



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0809681-3 B1

(22) Data do Depósito: 28/03/2008

(45) Data de Concessão: 01/10/2019



* B R P I 0 8 0 9 6 8 1 B 1 *

(54) Título: PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE POLÍMEROS

(51) Int.Cl.: C08G 63/91; C08G 18/30; C08G 18/42; C09D 11/30; C09D 5/02; (...).

(52) CPC: C08G 63/916; C08G 18/30; C08G 18/4252; C09D 11/30; C09D 5/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 29/03/2007 US 11/693,185.

(73) Titular(es): BEAULIEU GROUP, LLC D/B/A BEAULIEU OF AMERICA.

(72) Inventor(es): ROBERT KEITH SALSMAN.

(86) Pedido PCT: PCT US2008004079 de 28/03/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/121337 de 09/10/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 29/09/2009

(57) Resumo: PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE POLÍMEROS Trata-se de modalidades referentes a um processo de transesterificação relativamente rápida que inclui transesterificar polímeros de condensação, tal como tereftalato de poliéster (PET) ou outros poliésteres utilizados no comércio, com uma mistura monomérica de modificação contendo outros monômeros com o intuito de produzir novos polímeros contendo as porções pré-condensadas. De preferência, o processo envolve apenas a transesterificação como um mecanismo de reação. De preferência, o processo produz um rápido acúmulo de peso molecular e/ou uniformidade de polímero através da transesterificação em alta temperatura do polímero de condensação com a mistura monomérica de modificação. O processo pode ser realizado em qualquer recipiente adequado que inclua uma linha de extrusão, e apresenta a vantagem de reduzir consideravelmente os ciclos de tempo em relação aos processos de utilização de polímeros de condensação atualmente usados, tal como a reciclagem de PET em outros materiais.

“PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE POLÍMEROS”
FUNDAMENTOS

1. Campo da Invenção

[001] As modalidades referem-se, em geral, a um processo de transesterificação que envolve, pelo menos, a transesterificação de tereftalato de poliéster (PET) ou de outros poliésteres utilizados no comércio, com uma mistura monomérica de modificação com o intuito de produzir novos polímeros. Os novos polímeros produzidos desta maneira são úteis, por exemplo, como adesivos na fabricação de uma variedade de produtos de carpete e outros produtos têxteis, ou para outras utilizações de adesivos.

2. Descrição da Técnica Relacionada

[002] Tipicamente, a esterificação inclui a condensação de ácidos carboxílicos orgânicos e álcoois que serve para produzir ligações éster. Os poliésteres são constituídos quando se reagem ácidos carboxílicos multifuncionais com álcoois multifuncionais com a finalidade de produzir polímeros contendo unidades éster repetidas. Os poliésteres se tornaram importantes componentes poliméricos usados em uma variedade de indústrias.

[003] A reação de esterificação necessária para produzir polímeros de poliéster leva bastante tempo quando comparada a outras reações de polimerização. Por exemplo, um poliéster aromático típico de peso molecular moderado pode levar entre 12 e 24 horas para que seja finalizado, enquanto um polímero de estireno aromático preparado através de polimerização por radical livre pode levar apenas uma hora para que esteja completo. Existem diversas razões para esta duração aumentada. Uma razão diz que as temperaturas necessárias para esterificação são muito maiores, na ordem de 200 a 250 graus Centígrados, do que as temperaturas de outras reações, tal como a polimerização por radical livre que requer temperaturas de apenas 70 a 100 graus Centígrados. Outra razão diz que necessita-se de mais

tempo quando forem almejados poliésteres com peso molecular maior (tais como aqueles com peso molecular numérico médio maior que 10.000). Quanto aos poliésteres com peso molecular maior, a reação se torna mais longa quando os equivalentes de hidroxila e componentes ácidos estiverem mais próximos de serem iguais.

[004] Embora, no início, a reação proceda rapidamente, uma vez que as temperaturas de reação forem alcançadas, a reação começa a desacelerar à medida que os ácidos livres e os grupos hidroxila se tornam menos concentrados na mistura. À medida que a reação desacelera, utilizam-se etapas e técnicas adicionais para continuar a reação e criar pesos moleculares cada vez maiores. Com pesos moleculares muito grandes (aqueles maiores que 30.000) mais frequentes, o material é transferido a partir do recipiente original para um recipiente em que possa se aplicar mais área, calor e/ou agitação. Podem-se obter pesos moleculares ainda maiores utilizando-se etapas de processamento adicionais, tais como reações em estado sólido ou transesterificação.

[005] A seguir, descreve-se um trecho retirado de Organic Chemistry por Morrison e Boyd, páginas 679 e 680, segunda edição: “Na esterificação de um ácido, um álcool age como um reagente nucleofílico; na hidrólise de um éster, um álcool é deslocado por um reagente nucleofílico. Tendo isto em mente, não nos surpreendemos em descobrir que um álcool é capaz de deslocar outro álcool a partir de um éster. Esta alcoólise (clivagem por um álcool) de um éster é denominada como transesterificação.” “A transesterificação consiste em uma reação de equilíbrio. Para deslocar esse equilíbrio para direita, é necessário utilizar uma grande quantidade do álcool cujo éster desejamos constituir, ou, de outra forma, remover um dos produtos da mistura de reação. A segunda abordagem é a melhor quando viável, visto que, desta forma, a reação pode ser conduzida ao término.”

[006] Quando se fabricam poliésteres de condensação, pode-se utilizar a transesterificação como uma etapa de

processamento adicional que sirva para obter pesos moleculares maiores através de polímeros ou monômeros já condensados. Em temperaturas superiores, a eliminação de álcool e a remoção subsequente do mesmo por vácuo aumentará significativamente o peso molecular. Em algum ponto, o grupo terminal pode ser liberado e removido por calor e/ou vácuo, acumulando, portanto, peso molecular. Com a finalidade de estender o peso molecular de polímeros pré-formados, às vezes, a transesterificação segue uma etapa de esterificação inicial onde a mistura monomérica, contendo geralmente glicóis em excesso, é primeiramente reagida em um ponto onde se consome a maioria dos grupos carboxílicos livres. Ou a transesterificação pode ser usada sozinha de modo a criar polímeros onde os grupos carboxílicos foram pré-formados em ésteres através de um álcool facilmente volatilizado, mais comumente o metanol. Portanto, tanto a esterificação como a transesterificação podem ser usadas separadamente ou em conjunto no processo de fabricação de poliésteres.

[007] Com o passar dos anos, desenvolveram-se muitos processos para fabricação de poliésteres. Na década de 40, descobriu-se que os polímeros de poliéster poderiam ser fabricados apresentando propriedades bastante desejáveis, tais como clareza e alta resistência ao impacto através da condensação de ácidos dicarboxílicos aromáticos com glicóis utilizando-se altas temperaturas e longos tempos de reação para se obter pesos moleculares maiores. De longe, atualmente, o poliéster sintético mais importante é o tereftalato de polietileno (PET). Este polímero consiste no polímero cujo ácido carboxílico funcional é um tereftalato ou ácido tereftálico e o álcool multifuncional é o etileno glicol. O PET consiste em um polímero cristalino que pode ser usado para uma variedade de itens, tais como películas, produtos têxteis, fibras, garrafas de bebidas, e outros tipos de recipientes.

[008] Um método de fabricar PET consiste em começar com o tereftalato de dimetila e transesterificá-lo com etileno glicol liberando metanol. À medida que o metanol é removido do processo, eleva-se

o peso molecular. Utilizaram-se vários catalisadores de transesterificação neste método. Devido aos problemas ambientais associados ao metanol, tornou-se mais comum utilizar o ácido tereftálico e o etileno glicol com um catalisador de esterificação adequado. Novamente, existe uma série de catalisadores usados.

[009] A esterificação do ácido tereftálico requer altas temperaturas, acima de 200 °C, e longos tempos de reação, às vezes maiores que 24 horas. Portanto, o mesmo se torna um polímero que utiliza muita energia para se fabricar. Quando for necessário constituir pesos moleculares muito altos, 50.000 ou maior (que é considerado baixo comparado a outros polímeros), utilizam-se reatores em estado sólido para remover a maior quantidade de glicol possível, estendendo, portanto, o comprimento de cadeia através da transesterificação e da remoção de glicol. Necessita-se de calor e tempo adicional.

[0010] O segmento de fabricação de PET da indústria polimérica se tornou tão grande que os custos das matérias-primas do polímero PET são baixos em comparação com outros polímeros com desempenho semelhante. As grandes linhas de processamento de PET totalmente dedicadas à fabricação dos polímeros PET produzem o polímero PET em uma base contínua. Devido a esta produção, há uma grande controvérsia quanto às grandes quantidades de PET que estão sendo recuperadas a partir de resíduos pós-consumo. Devido a esta abundância de resíduos pós-consumo, existe uma grande quantidade de patentes emitidas referentes à utilização destes resíduos de PET. À medida que progredimos nas técnicas de fabricação para outros monômeros, e à medida que se torna grande a necessidade por materiais com desempenho superior, espera-se, naturalmente, ver a utilização de outros polímeros de condensação até o ponto onde se tornem predominantes nos resíduos. Isto já começou a acontecer com PET contendo outros materiais de barreira e com PEN ou naftalato de polietileno.

[0011] À medida que os resíduos provenientes da reciclagem começaram a produzir PET residual em abundância, escreveram-se

várias patentes voltadas para utilização desta fonte potencial de matéria-prima. Essas patentes se tornaram uma tecnologia em seus próprios direitos. As primeiras abordagens quanto à utilização de PET foram voltadas a decompor as ligações éster através de hidrólise com água ou glicólise. A glicólise consiste em uma forma específica de transesterificação onde se utiliza glicol em excesso para degradar o peso molecular. Desta forma, podem-se regenerar os componentes individuais do PET. Na Patente Nº U.S. 4.078.143 concedida a Malik, et al. intitulada "Process for depolymerizing waste ethylene terephthalate polyester", descreve-se um processo onde o PET é decomposto por glicólise em tereftalato de bis-(2-hidróxi etil), um monômero que pode ser utilizado para reconstituir o PET. Na Patente Nº U.S. 4.163.860, concedida a Delatte, et al. intitulada "Process for obtaining dimethyl terephthalate from polyester scrap", utiliza-se metanol para transesterificar o refugo de PET de volta em tereftalato de dimetila que é purificado para uso no processo de fabricação de PET. Na Patente Nº U.S. 4.355.175, concedida a Pasztaszeri intitulada "Method for recovery to terephthalic acid from polyester scrap", descreve-se um método de hidrolisar o PET e purificar e recuperar o ácido tereftálico. Na Patente Nº U.S. 4.578.502 concedida a Cudmore intitulada "Polyethylene terephthalate saponification process", descreve-se um processo onde o PET é decomposto em seus constituintes monoméricos através de saponificação com base alcalina. Na Patente Nº U.S. 4.929.749 concedida a Gupta, et al. intitulada "Production of terephthalate esters by degradative transesterification of scrap or virgin terephthalate polyesters", utilizam-se alcoóis com maior ponto de ebulição para transesterificar o PET em materiais com pesos moleculares inferiores destinados ao uso na fabricação de outros polímeros. Na Patente Nº U.S. 5.101.064 concedida a Dupont, et al. intitulada "Production of terephthalate esters by degradative transesterification of scrap or virgin terephthalate polyesters", descreve-se um processo onde grupos tendo de 6 a 20 átomos de carbono são usados para degradar o PET, destilar o subproduto de glicol, e recuperar o diéster.

[0012] Na Patente Nº U.S. 5.266.601 concedida a Kyber, et al. intitulada “Process for preparing polybutylene terephthalate from PET scrap”, descreve-se um método de utilização de PET através de glicólise e troca de éster com 1,4 butanodiol e subsequente policondensação. Na Patente Nº U.S. 5.319.128 concedida a Dupont, et al. intitulada “Production of terephthalate esters by degradative transesterification of scrap or virgin terephthalate polyesters”, descreve-se um método de transesterificar PET utilizando-se alcoóis com maiores pesos moleculares tendo de 6 a 20 átomos de carbono e, então, recuperar os diésteres de tereftalato. Nas Patentes Nºs U.S. 6.031.128 e 6.075.163 concedidas a Roh, et al. intitulada “Process for manufacturing terephthalic acid”, descreve-se um processo para fabricação de ácido tereftálico a partir de PET residual, desse modo, o PET é hidrolisado em tereftalato dissódico e, então, ácido neutralizado para recuperar o ácido tereftálico livre. Na Patente Nº U.S. 6.472.557 concedida a Pell, Jr. et al. intitulada “Process for recycling polyesters”, descreve-se um processo para despolimerizar o PET em tereftalato de dimetila e, então, hidrolisá-lo em ácido tereftálico para reutilização. Muito embora todos esses processos funcionem, todos eles consistem em formas que consomem bastante energia de reciclar o PET e não utilizam o tempo e a energia que já foram usados na fabricação de poliéster de PET. Com mais freqüência, esses processos acabam custando o mesmo ou até mesmo mais do que os monômeros que se tentam recuperar. Isto ocorre em grande parte devido aos baixos custos das matérias-primas iniciais de PET e aos métodos refinados para conversão aos monômeros de partida. Da mesma forma, a energia adicional necessária para recuperar os monômeros a partir de PET reciclado aumenta consideravelmente os custos.

[0013] Nas técnicas utilizadas abaixo, não é necessário adotar o polímero PET durante todo o tempo em seus constituintes monoméricos e, portanto, conserva-se ao menos uma parte do tempo e energia de conversão do ácido tereftálico e etileno glicol. No entanto, em todos os casos, a conversão de transesterificação é realizada de modo a decompor as

ligações PET e reduzir o peso molecular em formas oligoméricas muito menores antes das reações subsequentes.

[0014] Existe, também, uma série de métodos para a utilização de PET como uma matéria-prima destinada à fabricação de outros polímeros onde o ácido tereftálico e/ou etileno glicol possam ser integrados como um dos componentes. Uma dessas áreas consiste no uso de PET para fabricar polióis que sejam, sucessivamente, usados para fabricação de espumas de uretano. Na Patente Nº U.S. 4.439.549 concedida a Brennan intitulada “Novel aromatic polyester polyol mixtures made from polyethylene terephthalate residues and alkylene oxides”, descreve-se um método de reagir PET com glicol com a finalidade de degradar um polioli oligomérico e, então, a reação subsequente do polioli com uma porção de isocianato com a finalidade de produzir uma espuma rígida. Na Patente Nº U.S. 4.469.824 concedida a Gigsby, Jr., et al. intitulada “Liquid terephthalic ester polyols and polyisocyanate foams therefrom”, assimila-se o PET com dietileno glicol e outros glicóis com alguma parte de etileno glicol e, então, removidos com a finalidade de formar um polioli que reaja com um isocianato de modo a formar uma espuma de poliisocianato. Na Patente Nº U.S. 4.485.196 concedida a Speranza intitulada “Liquid phase polyols which are alkylene oxide adducts of terephthalic esters”, descreve-se uma técnica para fabricação de polióis destinada a um processamento adicional em espumas de uretano. O polioli é adicionalmente reagido por etoxilação ou propoxilação com a finalidade de liquefazer e inibir a cristalinidade. Logo, isto é útil para uma conversão adicional em poliuretanos. Na Patente Nº U.S. 5.948.828 concedida a Reck intitulada “Technology development and consultancy”, assimila-se o PET recuperado com dietileno glicol, os elementos insolúveis são removidos, e o etileno glicol e o dietileno glicol livre são removidos com a finalidade de se obter um valor final de hidroxila para um polioli. Na Patente Nº U.S. 6.573.304 concedida a Durant, et al. em junho de 2003 intitulada “Method for obtaining polyols and polyol thus obtained”, descreve-se um processo para transesterificação com glicóis e a

subsequente remoção de glicóis livres que é interrompida em um peso molecular reduzido. Esses métodos utilizam glicol em excesso e transesterificação para deslocar o equilíbrio de volta às entidades com peso molecular inferior que possam ser adicionalmente processadas.

[0015] Algumas técnicas desenvolvidas que utilizam PET preservam, ao menos parcialmente, parte das porções de éster e, portanto, para do tempo e energia já utilizados na fabricação do PET. Na Patente Nº U.S. 4.977.191 concedida a Salsman intitulada “Water-soluble or water dispersible polyester sizing compositions”, descreve-se um processo onde outros polímeros fabricados degradando-se, primeiramente, o PET em oligômeros contendo a porção de tereftalato e, em segundo lugar, acumulando-se o peso molecular através do uso de outros ácidos aromáticos ou alifáticos. Na Patente Nº U.S. 5.726.277 concedida a Salsman intitulada “Adhesive compositions from phthalate polymers and the preparation thereof”, descrevem-se composições adesivas que são constituídas a partir de PET que foi assimilado ou transesterificado com glicóis e polióis oxialquilados, sejam etoxilados ou propoxilados. Utiliza-se um tipo semelhante de reação na Patente Nº U.S. 5.958.601 concedida a Salsman intitulada “Water dispersible/redispersible hydrophobic polyesters resins and their application in coatings”. No entanto, nesta patente, utiliza-se um éster de um ácido graxo um e álcool contendo grupos hidroxila livre em combinação com os glicóis, com a finalidade de degradar o polímero PET em espécies com peso molecular inferior antes de um acúmulo de peso molecular ser realizado com ácidos aromáticos adicionais.

[0016] Existem aplicações poliméricas adicionais onde também se utiliza PET como uma matéria-prima. Na Patente Nº U.S. 5.820.982 concedida a Salsman intitulada “Sulfoaryl modified water-soluble or water-dispersible resins from polyethylene terephthalate or terephthalates”, descrevem-se composições que contêm porções de tereftalato junto a grupos aromáticos sulfonados. Essas resinas são úteis em adesivos, resinas de tinta,

nivelamento de corantes em poliéster e fibras de náilon, etc. O processo para preparação dessas composições requer uma etapa de glicólise de PET seguida por ácidos adicionais e uma etapa de esterificação de acúmulo de peso molecular. Os tempos de processamento podem ser de 12 a 24 horas. Na Patente Nº U.S. 6.133.329 concedida a Shieh, et al. intitulada “Thermoplastic polyester resin composition”, descreve-se uma composição onde o PET é primeiramente assimilado a uma mistura de glicol durante 3 horas em altas temperaturas e, então, reagido com um óleo natural para torná-lo compatível com os agentes de sopro de hidrocarboneto e hidrofluorocarboneto. Na Patente Nº U.S. 6.512.046 concedida a Ueno, et al. intitulada “Polymerizable unsaturated polyester resin composition”, descrevem-se diversas composições onde o PET é primeiramente despolimerizado para que se obtenha um esqueleto de poliéster, então, acumulado com um ácido dibásico, e reagido adicionalmente com um monômero insaturado. Na Patente Nº U.S. 6.534.624 concedida a Ito, et al. intitulada “Process for producing alkyd resins”, descreve-se um processo onde o poliéster é despolimerizado e, então, esterificado em uma mistura de alcoóis, glicóis, ácidos graxos, etc. Nota-se nesta patente que o uso de ácido tereftálico não estava em prática no passado com a tecnologia alquídica pelo fato de este componente ser mais dispendioso do que a ftaleína ou anidrido ftálico. Novamente, todas essas patentes, algumas bastante recentes, descrevem, primeiramente, uma etapa de despolimerização e, então, uma etapa de esterificação que serve para acumular o peso molecular de modo a fabricar polímeros adequados para outras áreas de interesse.

[0017] Outras técnicas referem-se ao uso de PET recuperado através da limpeza do PET a partir de outros resíduos e o utilizando como uma co-mistura anterior ou e uma extrusora com PET virgem ou outros polímeros que possam ser coextrudados com o PET. Uma vez reaquecido o PET perde sua viscosidade intrínseca (I.V.). A viscosidade intrínseca se tornou um método muito mais fácil de comparar os pesos moleculares de PET do que outros métodos que consomem mais tempo. Uma

vez processada, a viscosidade intrínseca cai e seu uso como uma matéria o artigo original se torna limitado. Na Patente Nº U.S. 5.225.130 concedida a Deiringer intitulada "Process for reclaiming thermally strained polyester scrap material", os fluxos misturados de PET reciclado são limpos e pós-condensados com PET virgem. Na Patente Nº U.S. 5.503.790 concedida a Clements intitulada "Method of producing disposable articles utilizing regrind polyethylene terephthalate", utiliza-se PET reciclado para criar artigos que tenham uma demanda menor por uma alta viscosidade intrínseca. Na Patente Nº U.S. 5.554.657 concedida a Brownscombe, et al. intitulada "Process for recycling mixed polymer containing polyethylene terephthalate", descreve-se um processo para recuperar PET que envolve dissolver o PET a partir de um fluxo reciclado, remover os solventes, e enxaguar o PET. Na Patente Nº U.S. 6.399.695 concedida a Moriwaki, et al. intitulada "Thermoplastic polyester resin composition", o PET é derretido com uma poliolefina ou metacrilato de glicidila com a finalidade de produzir um material compósito. Na Patente Nº U.S. 6.583.217 concedida a Li, et al. intitulada "Composite material composed of fly ash and waste polyethylene terephthalate", o PET é misturado com os materiais designados e extrudados. Nas referências anteriores não ocorre nenhuma reação do PET embora existam etapas de reprocessamento subsequentes. Existem muitas outras referências onde o PET reciclado é limpo e usado como parte da mistura em artigos, tais como garrafas, películas, etc. As limitações devido à viscosidade intrínseca inferior do PET reciclado reduzem a quantidade usada em aplicações críticas em 5% ou menos.

[0018] Existem, também, práticas atuais nas quais se modifica o PET transesterificando-se com poliéteres. Estes podem ser glicóis ou alcoóis que tenham sido etoxilados ou propoxilados. Esses polímeros contêm os segmentos de bloco de PET com segmentos de blocos dos poliéteres e, portanto, geralmente exibem propriedades de ambos. Na Patente Nº U.S. 4.785.060 concedida a Nagler intitulada "Soil release promoting PET-POET copolymer, method of producing same and use thereof in detergent

composition having soil release promoting property”, o PET e um polímero de polioxietileno são reagidos juntamente em um reator, de tal modo que se alcance um equilíbrio. Esta reação se baseia na transesterificação dos grupos terminais de hidroxila do poliéter com as ligações éster contidas no PET. Na Patente Nº U.S. 6.454.982 concedida a Branum intitulada “Method of preparing polyethylene modified polyester filaments”, descreve-se um método no qual o polietileno glicol é reagido em PET sob condições de transesterificação em colocado em estado sólido em uma viscosidade intrínseca superior.

[0019] Nos documentos citados, utilizam-se glicóis, poliéteres ou simples monoésteres de glicol para degradar ou reduzir o peso molecular do PET, com a finalidade de obter a forma monoméricas ou oligoméricas de ácido tereftálico que possam ser adicionalmente utilizadas como uma fonte de poliol para uretanos, utilizar componentes adesivos com éteres de glicidila com a finalidade de formar epóxis, ou como revestimentos e/ou adesivos.

[0020] Outro polímero de comércio é o naftalato de polietileno PEN. Nos últimos anos, ocorreram muitas atividades referentes à utilização de PET com polímeros PEN. Isto ocorre, em parte, devido às melhores propriedades, tais como clareza, resistência, e cristalinidade aumentada que traduzem em melhores propriedades obtidas com PEN. No entanto, o PEN é muito mais dispendioso que o PET. Portanto, desenvolveram-se vários métodos para fabricação de copolímeros dos dois. Na Patente Nº U.S. 5.902.539 concedida a Schmidt, et al. intitulada “Process for making PEN/PET blends and transparent articles therefrom”, descreve-se um processo onde se utiliza etileno glicol para reduzir a viscosidade intrínseca e aumentar a faixa de uso para copolímeros de PET e PEN.

[0021] A seguir, descreve-se um trecho retirado da Patente Nº U.S. 6.414.063, concedida a Bassam, et al. intitulada “Nucleated pet/pen polyester compositions.” “Sabe-se que as composições de PET/PEN de teor médio (composições com razões de PET:PEN em torno de 50:50) são

amorphas por natureza. A faixa de composições que exibem este comportamento amorfo é, em geral, aceita como estando em torno de PET: PEN=20:80 a PET: PEN=80:20, conforme descrito por dois fabricantes de PEN Shell (consulte a Figura 1 de apresentação à conferência “BevPak”, Primavera de 1995, E.U.A) e Hoechst-Trevira (página 4 da literatura técnica Polyclear.RTM. N). A desvantagem deste comportamento é que se reduz substancialmente a temperatura de uso das composições na região 80/20 a 20/80. A temperatura de uso depende da temperatura de transição vítrea (T_g) nesta região. Ao contrário, a temperatura de uso das composições de PET/PEN com <20% de PET ou <20% de PEN depende da temperatura de fusão cristalina (T_m). A T_m é 100 °C maior que a T_g para composições de PET/PEN; resultando, portanto, na redução substancial na temperatura de uso observada na região de composição 20/80 a 80/20. As mesmas observações sobre a natureza amorfa/cristalina das composições de PET/PEN também foram feitas por Lu e Windle (consulte a Figura 2 em Polímero 36 (1995), páginas 451 459) e Andresen e Zachmann (Colloid & Polymer Science 272 (1994), página 1352). Andresen e Zachmann também descobriram que as misturas de PET e PEN formaram uma fase única em 2 minutos de fusão. Geralmente, isto consiste em uma boa evidência para rápida formação de um copoliéster de PET/PEN através de transesterificação. Portanto, pode-se esperar que o comportamento das misturas de PET/PEN e copolímeros seja igual em relação à cristalização durante todas as operações de processamento de fusão. No caso da fabricação de garrafas utilizando-se copolímeros e misturas de PET/PEN, a Patente N° U.S. 5.628.957 (Continental PET Technologies Inc.) declara que as composições de PET/PEN de faixa intermediária que contêm de 20 a 80% de PEN são substancialmente amorfas e descreve o uso de uma camada endurecível por tensão adicional (isto é, cristalizável) para destas garrafas de PET/PEN de faixa intermediária.”

[0022] Particularmente, é interessante notar a partir desta patente que as misturas formaram uma fase única em 2 minutos de

fusão. Presumidamente, a partir destas e de outras informações apresentadas na descrição, pode-se supor que a compatibilidade de éster aumente a taxa de transesterificação. Da mesma forma, pode-se deduzir que as combinações de copolímeros de PET e PEN foram realizadas através de fusão e/ou processamento, uma vez que as combinações dos dois polímeros forem iniciadas. Novamente, a transesterificação dos dois é o processo químico que faz com que isto aconteça. Na Patente Nº U.S. 6.586.558 concedida a Schmidt, et al. intitulada “Process for making PEN/PET blends and transparent articles therefrom”, utilizam-se glicóis para reduzir a viscosidade intrínseca e permitir viscosidades mais processáveis para misturas desses dois polímeros. Novamente, a transesterificação torna isto possível.

[0023] Embora existam várias atividades voltadas à utilização de PET como uma matéria-prima para fabricação de outros polímeros ou como um material compósito, não se utiliza PET nesses polímeros como uma matéria-prima. Os problemas que existem em relação a essas técnicas incluem a contaminação da matéria-prima, dificuldade de reação, e incompatibilidade com um ou mais grupos reativos. Por exemplo, na Patente Nº U.S. 5.250.333 concedida a McNeely, et al. intitulada “Modified polyethylene terephthalate”, descrevem-se composições onde se utilizam outros polióis alcoxilados e ácidos dicarboxílicos em combinação com o ácido tereftálico e etileno glicol com a finalidade de produzir uma forma menos cristalina de PET. De fato, existem muitas aplicações que utilizam porções de tereftalato, porém, exigem uma cristalinidade menor que a do PET. Por exemplo, existem muitas aplicações de películas que exigem uma cristalinidade menor para mais propriedades elastoméricas. Os polióis mencionados nos parágrafos anteriores consistem em outro exemplo. Na Patente Nº U.S. 6.428.900 concedida a Wang intitulada “Sulfonated copolyester based water dispersible hot melt adhesive”, descreve-se um poliéster que contém polímeros de copoliéster ramificados sulfonados dispersíveis em água. Esses polímeros de copoliéster utilizam ácidos carboxílicos difuncionais, tão como o ácido

tereftálico em sua composição. A cristalinidade inibiria a redispersibilidade em água que consiste em um importante aspecto da descrição. Na Patente Nº U.S. 6.555.623 concedida a Yang, et al. intitulada "Preparation of unsaturated polyesters", descreve-se um processo onde se utiliza MPD (metil propanodiol) junto com diácidos aromáticos, tais como ácido tereftálico e anidrido maléico para produzir poliésteres insaturados destinados à outra reação através do grupo insaturado. Novamente, deve-se evitar a cristalinidade polimérica.

[0024] Existe uma série de polímeros que atualmente utilizam o anidrido ftálico como um ácido aromático difuncional preferencial. Uma razão para isto é que, por considerações práticas, um dos grupos ácidos já foi reagido e consiste em um anidrido. Isto reduz o percentual de peso necessário nos polímeros subsequentes que serão produzidos. Além disso, o anidrido ftálico se esterifica em temperaturas menores que as temperaturas do ácido tereftálico. A utilização do ácido tereftálico como uma alternativa não seria tão econômico como se tivesse começado com o mesmo. Porém, o ácido tereftálico poderia ser usado se o processo certo para utilizar o PET reciclado estivesse disponível, o que eliminaria esta diferença econômica.

[0025] Existe uma série de polímeros contendo ligações éster e o número e escopo de polímeros que utilizam ou poderiam utilizar as matérias-primas que constitui o PET ou outros polímeros de condensação de comércio são muitos para que sejam listados no escopo desta descrição. A seguir, todos os artigos de amplas bases de comércio utilizam ou utilizaram o ácido tereftálico (ou ácidos aromáticos, tais como ácido ou anidrido ftálico) e/ou etileno glicol em sua composição monomérica:

- (1) Adesivos: sejam termofusíveis, transportados por água, ou reativos;
- (2) Resinas de tinta: tanto como agente de ligação como veículo portador;
- (3) Resinas insaturadas: por si sós ou em combinação com diluentes reativos, tais como acrílicos ou estireno para

misturas compósitas com fibra de vidro, fibra de carbono, etc.;

(4) Resinas alquídicas: tanto alcidos longos como curtos para revestimentos e aplicações de tinta;

(5) Uretanos: Como a porção de poliol junto aos isocianatos com a finalidade de formar adesivos, resinas estruturais ou espumas;

(6) Películas: Películas menos cristalinas destinadas a embrulhos por encolhimento, laminação, etc.; e

(7) Polióis para revestimentos em pó ou revestimentos fundíveis.

[0026] Conforme descrito anteriormente, o PET (seja virgem ou reciclado) é reconhecido como um material que pode ser usado para fabricar mais PET, compósitos de PET, ou outros polímeros que contenham grupos de tereftalato. Os processos que foram usados para fabricar esses materiais incluem, em suas etapas, glicólise (ou hidrólise) das ligações éster, com a finalidade de criar os monômeros de partida, tal como o ácido tereftálico, ou um oligômero de tereftalato com peso molecular muito baixo que possa ser reagido de modo a gerar mais PET ou outros polímeros através de esterificação. Em nenhuma circunstância ocorreram atividades que indicassem uma vantagem em relação ao alto peso molecular do PET (polímeros de poliéster) sendo usado para acumular pesos moleculares maiores, na ordem de 10.000 a 20.000, através de transesterificação com um poliéster com peso molecular inferior.

[0027] Na Patente U.S. 7.157.139 concedida a Salsman (Jan. 2007), atribui-se a preocupação em preservar o alto peso molecular do PET. O alto peso molecular em PET é usado para acumular o peso molecular de um polímero de modificação com baixo peso molecular. O processo descrito envolve, de preferência, duas etapas que podem ser usadas para tirar proveito total do alto peso molecular de um polímero pré-condensado, como PET, com a finalidade de produzir um novo polímero com alto peso

molecular. A primeira etapa, que não envolve nenhum polímero de comércio, recolhe todos os outros monômeros que devem estar contidos no polímero acabado, e os reage, primeiramente, através de esterificação com a finalidade de formar um polímero de modificação contendo grupos terminais de hidroxila. Na segunda etapa, um polímero de condensação comercialmente disponível, tal como o PET é transesterificado com o polímero de modificação que utiliza calor e agitação para formar o polímero acabado.

[0028] No presente documento, a descrição de determinadas vantagens e desvantagens de diversas características, modalidades, métodos e aparelhos descritos em outras publicações não se destina a limitar o escopo das presentes modalidades. De fato, as modalidades preferenciais podem incluir algumas ou todas as características, modalidades, métodos e aparelhos descritos anteriormente sem que sejam submetidas às mesmas desvantagens.

SUMÁRIO DAS MODALIDADES

[0029] Uma característica de uma modalidade consiste em proporcionar um processo para fabricação de um polímero de poliéster. Outra característica consiste em proporcionar um processo para fabricação de um polímero de poliéster a partir de PET ou de outros polímeros de condensação comercialmente disponíveis.

[0030] Uma característica adicional das modalidades consiste em proporcionar um processo para modificação de PET ou de outros polímeros de condensação comercialmente disponíveis. Ainda outra característica consiste em proporcionar um processo para modificação de PET ou de outros polímeros de condensação comercialmente disponíveis sem degradação de modo a formar polímeros reticulados com alto peso molecular.

[0031] Uma característica adicional das modalidades consiste em proporcionar um processo para modificação de PET ou de outros polímeros de condensação comercialmente disponíveis utilizando-se uma pluralidade de monômeros apropriados. Ainda outra característica consiste em

proporcionar um processo para modificação de PET ou de outros polímeros de condensação comercialmente disponíveis transesterificando-se a mistura de monômero apropriada com o PET ou outros polímeros de condensação comercialmente disponíveis.

[0032] De acordo com essas e outras características relacionadas, as modalidades proporcionam um processo para fabricação de um polímero de poliéster a partir de PET ou de outros polímeros de condensação comercialmente disponíveis. O processo envolve selecionar uma mistura monomérica de partida a partir de uma pluralidade de monômeros apropriados e transesterificar com o PET ou outros polímeros de condensação comercialmente disponíveis com a finalidade de formar novos polímeros úteis. Não se utiliza nenhuma poliesterificação no processo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERENCIAIS

[0033] A terminologia usada no presente documento serve para o propósito de descrever apenas as modalidades particulares, e não se destina a limitar o escopo da presente invenção. Conforme o uso ao longo desta descrição, as formas no singular “um,” “uma,” “o” e “a” incluem as referências no plural exceto onde o contexto indicar explicitamente o contrário. Portanto, por exemplo, uma referência a “uma base de carpete” inclui uma pluralidade de bases de carpete, assim como uma única base de carpete, e uma referência a “uma composição adesiva” consiste em uma referência a uma ou mais composições adesivas e equivalentes das mesmas conhecidas pelos indivíduos versados na técnica, e assim por diante.

[0034] Exceto onde definido em contrário, todos os termos técnicos e científicos usados no presente documento têm os mesmos significados conforme comumente compreendido pelos versados na técnica aos quais esta invenção pertence. Muito embora quaisquer métodos e materiais similares ou equivalentes ao descrito no presente documento possam ser usados na prática ou experimentação da presente invenção, descrever-se-

ão, agora, os métodos, dispositivos e materiais preferenciais. Todas as publicações mencionadas no presente documento são citadas por propósitos de descrever e revelar os diversos materiais, composições e métodos de fabricação de carpete que são reportados nas publicações e que podem ser usados em conjunto com a invenção. No presente documento, não se deve construir nada como uma admissão que as modalidades aqui descritas não são designadas para anteceder essas descrições em virtude da invenção anterior.

[0035] Tipicamente, os monômeros no processo descrito no presente documento consistem em moléculas que têm pesos moleculares menores que 1.500 e contêm um, dois ou mais de dois grupos reativos hidroxila ou éster que possam se transesterificar com ésteres. Conforme o uso em questão, a frase “mistura monomérica de modificação” inclui um monômero ou misturas de monômeros usadas para modificar, através de transesterificação, um PET, PEN, ou outros poliésteres de comércio com alto peso molecular (mencionados, no presente documento, como PET), com a finalidade de se obter um novo polímero com novas propriedades desejadas.

[0036] De preferência, o processo descrito no presente documento refere-se a uma reação de etapa única usada para constituir um novo polímero utilizando-se PET ou outros poliésteres com alto peso molecular. A etapa única pode ser realizada em estágios de adições de PET a uma mistura monomérica de modificação que tenha características tanto de dissolver como de transesterificar o PET. A transesterificação consiste em uma reação que ocorre quando um OH ou grupo alcoólico se torna um agente nucleofílico e as trocas ocorrem em uma ligação éster. De preferência, constitui-se um polímero contendo esses grupos como uma combinação de grupos terminais e ligações esterificadas. Sem se ater a nenhuma teoria de operação, o inventor acredita que à medida que se adiciona PET, o peso molecular se acumula à medida que os monômeros se decompõem em PET e se tornam cadeias de oligômeros contendo grupos funcionais. Não acredita-se que apenas o PET subsequente seja dissolvido mais rápido através de um

oligômero que, agora, possui porções de tereftalato, porém, que produza cadeias com peso molecular cada vez maior à medida que se adiciona cada vez mais PET. A transesterificação ocorre continuamente acima da T_g (temperatura de transição vítrea) do polímero e o álcool gerado a partir do próprio deslocamento nucleofílico se torna um agente nucleofílico que pode ser adicionalmente reagido. Desta forma, pode-se dar continuidade à reação até que algum ponto de equilíbrio seja alcançado onde não ocorre nenhuma alteração adicional na mistura polimérica, desde que o número de novos grupos terminais formados esteja em equilíbrio com a quantidade e o tipo das novas ligações éster formadas e a mistura se torne um novo polímero homogêneo. Se a mistura monomérica de modificação contiver grandes segmentos entre os grupos terminais reativos, logo, o novo polímero homogêneo pode assumir características mais semelhantes às características dos grandes segmentos. Se a mistura contiver segmentos com grupos terminais que participem mais ou menos igualmente no processo de transesterificação, logo, o novo polímero se torna um polímero homogêneo com novas propriedades em relação aos materiais de partida.

[0037] Um dos parâmetros que o inventor acredita ser importante controlar na síntese polimérica é o peso molecular. No processo descrito no presente documento, acredita-se que os monômeros multifuncionais que contêm maior de dois grupos reativos na mistura monomérica de modificação introduzam sítios que proporcionam uma densidade de reticulação. A densidade de reticulação pode ser importante em manter as propriedades de peso molecular. O peso molecular final pode ser controlado pela quantidade de monômeros que contêm mais de dois grupos reativos na mistura monomérica de modificação e a porcentagem desta mistura monomérica de modificação reagida como o PET. Por exemplo, se o PET for usado em quantidades superiores a 60 por cento, necessita-se de uma quantidade inferior de monômeros multifuncionais que contêm mais de dois grupos reativos na mistura monomérica de modificação à medida que o PET

fornece o peso molecular linear necessário para fabricar um polímero com peso molecular suficiente. O peso molecular suficiente depende das propriedades finais desejadas e, geralmente, altas o suficiente para se obter a tenacidade e/ou resistência de película. No entanto, podem ser desejáveis outros processamentos do novo polímero.

[0038] Com a fabricação dos poliésteres através de condensação, o acúmulo molecular é rápido inicialmente e desacelera consideravelmente à medida que o peso molecular aumenta. O processo descrito no presente documento é substancialmente diferente de outros processos que utilizam PET onde nenhuma reação de esterificação é necessária. O processo polimérico se baseia completamente na transesterificação. Isto não apenas revela o uso de uma faixa muito mais amplo de recipientes de reação, mas, também, reduz consideravelmente os tempos de processamento, visto que na síntese polimérica a transesterificação consiste em uma reação muito mais rápida do que a poliesterificação.

[0039] O processo descrito nas modalidades elimina muitos dos problemas associados aos processos conhecidos descritos anteriormente. Os processos conhecidos consideram que o PET reconstitua os materiais de partida originais, que, em muitos casos, são muito mais dispendiosos do que os custos de fabricação dos materiais de partida. Uma vez assimilados, os materiais precisam ser re-condensados, o que apresenta uma energia inerentemente ineficiente e produz níveis tóxicos de glicol e dioxano nos resíduos. Portanto, apenas pequenas quantidades de PET são reprocessadas desta maneira. Ao contrário, o processo das modalidades elimina esses problemas uma vez que o mesmo preserva as ligações éster já formadas no polímero de condensação comercialmente disponível, de tal modo que a re-condensação dos monômeros ou oligômeros seja desnecessária. Neste aspecto, torna-se mais fácil considerar a transesterificação como a etapa de acúmulo de peso molecular para a mistura monomérica de modificação com peso molecular inferior. À medida que se adiciona PET, o peso molecular se

acumula, e, dependendo da quantidade de monômeros que contém mais de dois grupos reativos, a densidade de reticulação aumenta. A massa de reação se altera de monomérica para oligomérica e, então, polimérica à medida que se adiciona mais PET e a reação prossegue.

[0040] De preferência, o processo das modalidades envolve a rápida transesterificação de um polímero de PET com uma mistura monomérica de modificação. O monitoramento cuidadoso das temperaturas e taxas de reação não é necessário com a única exigência sendo calor suficiente para transesterificar a mistura em um estado de equilíbrio. As taxas de reação dependem de muitos fatores que incluem (1) tempo, (2) temperatura, (3) mistura monomérica de modificação, (4) hidrofiliabilidade da mistura monomérica de modificação, (5) número e tipo de funcionalidade de hidroxila contidos na mistura monomérica de modificação, e (6) catalisador de transesterificação. Entre esses fatores, acredita-se que as temperaturas superiores sejam as mais eficazes no tempo necessário para completar a reação. Por exemplo, dependendo do catalisador, uma boa transesterificação de tereftalatos começa em torno de 200 °C, se acelera consideravelmente em torno de 240 °C, e é muito rápida em torno de 260 °C. O tempo de reação em 200 °C é igual a cerca de dez horas para transesterificar o PET com um glicol, tal como o dietileno glicol. A taxa de reação é reduzida para cerca de uma hora a 240 °C e apenas quinze minutos a 260 °C. O aquecimento não consiste em um problema significativo, visto que não está se produzindo água para impedir o aumento na temperatura. Com monômeros de modificação mais hidrofóbicos e monômeros de modificação com grupos secundários de hidroxila ou ésteres, esses tempos de reação seriam maiores visto que a solubilidade do PET é menor. Os indivíduos versados na técnica avaliarão que a escolha da mistura monomérica de modificação de partida pode reduzir o tempo de reação, porque a seleção desses monômeros que proporcionam uma ruptura mais rápida pode ser útil para deslocar esses tempos de reação mais longos.

[0041] Em alguns casos, o processo das modalidades

não requer condensadores ou receptores de condensação que são exigidos em típicos recipientes de esterificação, e, conseqüentemente, podem-se utilizar equipamentos menos dispendiosos. De fato, é possível completar a reação em uma extrusora ajustada para os tempos de permanência necessários e para a mistura necessária. Se nenhum condensado for removido, não se necessita de ventilação nem de condensadores. O polímero final desejado pode ser sintetizado sem uma esterificação adicional, uma etapa com maior consumo de tempo na síntese de poliéster com alto peso molecular. Portanto, as modalidades descritas no presente documento proporcionam vantagens, tais como reduzir os tempos de reação, reduzir os resíduos, aumentar a utilização do PET, e aumentar os pesos moleculares com menos energia e tempo.

[0042] Quando se utiliza o processo descrito nas modalidades preferenciais, pode ser vantajoso eliminar alguns glicóis com baixo peso molecular produzidos em equilíbrio na reação. Por exemplo, no caso de PET, pode ser vantajoso remover algum etileno glicol à medida que o mesmo é formado. Desta forma, as propriedades conferidas pela mistura monomérica de modificação podem ser amplificadas. A remoção de algum etileno glicol também pode deslocar o equilíbrio para um peso molecular superior, logo, menos monômeros contendo mais de dois grupos reativos são necessários para um ganho de peso molecular através da densidade de reticulação. Isto permite uma produção de mais polímeros lineares. Se for utilizado um monômero que tenha grupos terminais éster, tais como um metil éster, logo, produz-se metanol na reação e pode ser removido de modo a estender o peso molecular.

[0043] A adição em estágios do PET ou do polímero de condensação pode se tornar mais relevante à medida que o nível total na fabricação de novos polímeros aumenta acima de cerca de 40 por cento. Neste ponto, pode ser difícil manter o PET em um estado suspenso em um reator, e podem surgir problemas à medida que o PET atinge seu ponto de fusão e fica mais compatível com ele mesmo do que a mistura monomérica de modificação.

Se for adicionado PET em estágios de quantidades crescentes à mistura monomérica de modificação, é possível produzir novos polímeros que contenham mais de 90 por cento do PET.

[0044] A adição em estágios do polímero de condensação e a permissão de um determinado equilíbrio a ser alcançado em cada estágio podem reduzir os problemas em um reator agitado. Os problemas são muito menos pronunciados se o processo for realizado no interior de uma extrusora. No entanto, outros problemas, tal como a incompatibilidade entre o PET e a mistura monomérica de modificação pode tornar as reações na extrusora mais difícil, quando comparada com um reator agitado.

[0045] O processo descrito no presente documento permite a produção de um polímero em duas partes. Primeiramente, um polímero pode ser produzido em um reator utilizando-se o PET para constituir propriedades, tal como o peso molecular. Então, pode-se adicionar PET adicional em uma extrusora de modo a criar um polímero com peso molecular ainda maior com propriedades que apenas polímeros de poliéster com peso molecular muito alto pode alcançar.

[0046] Um dos propósitos para adição em estágios do PET consiste em permitir que cada adição reaja antes que o material adicional seja adicionado. Um propósito secundário consiste em permitir que as temperaturas voltem a um nível onde pode ocorrer uma rápida transesterificação. Um indivíduo pode observar facilmente que com o equipamento apropriado, a adição em estágios do PET pode ser parte de um sistema de alimentação contínua que se mantém em temperaturas ótimas e quantidades ótimas de PET fresco, até que toda a quantidade de PET necessária tenha sido adicionada.

[0047] Este processo pode ser usado para gerar polímeros para uma variedade de aplicações. Os polímeros com peso molecular inferior, com pontos de fusão subsequentemente menores, proporcionam excelentes adesivos. As resinas terminadas sem hidroxila

preparadas de acordo com as modalidades descritas no presente documento podem ser usadas como polióis destinados a uma reação adicional com epóxis ou isocianatos na produção de uretano. Os polímeros com peso molecular ligeiramente alto preparados de acordo com as modalidades podem ser usados como revestimentos, tais como revestimentos termofusíveis ou revestimentos em pó. Os polímeros com peso molecular maior preparados de acordo com as modalidades também podem ser usados como fibras. Outros usos podem envolver o acréscimo de películas atuais ou resinas formadoras de fibras. Outro processamento dos polímeros preparados de acordo com as modalidades com anidridos pode render polímeros terminados em ácido destinados à neutralização com bases e dispersibilidade em água modificada.

[0048] As modalidades preferenciais descritas no presente documento se referem a um método de fabricação de um polímero utilizando-se um poliéster de condensação comercialmente disponível como uma matéria-prima que inclui a seleção de uma mistura monomérica de modificação, e a transesterificação de uma mistura monomérica de modificação com o poliéster de condensação comercialmente disponível em uma quantidade predeterminada por uma aplicação de uso final, com a finalidade de produzir um polímero final. De acordo com o processo, a mistura monomérica de modificação inclui ao menos um monômero, sendo que ao menos um monômero é, de preferência, uma molécula que inclui uma hidroxila ou um éster, que seja capaz de participar de reações transesterificação, e que tenha um peso molecular menor que 1500. De preferência, a mistura monomérica de modificação não inclui componentes derivados a partir do poliéster de condensação comercialmente disponível.

[0049] Os poliésteres de condensação comercialmente disponíveis adequados úteis como uma matéria-prima nos processos descritos no presente documento incluem aqueles capazes de se transesterificarem com a mistura monomérica de modificação. De preferência, os poliésteres de condensação comercialmente disponíveis são aqueles

selecionados a partir de PET, PBT, PEN, PTT (tereftalato de polítrimetileno), e, com mais preferência, esses polímeros de condensação são reciclados a partir de materiais existentes que contêm esses materiais. Os poliésteres de condensação comercialmente disponíveis são, tipicamente, usados em uma quantidade que varia de cerca de 30 a cerca de 96 por cento, em peso, com base no peso total do polímero produzido, e, de preferência, de cerca de 60 a cerca de 80 por cento, em peso. Os indivíduos versados na técnica são capazes de selecionar um poliéster de condensação comercialmente disponível adequado para uso nas modalidades, utilizando-se as diretrizes fornecidas no presente documento.

[0050] A mistura monomérica de modificação útil nos processos descritos no presente documento inclui, de preferência, àquelas com grupos hidroxila ou éster pendentes, e, de preferência, embora não necessariamente, apresentam um peso molecular menor que cerca de 1500. O peso molecular pode ser calculado a partir da estrutura do monômero, ou já é conhecido a partir de manuais (por exemplo, trimetilol propano tem um peso molecular de cerca de 134). De preferência, o peso molecular da mistura monomérica é menor que cerca de 1.300, e, com mais preferência, menor que cerca de 1.200, sendo que o peso molecular é o peso molecular total de todos os monômeros usados na mistura.

[0051] A mistura monomérica pode incluir um único monômero, ou uma mistura de monômeros. Os monômeros adequados incluem, mas não se limitam a, alcoóis, ácidos, polietoxilados, condensados etoxilados, ésteres, diésteres, triésteres, e aminas e amidas com grupos alcoólicos funcionais. Os alcoóis adequados incluem, mas não se limitam a, butanol, hexanol, álcool laurílico, decanol, glicerina, trimetilolpropano, neopentil glicol, etileno glicol, sorbitol, pentaeritritol, cicloexano dimetanol, álcool estearílico, e similares. Os ácidos adequados incluem, mas não se limitam a, ácido adípico, láurico, palmítico, esteárico, oléico, beênico, linolênico, succínico, maléico, anidrido maléico, butanóico, ftálico, anidrido ftálico,

isoftálico, tereftálico, anidrido trimelítico, e similares. Os polietoxilados adequados incluem, mas não se limitam a, dietileno glicol, trietileno glicol, polietileno glicol 200, polietileno glicol 400, polietileno glicol 600, polietileno glicol 800, polietileno glicol 1000, e similares. Os condensados etoxilados adequados incluem, mas não se limitam a, 1 a 25 moles de óxido de etileno nos alcoóis ou ácidos listados anteriormente. Os ésteres adequados, diésteres e triésteres incluem, mas não se limitam a, ácidos e (alcoóis, polietoxilados, ou condensados etoxilados) anteriores, tal como laurato de butila, diesterato de etileno glicol, dioleato de cicloexano dimetanol, etc. As aminas ou amidas adequadas com grupos alcoólicos funcionais incluem, mas não se limitam a, condensados de óxido de etileno de aminas. Prefere-se, nas modalidades, que os monômeros usados pra formular a mistura monomérica não sejam os mesmos monômeros usados para fabricar o poliéster comercialmente disponível com o qual o mesmo é reagido.

[0052] A quantidade de monômeros usada na mistura monomérica variará, tipicamente, dependendo do uso desejado do polímero resultante. Os indivíduos versados na técnica são capazes de determinar a quantidade de mistura monomérica útil nos processos descritos, utilizando-se as diretrizes fornecidas no presente documento.

[0053] O tempo de reação e a temperatura de reação também podem variar dependendo da mistura monomérica e do poliéster comercialmente disponível. De preferência, a reação ocorre em uma temperatura dentro da faixa de cerca de 150 a cerca de 350 °C, de preferência, de cerca de 200 a cerca de 290 °C, e durante um período de cerca de 0,5 a cerca de 10 minutos, de preferência, de cerca de 1 a cerca de 5 minutos. As modalidades serão, agora, descritas com referência aos exemplos não-limitadores.

Exemplos

[0054] Os exemplos a seguir, exceto onde indicado em contrário, foram todos preparados em um frasco de 250 mililitros equipado

com um condensador, um funil para introdução de adições de polímero, um termômetro, um agitador de velocidade variável, um tubo para a introdução de um gás inerte, e uma manta de aquecimento com um controlador reostático em escala. A tabela nos exemplos representa os ingredientes, as porcentagens de cada ingrediente, a quantidade em gramas carregada, e o número e a quantidade de adições graduais em gramas. O PET (tereftalato de polietileno) usado foi PET repeletizado obtido a partir da reciclagem de garrafas de bebida de PET. O PEN (naftalato de polietileno) foi peletizado, material virgem.

Exemplo 1:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Adipato de bis-dietileno glicol	25,00	50,00	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	74,99	149,98	1-25
			2-15
			3-15
			4-20
			5-25
			6-25
			7-24,98
Total	100,0	200,00	149,98

[0055] O adipato de bis-dietileno glicol e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco e aquecidos até 200 °C com agitação. O PET foi, então, adicionado em estágios. Após cada adição, a temperatura foi trazida

para 250 °C com agitação e deixada se tornar completamente homogênea e límpida antes da próxima adição gradual. O polímero final foi mantido em 250 °C por um período adicional de 30 minutos antes de resfriar. O tempo total para esta reação foi de 2 horas e 10 minutos. As propriedades do polímero foram aperfeiçoadas a cada adição de PET. Embora ainda um pouco pegajoso, o polímero exibiu uma cristalinidade reduzida em temperatura ambiente. Não havia mais espaço suficiente no frasco para outras adições de PET, porém, ficou evidente que poderiam se obter polímeros de pesos moleculares maiores com níveis crescentes de PET.

Exemplo 2:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Adipato de bis-dietileno glicol	15,00	30,00	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	84,99	169,98	1-15
			2-15
			3-20
			4-20
			5-25
			6-25
			7-30
			8-19,98
Total	100,0	200,00	169,98

[0056] O adipato de bis-dietileno glicol e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco e aquecidos até 200 °C com agitação. O PET foi, então, adicionado em estágios. Após cada adição, a temperatura foi trazida para 250 °C com agitação e deixada se tornar completamente homogênea e límpida antes da próxima adição gradual. O polímero mantido em 250 °C por um período de 30 minutos após todas as adições. O tempo total para esta reação foi de 2 horas e 30 minutos. O polímero produzido apresentou propriedades de resistência muito superiores em relação ao Exemplo 1. O PET tendo um peso molecular maior acumula novos polímeros de peso molecular com níveis crescentes. Esta resina aparenta ser um candidato adequado para um adesivo termofusível.

Exemplo 3:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Isoftalato de bis-dietileno glicol	25,20	50,40	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	74,79	149,58	1-15
			2-20
			3-20
			4-25
			5-25
			6-30
			7-14,58
Total	100,0	200,00	149,58

[0057] O isoftalato de bis-dietileno glicol e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco e aquecidos até 200 °C com agitação. O PET foi, então, adicionado em estágios. Após cada adição, a temperatura foi trazida para 250 °C com agitação e deixada se tornar completamente homogênea e límpida antes da próxima adição gradual. O polímero foi mantido durante um período adicional de 30 minutos a 250 °C após a última adição de PET. O tempo total para esta reação foi de 2 horas e 40 minutos. O polímero produzido apresentou uma aparência de um polímero de PET mais não-cristalino, com uma aparência límpida mesmo após um resfriamento lento. Neste nível de monômero linear, as propriedades de resistência eram muito mais similares a uma resina termofusível do que ao PET. A porção isoftálica (um descristalizador conhecido para PET) foi reagida por completo e acredita-se que auxilie na descristalização das cadeias de PET altamente cristalinas.

Exemplo 4:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Isoftalato de bis-dietileno glicol	18,42	36,84	
Glicerina Etoxilada	11,46	22,92	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	70,11	140,22	1-15
			2-15
			3-20
			3-20
			4-25

			5-25
			6-20,22
Total	100,0	200,00	140,22

[0058] O isoftalato de bis-dietileno glicol, a glicerina etoxilada e o Tyzor TPT foram adicionados ao recipiente de reação e aquecidos até 200 °C. Utilizou-se glicerina etoxilada porque a glicerina por si só não produz resultados satisfatórios utilizando-se condições similares, embora a glicerina por si só possa ser satisfatória sob outras condições operacionais. Adicionou-se PET em estágios com cada estágio elevando a temperatura até 250 °C. Depois que todo o PET foi adicionado, o polímero foi mantido a 250 °C durante um período adicional de 30 minutos para garantir um equilíbrio e a homogeneidade do polímero. Esta reação ocorreu sem problemas. O polímero apresentou uma viscosidade inicial após o término de 4 poise a 175 °C. Acredita-se que o polímero produzido seja adequado para um polímero de revestimento, porque a resistência era muito baixa, porém, o polímero resultante apresentou propriedades adequadas para outras aplicações poliméricas.

Exemplo 5:

[0059] Exerceu-se um vácuo de 20 In. Hg sobre o polímero do Exemplo 4 durante 12 minutos a 250 °C. A viscosidade se tornou igual a 9 poise a 175 °C. A viscosidade deste polímero era igual a 9 poises a 175 °C. A resistência era boa e melhor que a resistência do Exemplo 4, porém, o polímero não apresentou uma resiliência adequada para uso como um polímero de revestimento. O polímero resultante seria adequado para outras aplicações poliméricas.

Exemplo 6:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
--------------	------------	----------------------	-------------------------

Isoftalato de bis-dietileno glicol	11,42	36,84	
Glicerina-25	11,46	22,92	
Trimetilol propano	7,00	14,00	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	70,11	140,22	1-15
			2-15
			3-20
			4-20
			5-25
			6-25
			7-20,22
Total	100,0	200,00	140,22

[0060] O isoftalato de bis-dietileno glicol, a glicerina-25, o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida. Após elevar a temperatura na última adição até 250 °C, a mesma foi mantida durante 10 minutos e, então, completou-se um vácuo de 20 minutos a 250 °C antes do resfriamento.

[0061] Esta reação foi muito mais rápida do que as anteriores. O trimetilol propano aparentou se transesterificar facilmente com o

PET, e aparentou se comportar como um solvente melhor nos estágios iniciais. Após o término de todas as adições, a viscosidade inicial era igual a 3 poise a 175 °C e após um vácuo de 20 minutos a 250 °C era igual a 7 poise a 175 °C. Este material apresentou ser menos cristalino, indicando que o peso molecular ou a densidade de reticulação ajudam a evitar a cristalização.

Exemplo 7:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Cicloexano dimetanol	12,50	27,50	
Glicerina etoxilada	12,50	27,50	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	74,99	164,98	1-15
			2-15
			3-20
			4-20
			5-25
			6-30
			7-39,98
Total	100,0	220,00	164,98

[0062] O cicloexano dimetanol, a glicerina etoxilada e o Tyzor TPT foram adicionados ao recipiente de reação e aquecidos até 200 °C. Adicionou-se PET em estágios, sendo que cada estágio foi elevado até 250 °C e deixado se tornar homogêneo e límpido antes do próximo estágio. Após a adição de todo o PET, o polímero foi mantido a 250 °C durante um período adicional de 1 hora com a finalidade de garantir um equilíbrio e a

homogeneidade do polímero.

[0063] Esta reação ocorreu sem problemas. O polímero apresentou uma viscosidade inicial igual a 3 poise a 175 °C. Adicionou-se cicloexano dimetanol, um descristalizador conhecido para o PET, com a finalidade de reduzir a cristalinidade. Surpreendentemente, a adição não aparentou reduzir a temperatura de cristalização, e não aparentou reduzir os isoftalatos e a densidade de reticulação, quando comparado ao polímero produzido de acordo com o Exemplo 4. Este material foi fácil de triturar em um pó e novamente fundido com temperatura. Uma vantagem possível com o material mais cristalino seria produzir um revestimento fusível ou polímeros ou composições termoformadoras que poderiam ser usados por si sós ou em combinação com outros ingredientes reativos e protetores, com a finalidade de proporcionar uma composição de revestimento ou termoformadora que apresentasse temperaturas de transição vítrea menores, porém, ainda fosse um pó em temperaturas ambientes. Esta fórmula seria útil como um composto destinado para revestimentos fusíveis ou aplicações de termoformação.

Exemplo 8:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Polipropileno glicol	18,75	41,25	
Trimetilol propano	6,24	13,73	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	75,00	165,00	1-15
			2-15
			3-20
			4-25

			5-25
Total	100,0	220,00	100,00

[0064] O polipropileno glicol (peso molecular 1000), o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. Após a adição de apenas 100 gramas de PET, a viscosidade do polímero aparentou estar crescendo rapidamente.

[0065] Esta reação é diferente pelo fato de nunca se obter uma fase límpida após as adições de PET. O polipropileno glicol pode ter apresentado determinados problemas de solubilidade, o que pode ter apresentado um efeito na reatividade do grupo hidroxila secundário. A reação resultou na síntese de um polímero gelificado suspenso no polipropileno glicol. Uma vez que o material foi removido do frasco, o polímero gelificado foi separado do polipropileno glicol. Este polímero, composto por trimetilol propano e PET, era forte, resiliente, semelhante à borracha e não-cristalino. A viscosidade era maior que 100 Poise a 200 °C. A densidade de reticulação era tão alta que o peso molecular estava se aproximando, de maneira essencial e rápida, ao infinito, e a presença do polipropileno glicol como uma fase separada foi benéfica.

[0066] Os adesivos termofusíveis consistem em polímeros que apresentem, em geral, uma boa adesão a uma variedade de substratos. Os mesmos apresentam um ponto de fusão relativamente baixo e ajustados rapidamente como polímeros resilientes, porém, fortes.

Exemplo 9:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
--------------	------------	----------------------	-------------------------

Glicerina etoxilada	18,75	41,25	
Trimetilol propano	6,24	13,73	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	75,00	165,00	1-15
			2-15
			3-25
			4-25
			5-25
			6-25
			7-15
Total	100,0	220,00	165,00

[0067] A glicerina etoxilada, o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. A massa de reação foi mantida a 250 °C durante um período adicional de 30 minutos depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da última adição. Adicionou-se todo o PET sem dificuldades.

[0068] Esta reação foi muito melhor do que a reação que utiliza polipropileno glicol ou glicerina no que diz respeito ao óxido extra de etileno na glicerina não apenas nas hidroxilas primárias acessíveis facilmente produzidas, mas também aparentaram mais solvente para o PET. As fases límpidas em cada adição foram facilmente alcançadas. A viscosidade depois

que o PET final foi adicionado era igual a 6 Poises a 175 °C, porém, se tornou 10 Poise após um período de 30 minutos. Este material apresentou propriedades aperfeiçoadas de resiliência, tenacidade, adesão a uma variedade de substratos, e um ponto de fusão relativamente baixo. O polímero resultante proporcionaria um bom adesivo termofusível ou em outras aplicações adesivas.

Exemplo 10:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Glicerina etoxilada	16,84	41,25	
Trimetilol propano	5,60	13,73	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	77,55	190,00	1-25
			2-25
			3-25
			4-25
			5-25
			6-25
			7-15
			8-25
Total	100,0	245,00	190,00

[0069] A glicerina etoxilada, o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e

após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. A massa de reação foi mantida a 250 °C durante um período adicional de 30 minutos depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da última adição. Adicionou-se todo o PET sem dificuldades.

[0070] Esta reação é similar ao Exemplo 8 apenas no fato de que se utilizou uma porcentagem maior de PET. Todas as condições foram iguais e após a última adição atingiu 250 °C, e massa de reação límpida foi mantida durante um período adicional de 30 minutos. O polímero apresentou uma viscosidade de 13 a 175 °C e propriedades ainda mais fortes ao Exemplo 8. O polímero apresentou uma tendência a se cristalizar se for resfriado muito lentamente.

Exemplo 11:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Polietileno glicol, peso molecular 400	70,00	154,00	
Tyzor TPT	0,05	0,11	
PET sob a forma de péletes cristalizados	29,95	65,89	1-30
			2-35,89
Total	100,0	220,00	65,89

[0071] O polietileno glicol com um peso molecular de 400 e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de

PET e após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. A massa de reação foi mantida a 250 °C durante um período adicional de 30 minutos depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da última adição.

[0072] Esta reação foi executada principalmente em observar se PET suficiente foi rompido de modo a proporcionar uma solubilidade em água. Com esse material contendo mais óxido de etileno, a dispersibilidade em água deve ser alcançada se a reação estiver completa. O material se dispersou facilmente em e permaneceu límpido por mais de uma hora. Visto que o valor de hidroxila seria maior neste polímero e permaneceu em um estado líquido, o mesmo seria um excelente poliol para outras reações.

Exemplo 12:

[0073] O produto de reação do Exemplo 10 foi adicionalmente processado. A viscosidade inicial foi baixa, 1 Poise a 175 °C, logo, um vácuo foi ajustado e o produto foi mantido durante uma 1 hora completa a 250 °C e com um vácuo de 20 mm Hg. Colheram-se amostras a cada 20 minutos. A viscosidade inicial se tornou 3 Poise a 175 °C após 20 minutos de vácuo, 8 Poises após outros 20 minutos, e 17 Poises após os últimos 20 minutos. A remoção do etileno glicol à medida que foi formado criou grandes pesos moleculares, e é concebível que o vácuo continue a ser aplicado até que o peso molecular seja bastante grande.

Exemplo 13:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
PEG 400	36,35	72,70	
20+Álcool	9,06	18,12	
Tyzor TPT	0,01	0,02	

PET sob a forma de péletes cristalizados	54,58	109,16	1-40
			2-40
			3-29,16
Total	100,0	200,00	109,16

[0074] O PEG 400, o 20+Álcool (um álcool de cadeia linear com 20 átomos de carbono), e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea, porém, ligeiramente menos límpida a partir da adição anterior. A massa de reação foi mantida a 250 °C durante um período adicional de 30 minutos depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da última adição. O PET aparentou se dissolver e reagir sem dificuldades.

[0075] Adicionou-se o 20+Álcool com a finalidade de avaliar se alguma terminação de cadeia com um grupo alifático de cadeia longa produz um polímero menos pegajoso em temperatura ambiente. Isto aparentemente funcionou muito bem mediante a permanência de parte do 20+Álcool não-reagido menos massivo movido à superfície. Embora uma parte tenha reagido, aparentemente, nem todo o 20+ álcool reagiu. Esta migração à superfície pode ser útil em algumas aplicações e não desejável em outras. O polímero aparentou exibir uma excelente adesão quando despejado quente em um substrato, e, conseqüentemente, o tornaria um bom candidato a adesivo termofusível.

Exemplo 14:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
PEG 400	25,00	50,00	
Álcool Estearílico Etoxilado	5,00	10,00	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	69,99	139,98	1-20
			2-20
			3-25
			4-25
			5-30
			6-19,96
Total	100,0	200,00	139,96

[0076] O PEG 400, o álcool estearílico etoxilado e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. A massa de reação foi mantida a 250 °C durante um período adicional de 30 minutos depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da última adição. O PET aparentou se dissolver e reagir sem dificuldades.

[0077] Adicionou-se álcool estearílico etoxilado com a finalidade de avaliar se alguma terminação com um grupo alifático de cadeia longa produz o polímero menos pegajoso em temperatura ambiente. Um álcool etoxilado C-18 foi selecionado para determinar se o grupo etoxilado adicionaria

reatividade e solubilidade à reação em relação ao álcool não-modificado do Exemplo 12. Os resultados de uma fusão límpida e nenhuma fluorescência aparente do material não-reagido à superfície confirmaram que o álcool estearílico etoxilado adicionou reatividade e solubilidade à reação. O polímero aparentou uma adesão aperfeiçoada quando despejado quente em um substrato, porém, se cristalizou muito rapidamente e pode não ser forte o suficiente para algumas aplicações de revestimento. A viscosidade foi igual a 2 Poise a 175 °C.

Exemplo 15:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
PEG 400	20,00	40,00	
Álcool Estearílico Etoxilado	5,00	10,00	
Trimetilol propano	5,00	10,00	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	69,99	139,98	1-20
			2-20
			3-25
			4-25
			5-30
			6-19,96
Total	100,0	200,00	139,96

[0078] O PEG 400, o álcool estearílico etoxilado, o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a

temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. A massa de reação foi mantida a 250 °C durante um período adicional de 30 minutos depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da última adição. O PET aparentou se dissolver e reagir sem dificuldades.

[0079] A adição de trimetilol propano ao polímero do Exemplo 13 aperfeiçoou a resistência e resiliência do polímero. O polímero aparentou exibir uma excelente adesão quando despejado quente em um substrato e se aproximou a uma boa resistência de película. Mediante o ajuste ocorreu uma determinada cristalização. A viscosidade foi igual a 5 Poise a 175°C.

Exemplo 16:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Glicerina etoxilada	21,25	46,75	
Álcool Estearílico Etoxilado	2,30	5,06	
Trimetilol propano	7,17	15,77	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	69,27	152,40	1-20
			2-20
			3-25
			4-25

			5-30
			6-32,4
Total	100,0	220,00	152,40

[0080] A glicerina etoxilada, o álcool estearílico etoxilado, o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. A massa de reação foi mantida a 250 °C durante um período adicional de 30 minutos depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da última adição. Aplicou-se um vácuo durante 10 minutos. O PET aparentou se dissolver e reagir sem dificuldades.

[0081] Adicionou-se a glicerina com a finalidade de proporcionar sítios ramificados adicionais para características de resistência através do aumento da densidade de reticulação, quando comparado ao polímero preparado de acordo com o Exemplo 14. Os resultados apresentaram que esta adição proporcionou um ligeiro aumento na viscosidade para 5 Poise a 175 °C. Acredita-se que o aumento de viscosidade seja atribuído a um aumento no peso molecular. O polímero era resistente e resiliente e ligeiramente menos cristalino do que o polímero preparado de acordo com o Exemplo 14. Aplicou-se um vácuo de 20 minutos em Hg a 250 °C e a viscosidade era igual a 12 Poise a 175 °C. Os compostos foram constituídos utilizando-se este polímero que provou ser adequado para aplicações de revestimento termofusível.

Exemplo 17:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
--------------	------------	----------------------	-------------------------

Polietileno glicol, peso molecular 400	70,00	154,00	
PET sob a forma de péletes cristalizados	30,00	66,00	1-30
			2-36
Total	100,0	220,00	66,00

[0082] Repetiu-se a reação do Exemplo 11 sem utilizar Tyzor TPT para catalisação. Adicionou-se o polietileno glicol com um peso molecular de 400 ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e após cada adição subsequente, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. A massa de reação foi mantida a 270 °C durante um período adicional de 30 minutos depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da última adição.

[0083] Conduziu-se o exemplo com a finalidade de avaliar se o PET se transesterificaria sem um catalisador. O PET aparentou ser lentamente adicionado e, conseqüentemente, a temperatura foi elevada até 20 °C, o que aparentou, de alguma forma, compensar a ausência de um catalisador. A transesterificação ocorrerá com algumas formas de PET mesmo sem um catalisador adicional.

[0084] Composições de Colagem – os polímeros formadores de películas que podem ser dispersos ou dissolvidos em água são amplamente usados para colagem de fibras têxteis e produtos de papel. Em muitos casos, esses polímeros precisam reter sua solubilidade, porque os mesmos serão posteriormente removidos.

Exemplo 18:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Sulfo-isoftalato de bis-dietileno glicol, sal sódico	11,50	23,00	
Glicerina etoxilada	9,00	18,00	
Trimetilol propano	4,50	9,00	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	74,99	149,98	1-10
			2-15
			3-20
			4-20
			5-25
			6-25
			7-25
			8-9,98
Total	100,0	200,00	149,98

[0085] O sulfo-isoftalato de bis-dietileno glicol (sal sódico), a glicerina etoxilada, o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao recipiente de reação e aquecidos até 200 °C. O PET foi adicionado em estágios com cada estágio sendo elevado até 250 °C antes do próximo estágio. Depois que todo o PET foi adicionado, o polímero foi mantido a 250 °C durante um período adicional de 1 hora, com a finalidade de garantir um equilíbrio e a homogeneidade do polímero.

[0086] Esta reação ocorreu sem problemas. O polímero apresentou uma viscosidade inicial igual a 3 poise a 175 °C. Aplicou-se um vácuo de 20 em Hg durante 10 minutos e a viscosidade do polímero se tornou igual a 12 Poise a 175 °C. Esta resina se dispersou facilmente em água quente. Adicionou-se sufo-isoftalato de bis-dietileno glicol, sal sódico, com a finalidade de proporcionar um grupo solúvel em água ao polímero. Este polímero constituiria um candidato adequado para composições de colagem, resinas de jato de tinta, e quaisquer composições formadoras de películas que exija dispersibilidade em água.

[0087] Fibras ou Películas com alto peso molecular – Na produção de fibras ou películas, a viscosidade, resiliência, ou outras propriedades da resina fundida devem ser altas o suficiente para permitir um processamento adicional junto ao material fundido. Com muitas películas, incorpora-se um determinado grau de densidade de reticulação no polímero para que isto seja obtido. De vez em quando, torna-se necessário se aproximar ao ponto de gelificação do polímero com a finalidade de se obter essas propriedades operacionais. De acordo com o processo das modalidades preferenciais, os versados na técnica podem se aproximar ao ponto de gelificação selecionando-se uma densidade de reticulação apropriada na mistura monomérica de modificação, obtendo-se, assim, propriedades desconhecidas com maior precisão. De fato, em muitos casos, a gelificação consiste em uma propriedade desejável que serve para alcançar altas resistências e propriedades coesivas. De acordo com esse processo, e com a escolha apropriada de alcoóis ou ésteres multifuncionais de partida, pode-se abordar uma gelificação com grandes quantidades do polímero de condensação comercialmente disponível.

Exemplo 19:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de

			PET
PEG 400	5,52	11,04	
Álcool Estearílico Etoxilado	0,60	1,20	
Trimetilol propano	1,86	3,72	
Tyzor TPT	0,01	0,02	
PET sob a forma de péletes cristalizados	92,01	184,02	1-5
			2-6
			3-8
			4-10
			5-15
			6-20
			7-20
			8-25
			9-25
			10-25
			11-25,02
Total	100,00	200,00	184,02

[0088] O PEG 400, o álcool estearílico etoxilado, o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição gradual de PET e após cada adição até a adição 7, a temperatura foi rapidamente elevada até 250 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. Antes da adição 8, a temperatura da massa de reação foi elevada até

270 °C com a finalidade de compensar o aumento na viscosidade. Após a adição 8, a reação retornou para 270 °C. Após a adição 9, a massa de reação foi elevada até 290 °C e novamente de volta para 290 °C após as adições 10 e 11. A massa de reação foi mantida a 250 °C durante um período adicional de 1 hora depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da última adição.

[0089] Essa pequena quantidade de mistura monomérica de modificação foi difícil de agitar com nenhuma quantidade de PET. Inicialmente, seria preferencial uma caldeira projetada para agitar pequenas quantidades. Portanto, o reator utilizado neste exemplo requer pequenas adições iniciais e atenção. Não se adicionou mais PET por causa do óbvio aumento na viscosidade que ocorreu com a última adição de PET. O polímero final apresentou uma viscosidade de fusão maior que 100 Poise a 200 °C, porém, ainda móvel em altas temperaturas. Um indivíduo remove facilmente uma fibra da massa fundida e continua a remover indefinidamente. Este foi uma boa película e um polímero formador de fibras.

[0090] Polióis – O processo descrito no presente documento também pode ser usado para fabricar uma variedade de polióis. Um poliálcool consiste, em geral, a um material com baixo peso molecular que contém grupos hidroxila terminais que podem participar de outras reações que servem para formar materiais com alto peso molecular. Um uso comum para esses polióis consiste na fabricação de poliuretano. O poliuretano é um polímero rígido, semi-rígido ou flexível que pode ser usado em uma série de materiais, tais como adesivos, espumas isolantes, itens estruturais de espuma, tal como palmilhas para sapatos, itens estruturais semelhantes à borracha, e itens estruturais rígidos.

Exemplo 20:

Ingredientes	Percentual	Quantidade misturada
--------------	------------	-------------------------

Poliol do Exemplo 17	48,79	20,03
Polifenil Isocianato de Polimetileno	49,65	20,38
Água	1,51	0,62
Dibutil-laurato de estanho	0,05	0,02
Total	100,00	41,05

[0091] O polioli do Exemplo 17 foi adicionalmente reagido de acordo com a fórmula anterior com a finalidade de produzir uma espuma de poliuretano. Todos os ingredientes foram misturados em um recipiente. Adicionou-se, por último, o polifenil isocianato de polimetileno de modo a garantir uma boa mistura. Após poucos minutos, iniciou-se a reação e se produziu um volume de espuma. Uma vez resfriada, a espuma fica rígida, tenaz, e adequada para algumas aplicações de espuma estrutural.

Exemplo 21:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Misturada
Poliol do Exemplo 4	79,88	16,83
Polifenil Isocianato de Polimetileno	20,07	4,23
Di-butil laurato de estanho	0,05	0,01
Total	100,00	21,07

[0092] O polioli do Exemplo 4 foi adicionalmente reagido de acordo com a fórmula anterior com a finalidade de produzir um poliuretano. Todos os ingredientes foram misturados em um béquer após aquecer o polímero até 130 °C. O polifenil isocianato de polimetileno foi adicionado por último de modo a garantir uma boa mistura e misturado o mais rápido possível.

[0093] A reação ocorreu bastante rápido e se conduziu uma agitação vigorosa com a finalidade de obter os componentes antes do início da reação. Produziu-se calor significativo. Uma vez resfriado, o polímero estava extremamente rígido e seria adequado para algumas aplicações de moldagem. Isto é sobre o polímero com peso molecular máximo que poderia ser misturado a mão. Seria fácil produzir um artigo com ainda menos polifenil isocianato de polimetileno e um polímero com peso molecular maior se a mistura fosse realizada em uma extrusora.

[0094] Composições ou revestimentos em pó formadores de películas, terminados em ácido e dispersíveis em água:

Exemplo 22:

[0095] O polímero do Exemplo 14 foi adicionalmente processado derretendo-se e o despejando no frasco de reação. Deu-se continuidade ao aquecimento até que o polímero estivesse em 180 °C. Adicionaram-se 10% adicionais de anidrido trimelítico à massa de 176,9 g com a finalidade de se obter um peso final de 196,6 gramas. A massa de reação foi trazida de volta a 180 °C e mantida durante 1 hora.

[0096] O polímero produzido a partir deste processamento adicional apresentou um peso molecular maior e uma viscosidade final de 15 Poise a 175 °C. Apresentou uma Tg relativamente alta e fácil de triturar em um pó que poderia ser refundido com calor. O pó também se dispersou em água quente a 70 °C contendo 1 % de hidróxido de amônio com a finalidade de realizar uma dispersão adequada de 20% como uma composição de revestimento dispersível em água. Este polímero seria um candidato adequado para composições de colagem, resinas de jato de tinta, e quaisquer composições formadoras de películas que exijam uma dispersibilidade em água. Devido a sua temperatura de transição vítrea relativamente alta o mesmo também seria um bom candidato para um revestimento de pó terminado em ácido.

[0097] Composições de Películas de Naftalato de

Polietileno (PEN) - PEN consiste em um polímero relativamente novo. Antes da construção de uma usina de fabricação pela Amoco especificamente para a fabricação de NDC, ou dimetil-2,6- naftaleno dicarboxilato o intermediário para PEN, os custos de PEN foram proibitivos para todas as aplicações a não ser aplicações que exigem maiores demandas. No em dia, no entanto, muito itens comerciais utilizam o PEN.

[0098] Existem vantagens em se utilizar PEN ao invés de PET para embalagens de determinados artigos. Por exemplo, não se acredita que as propriedades de barreira de PET sejam adequadas para determinadas aplicações onde as propriedades de barreira forem desejadas. O PET tem sido utilizado para engarrafar cerveja, porém, devido à alta permanência de oxigênio, às vezes, faz com que o sabor se deteriore rapidamente. Existem vários produtos onde o PET é laminado com uma película de barreira de oxigênio com a finalidade de tentar compensar este fato. O PEN apresenta as propriedades de barreira necessárias. Isto e o fato de que a mesma pode resistir a temperaturas maiores da que são utilizadas para pasteurizar alguns líquidos, espera-se que o uso de PEN aumente ao longo da próxima década.

[0099] O processo das modalidades descritas no presente documento pode fazer uso do PEN como o polímero de condensação comercialmente disponível. Geralmente, as temperaturas necessárias para utilização deste processo com PEN são maiores que as temperaturas do PET, e, tipicamente, estão na ordem de 250 a 280 °C.

Exemplo 23:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
PEG 400	20,00	40,00	
Trimetilol propano	5,00	10,00	
Tyzor TPT	0,01	0,02	

PET sob a forma de péletes cristalizados	74,99	149,98	1-10
			2-10
			3-20
			4-20
			5-25
			6-25
			7-30
			8-9,98
Total	100,00	200,00	149,98

[00100] O PEG 400, o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao frasco de reação e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, até 200 °C. Após a primeira adição em estágios de PEN a temperatura foi elevada para 260 °C e produziu determinada quantidade de espuma devido à fervura da mistura monomérica. Esta mistura afundou e com cada adição subsequente à adição 8 a temperatura foi rapidamente elevada até 265 °C com o reostato ajustado em 80% depois que se obteve uma massa de reação homogênea e límpida a partir da adição anterior. Após a adição 8 a reação retornou para 280 °C e mantida durante 1 hora. Este material aparentou um comportamento similar ao PET, porém, requer temperaturas mais altas para que a transesterificação ocorra rapidamente. O polímero final era flexível e um bom material formador de películas.

[00101] Nos exemplos a seguir, o processo descrito no presente documento foi realizado em um reator menor adequado para fabricar material suficiente para compor e executado sobre carpete.

Exemplo 24:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Glicerina etoxilada	16,86	11,92 kg (26,30 libras)	
Trimetilol propano	5,58	3,94 kg (8,70 libras)	
Tyzor TPT	0,01	7,0 gramas	
PET sob a forma de péletes cristalizados	77,55	54,88 kg (121,00 libras)	0,45-2,72 kg (1-6 lbs)
			0,9-3,6 kg (2-8 lbs)
			1,36-4,08 kg (3-9 lbs)
			1,81-4,53 kg (4-10 lbs)
			2,26-5,44 kg (5-12 lbs)
			2,72-6,8 kg (6-15 lbs)
			3,17-8,16 kg (7-18 lbs)
			3,62-9,52 kg (8-21 lbs)
			4,08-9,97 kg (9-22 lbs)
Total	100,00	70,76 kg	54,88 kg

		(156 libras)	(121,00 libras)
--	--	--------------	-----------------

[00102] A glicerina etoxilada, o trimetilol propano e o Tyzor TPT foram adicionados ao reator e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, para 221 °C (430°F). Após a primeira adição em estágios de PET, a temperatura foi elevada para 232 °C (450°F), após a 2ª e 3ª adições elevada para 237 °C (460°F), após a 4ª e 5ª adições elevada para °C (470°F), após a 6ª adição elevada para 243 °C (475°F), após a 7ª e 8ª adições elevada para 248 °C (480°F), e após a 9ª adição foi elevada para 254 °C (490°) a 260 °C (500°F) durante 1 hora. Adicionou-se todo o PET sem dificuldades.

[00103] A reação foi bastante similar às reações realizadas em laboratório. O polímero termofusível produzido foi adicionalmente composto em um material de base destinado à base de carpetes. O material foi executado e as amostras de carpete foram testadas e descobriu-se que são adequadas para aplicações comerciais.

Exemplo 25:

Ingredientes	Percentual	Quantidade Carregada	Adições Graduais de PET
Glicerina etoxilada	18,00	11,24 kg (24,8 libras)	
Trimetilol propano	4,87	3,0 kg (6,7 libras)	
Álcool Estearílico Etoxilado	3,49	2,17 kg (4,8 libras)	
Tyzor TPT	0,01	7,0 gramas	
PET sob a forma de péletes cristalizados	73,63	46 kg (101,4 libras)	1-6
			0,9-3,6 kg

			(2-8 lbs)
			1,36-4,08 kg (3-9 lbs)
			1,81-4,53 kg (4-10 lbs)
			2,26-5,44 kg (5-12 lbs)
			2,72-6,8 kg (6-15 lbs)
			3,17-8,34 kg (7-18,4 lbs)
			3,62-10,43 kg (8-23 lbs)
Total	100,00	62,45 kg (137,7 libras)	46 kg (101,4 libras)

[00104] A glicerina etoxilada, o trimetilol propano, o álcool estearílico etoxilado e o Tyzor TPT foram adicionados ao reator e a temperatura foi elevada, o mais rápido possível, para 221 °C (430°F). Após a primeira adição em estágios de PET, a temperatura foi elevada para 232 °C (450°F), após a 2ª e 3ª adições elevada para 237 °C (460°F), após a 4ª e 5ª adições elevada para °C (470°F), após a 6ª adição elevada para 243 °C (475°F), após a 7ª e 8ª adições elevada para 248 °C (480F), e pós a 9ª adição foi elevada para 254 °C (490°) a 260 °C (500°F) durante 1 hora. Adicionou-se todo o PET sem dificuldades e se produziu uma fusão límpida e homogênea.

[00105] O polímero termofusível fabricado a partir deste exemplo foi adicionalmente processado em um composto e aplicado à base do carpete. O produto final é ideal para um material de base de carpete com boas

propriedades de união de tufos, flexibilidade, Velcro, etc. O polímero fabricado anteriormente foi enviado a um laboratório para que fosse executada uma GPC (cromatografia de permeação em gel) para pesos moleculares. Determinou-se que o peso molecular era igual a 12.579 com uma polidispersão de 4,64.

[00106] Descreveram-se as modalidades com referência às modalidades e ao que é particularmente preferencial. Os indivíduos versados na técnica avaliarão que várias modificações podem ser feitas às modalidades sem que se divirja significativamente do espírito e escopo das mesmas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricação de um polímero, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

fornecer um poliéster de condensação compreendendo uma pluralidade de monômeros constituintes e tendo um primeiro peso molecular;

fornecer uma mistura monomérica de modificação, compreendendo um monômero de modificação, sendo que referido monômero de modificação é uma molécula que compreende dois grupos reativos, uma hidroxila e um éster, é capaz de participar nas reações de transesterificação, e tem um peso molecular menor que 1.500 Daltons, e a mistura monomérica de modificação é isenta de monômeros constituintes; e

transesterificar a mistura monomérica de modificação com uma quantidade predeterminada do poliéster de condensação, para produzir um polímero final tendo um segundo peso molecular que é maior que o primeiro peso molecular, em que a etapa de transesterificar é realizada sem despolimerizar o poliéster de condensação nos seus constituintes monoméricos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o monômero de modificação compreende mais de dois grupos reativos, e a transesterificação é realizada durante um período de tempo menor que 5 horas, e uma temperatura de 200 °C a 290 °C.

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de transesterificação compreende fornecer uma pluralidade de adições em etapas do poliéster de condensação.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o poliéster de condensação é tereftalato de polietileno.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o poliéster de condensação é naftalato de polietileno.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o monômero de modificação é um etoxilado.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o polímero final é um poliol.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que compreende, ainda, reagir o poliol com um isocianato para produzir um poliuretano.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a transesterificação compreende, ainda, aplicar um vácuo.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que compreende, ainda, reagir o polímero final com um anidrido para produzir um polímero terminado em ácido.