira Gomes

Agradecimentos

A realização deste trabalho marca o final de uma longa e dura caminhada, que contou com a colaboração e apoio de muitas pessoas às quais agora expresso a minha imensa gratidão.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Sr. Manuel Costa por possibilitar a realização do estágio curricular na Respol Resinas S.A..

Ao meu orientador, Doutor Rui Galhano e ao Professor Doutor João Moura Bordado pela orientação, disponibilidade bem como pelas contribuições para o trabalho. Agradeço também o espírito-critico que me inculcaram desde o primeiro momento e os incentivos constantes em fazer mais e melhor.

Agradeço à minha orientadora, a Professora Doutora Maria José Lourenço por todo o tempo despendido, palavras de incentivo, apoio incondicional e interesse pelo trabalho desenvolvido, não só durante a realização deste trabalho, mas também durante a minha jornada na Faculdade de Ciências. As suas críticas construtivas, as discussões e reflexões foram fundamentais ao longo de todo o percurso e contribuíram de forma positiva para o meu carácter profissional.

A todos os meus colegas do Laboratório, tanto da Investigação e Desenvolvimento como do Controlo de Qualidade, por toda a simpatia, facilidade de integração e por todo o conhecimento partilhado. Agradeço também os momentos de convívio, durante as pausas, que, de certa forma, ajudaram a descontraír e a pensar no trabalho de forma mais clara e ponderada. Gostaria de fazer um agradecimento especial ao Diogo e ao David por toda a paciência, prontidão em ajudar e disponibilidade para discussões e reflexões. Sem dúvida que foram incansáveis e o vosso conhecimento e contribuições valiosas foram fundamentais no decorrer do trabalho. Agradeço também aos meus colegas de estágio, Joana Alves e Henrique Machado, sem os quais os dias em Leiria não tinham sido tão animados.

Aos meus amigos Pedro, Shima, Catarina e Mariana pelo constante apoio, motivação e interesse no meu trabalho, mesmo quando não entendiam nada sobre o assunto. Agradeço também os convites para café que me levaram a desanuviar, mesmo quando levava artigos para ler. Agradeço também à Ana e ao João por toda a paciência, conselhos e apoio.

Por fim, mas sem dúvida o agradecimento mais importante, agradeço à minha família. Aos meus pais, Vânia e Nuno, e aos meus irmãos, Tomás e Margarida, sem os quais teria sido impensável realizar este trabalho. Agradeço o apoio incondicional, a motivação e a paciência mesmo quando só me viam aos fins de semana e eu tinha de trabalhar. Agradeço aos meus avós, Lino e Maria, por todo o apoio e preocupação, e pelas caixas de comida que, sem dúvida, encurtavam a distância até casa. Agradeço aos meus tios, Eduardo e Tânia, que durante os meses em Lisboa me acolheram na sua casa, e proporcionaram momentos divertidos e de apoio, sem os quais o início do trabalho teria sido certamente mais desesperante.

A Todos, Muito Obrigada!

Resumo

A indústria de resinas constitui uma parte significativa da indústria química. Existem vários tipos de resinas, com diferentes origens e, conseqüentemente, composições químicas distintas, que influenciam as suas aplicações. As resinas de colofónia são amplamente utilizadas em adesivos, tintas de impressão, vernizes e cosméticos e, embora sejam um produto tão versátil, existem ainda alguns aspetos fulcrais que podem ser melhorados. Um desses aspetos é a opacidade, propriedade diretamente relacionada com a compatibilidade, que os ésteres de colofónia apresentam quando misturados com as poliolefinas produzidas por catálise com metalocenos. Esta característica, definida durante a aplicação final, consiste na permanente associação entre dois ou mais componentes numa formulação com ausência de separação de fases e turbidez/opacidade na mistura, se possível à temperatura ambiente. Na indústria dos adesivos- principal aplicação dos ésteres de colofónia- e na Respol Resinas, S.A., tal implica que a mistura entre a resina e o polímero seja estável, homogénea e transparente, na temperatura mais baixa possível, de preferência à temperatura ambiente.

As formulações para adesivos, sejam eles adesivos do tipo *Hot-Melt* ou *Pressure-Sensitive*, normalmente incluem uma poliolefina catalisada por metaloceno e uma resina que confere o caráter adesivo (*tackifier resin*), geralmente uma resina de hidrocarboneto, por serem altamente compatíveis com este tipo de polímero. Apesar de os ésteres de colofónia terem um mercado bem estabelecido, devido a essa incompatibilidade serão automaticamente excluídos das formulações onde esses polímeros sejam mais adequados ou estejam previamente escolhidos, perdendo esse nicho de mercado. Assim, este trabalho tem como principal objetivo a compatibilização dos ésteres de colofónia e pentaeritritol produzidos pela Respol Resinas S.A e duas poliolefinas produzidas por catálise com metalocenos - *Affinity GA 1000R* e *Affinity GA 1900-*, de modo a competir diretamente no mercado com as resinas de hidrocarbonetos. No decorrer do trabalho, foi também desenvolvido uma metodologia para avaliação da compatibilidade de modo a garantir uma avaliação correta e direta, sem utilização desnecessária de recursos ou técnicas.

Para atingir a compatibilidade pretendida foram então desenvolvidas duas vias: a produção de um novo éster de colofónia, através de reação química, por substituição ou introdução de novos componentes à formulação do éster de colofónia e pentaeritritol standard e a adição de novos componentes (aditivos) ao éster de colofónia e pentaeritritol previamente produzido pela fábrica.

Após a sua produção, todos os ésteres, provenientes das duas vias, iniciavam a metodologia de avaliação da compatibilidade através de um teste visual. Este método de avaliação consiste na produção de uma amostra visual contendo uma proporção de 1:1 (em massa) de resina: polímero, que é avaliada quanto à sua opacidade a alta temperatura (170°C) e também a temperatura ambiente. Para efeitos desta avaliação, considera-se que uma amostra é compatível, a 170 °C, quando é possível visualizar o fundo da forma onde é produzido e, a temperatura ambiente, quando é possível ver-se através da amostra (visualização idêntica através de um filme de qualquer material transparente). Seguidamente, se as amostras visuais apresentarem melhorias, isto é, se pelo menos a uma das temperaturas as amostras mostrarem compatibilidade, serão avaliados segundo o método dos Pontos de Turvação (*Cloud Point*), completando assim a metodologia. Este método consiste na avaliação da polaridade (*Diacetone Alcohol Cloud Point*, DACP) e alifaticidade (*Mixed Methylcyclohexane-Aniline Point*, MMAP) da resina, por dissolução desta em diferentes sistemas de solventes. Consoante a solubilidade nos sistemas, o ponto de turvação será diferente e permitirá uma comparação direta, entre resinas, destes

parâmetros. Inicialmente, a avaliação de compatibilidade continha quatro etapas, sendo elas a avaliação visual, pontos de turvação, análise por Calorimetria Diferencial de Varimento (DSC) e, por fim, análise por Análise Mecânica Dinâmica (DMA). Estes dois últimos métodos, baseiam-se na determinação da temperatura de transição vítrea em que a existência de apenas uma transição indica uma compatibilidade total. Ainda assim, no caso de existirem duas temperaturas vítreas, entre as transições vítreas dos componentes puros, os compostos são tanto mais compatíveis quanto menor a diferença entre as referidas temperaturas. Estes métodos, previstos na literatura em patentes, revelaram-se muito difíceis de determinar experimentalmente, com o equipamento disponível, para uma correta avaliação da compatibilidade dos componentes em questão e, portanto, estes ensaios foram excluídos desta dissertação. No caso do DMA, o sistema de refrigeração acoplado ao aparelho não era adequado e não era possível atingir as temperaturas baixas necessárias. Por outro lado, os termogramas resultantes da análise por DSC não exibiam transições vítreas evidentes logo não foi possível tirar quaisquer conclusões, sendo possível que tal equipamento não possuísse a sensibilidade adequada.

Durante o trabalho foram introduzidas várias modificações, nomeadamente substituição parcial e total do álcool utilizado, introdução de novos componentes tanto como aditivo ou durante a sua produção, produção de colofónia fortificada com anidrido maleico bem como a tentativa de introdução de um dos polímeros em estudo na sua constituição. Todas estas alterações tinham como principal objetivo a introdução de alifaticidade e, se possível, a diminuição da polaridade. Dos ésteres produzidos, é possível destacar que os melhores resultados, em termos de compatibilidade, foram atingidos quando o ácido esteárico era um componente, ainda que minoritário, da formulação. A adição deste ácido, quer como aditivo ou como um componente da reação, levou a um aumento do ponto de turvação DACP bem como do MMAP, indicando um aumento da alifaticidade e uma diminuição da polaridade. Como consequência destas melhorias, foi também possível obter uma compatibilização parcial ao nível da compatibilidade visual, ou seja, a amostra visual a alta temperatura apresentava-se transparente.

Para comparação da compatibilidade introduzida pelas modificações ou aditivos introduzidos nos ésteres, foi realizado um grupo de controlo, constituído pelos diferentes ésteres de pentaeritritol produzidos na fábrica, bem como uma resina de hidrocarbonetos que se sabia ser compatível com os polímeros em estudo. Adicionalmente, neste grupo, foi também incluído copolímeros de EVA, com diferentes percentagens de vinil acetato, uma vez que a colofónia é tanto mais compatível com este polímero, quanto maior a percentagem de vinil acetato. Com a realização deste controlo foi possível compreender que, mesmo entre os diferentes ésteres produzidos na fábrica, existem diferenças tanto na compatibilidade visual como também nos pontos de turvação obtidos. Ainda assim, comparativamente à resina de hidrocarbonetos utilizada- *Hystar Fuclear FP-100*- é notória a diferença entre polaridade e alifaticidade, uma vez que esta é bastante alifática e praticamente apolar, enquanto os ésteres são bastante aromáticos e muito polares.

Por fim, com base nos resultados obtidos, realizou-se um pequeno estudo sobre os efeitos da presença do ácido esteárico na resina, através da adição de diferentes percentagens (em massa) deste componente. As adições, sucessivamente maiores, revelaram que este ácido aumenta o valor ácido, dado o aumento da concentração de grupos do tipo ácido carboxílico, mas diminui o ponto de amolecimento devido a uma maior concentração de baixos pesos moleculares. Relativamente à cor, concluiu-se que as adições têm pouco ou nenhum impacto na resina, no entanto quanto maior a percentagem adicionada, mais opaca ela se torna com o passar do tempo. Adicionalmente, foram também realizados os pontos de turvação DACP e MMAP para as adições acima descritas,

evidenciando que quanto maior a adição de ácido esteárico, maior a alifaticidade e menor a polaridade.

Apesar de não ter sido alcançada a compatibilidade pretendida, isto é, a transparência à temperatura ambiente, foi possível identificar os principais fatores que contribuem para a melhoria da compatibilidade. Além da alifaticidade e polaridade, já referidas anteriormente, também o peso molecular e a constituição do polímero utilizado na formulação desempenham um papel fundamental na melhoria da compatibilidade. Nomeadamente, em termos visuais, as amostras contendo o polímero *Affinity GA 1000R*, mostraram consecutivamente melhores resultados que as amostras contendo *Affinity GA 1900*. Ainda assim, pode afirmar-se que as modificações realizadas levaram a uma melhoria significativa da alifaticidade e polaridade da resina, aproximando-a mais um pouco do objetivo principal. Tais melhorias podem ser empregues em adesivos onde a opacidade tenha pouco ou nenhuma relevância ou em outras aplicações onde as propriedades do éster possam ser úteis.

Palavras-chave: éster de colofónia e pentaeritritol, poliolefinas, metalocenos, compatibilidade, ponto de turvação

Abstract

The resin industry is a significant part of the chemical industry. There are many types of resins, with different origins and distinct chemical compositions, which influences their applicability. Colophony resins (rosin resins) are widely used in adhesives, printing ink, varnishes, and cosmetics. Although they are such a versatile product, there are still some aspects that can be improved. One of these aspects is opacity, a property directly related to compatibility, those rosin esters present when mixed with metallocene-catalysed polyolefins. This characteristic, defined during the final application, consists of the permanent association between two or more components in a formulation with no phase separation and turbidity/opacity in the mixture, if possible, at room temperature.

Formulations for adhesives, Hot-Melt or Pressure-Sensitive adhesives, usually include polyolefin catalysed by metallocene and a tackifying resin, most commonly a hydrocarbon resin, since they are highly compatible with this type of polymer. Despite rosin esters having a well-established market, due to this incompatibility, in applications where these polymers are more suitable, these esters will automatically be excluded, losing that niche market. Therefore, this work had as its primary goal the compatibilisation between Respol's pentaerythritol rosin esters and metallocene catalysed polyolefin- Affinity GA 1000R and Affinity GA 1900-, to compete directly with hydrocarbon resins. Additionally, it was also developed a compatibility assessment methodology to ensure a correct and straightforward evaluation.

To achieve compatibility between the two components, two courses were followed: the production of new pentaerythritol rosin esters through substitution or introduction of new components or the addition of new components (additives) to the standard pentaerythritol rosin ester. All the esters involved in this work were first evaluated, compatibility wise, by the visual inspection method, where the opacity of a visual sample containing 1:1 in weight resin: polymer is assessed. Depending on the results, it is then followed by the Cloud Point determination compatibility test, where the resin is dissolved in different solvent systems, completing the compatibility assessment methodology.

The best results were obtained from all the esters produced when stearic acid was part of the components involved. The addition of this acid, either as an additive or as a reaction component, led to an increase in aliphaticity and a decrease in polarity resulting in a partial compatibilization, meaning that the visual sample was only compatible at high temperature.

Lastly, based on the obtained results, a quick study was made regarding the effects of stearic acid on the resin, by performing additions with different weight percentages. This study revealed that this acid's addition increases the acid value and decreases the softening point while it seems to have little to no impact on the resin's colour. Despite this, the higher the percentage added to the resin, the more opaque it becomes overtime.

Nevertheless, it was impossible to achieve the pretended compatibility, but the modifications performed led to compatibility improvements that can later be employed in other applications.

Keywords: pentaerythritol rosin ester, polyolefin, metallocene, compatibility, cloud point