



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

**(11) BR 112014030475-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 03/06/2013**

**(45) Data de Concessão: 22/12/2020**

**(54) Título:** MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE TEREFTALATO DE POLIBUTILENO

**(51) Int.Cl.:** C08G 63/78; C08G 63/183; C12P 7/18.

**(30) Prioridade Unionista:** 05/06/2012 JP 2012-128064.

**(73) Titular(es):** GENOMATICA, INC.; MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION.

**(72) Inventor(es):** YUSUKE IZAWA; NORIKAZU KONISHI; MASARU UTSUNOMIYA; SHINOCHIRO MATSUZONO; TAKAYUKI SUZUKI; MICHAEL JAPS; MARK BURK; WARREN CLARK.

**(86) Pedido PCT:** PCT JP2013065365 de 03/06/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/183590 de 12/12/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 05/12/2014

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE TEREFTALATO DE POLIBUTILENO. A presente invenção descreve um método para produção de tereftalato de polibutileno (PBT) com cor excelente utilizando 1,4 ? butanodiol (BG) derivado de biomassa. A invenção está relacionada a um método para produção de PBT compreendendo uma etapa de submissão do componente diol contendo a matéria-prima composta de 1,4 ? BG, apresentando um conteúdo de nitrogênio de 0,01 a 50 ppm em peso, e um componente de ácido dicarboxílico a uma reação de esterificação ou transesterificação, e a uma etapa de reação de policondensação para obtenção do PBT a partir do reagente, onde o conteúdo de gama butirolactona na matéria-prima composta de 1,4 ? BG é de 1 a 100 ppm em peso.

## “MÉTODO PARA PRODUZIR TEREFTALATO DE POLIBUTILENO”

### Campo técnico

[001]A presente invenção está relacionada a um método para produzir tereftalato de polibutileno com coloração excelente a partir de 1,4-butanodiol derivado de biomassa como matéria-prima.

### Antecedentes da invenção

[002]O tereftalato de polibutileno (abreviado como “PBT”), que é um plástico comum produzido de resinas termoplásticas de poliéster, é excelente devido a facilidade de moldagem, suas propriedades mecânicas, resistência térmica, resistência química, propriedades de retenção de aroma, e outras propriedades físicas e químicas. Logo, o PBT tem sido amplamente utilizado com um material para produção de peças por moldagem por injeção, tais como peças automotivas, elétricas e eletrônicas, e peças para um equipamento de precisão. Recentemente, como o PBT tem sido também amplamente utilizado na área de bens de consumo, por exemplo, em filmes, revestimentos, monofilamentos e fibras que utilizam suas propriedades excelentes, um PBT com uma coloração excelente tem sido exigido.

[003]O PBT pode ser geralmente obtido pela reação do ácido tereftálico ou um éster alquílico deste com 1,4-butanodiol (abreviado como “1,4-BG”). Entretanto, uma vez que o 1,4-BG é facilmente convertido em tetraidrofurano (abreviado como “THF”) durante a reação, é necessário em um método para produção de PBT com alto rendimento, que a conversão de 1,4-BG em THF seja evitada.

[004]Além disso, com a crescente demanda de uma sociedade sustentável, a substituição de materiais derivados de combustíveis fósseis na produção de PBT, assim como na produção de energia é desejada. Quando nenhum combustível fóssil é utilizado, um material derivado de biomassa obtida de plantas e semelhantes é uma das possíveis matérias-primas. Também em relação ao 1,4-BG, que é a matéria-prima do PBT, um método para produzir o PBT a partir do 1,4-BG derivado

de biomassa tem sido estudado.

[005]Entretanto, a cor do PBT obtido se deteriora quando a matéria-prima 1,4-BG derivada de biomassa é utilizada, em comparação com a cor do PBT produzido do mesmo material obtido de combustível fóssil, tal como petróleo. A maior causa da deteriorização da cor é considerada como sendo um componente contendo nitrogênio. Além disso, acredita-se que outros componentes além destes também influenciam a cor do PBT.

[006]PTL 1 descreve uma técnica de obtenção do PBT a partir de uma matéria-prima derivada de biomassa e descreve que o PBT com um conteúdo de nitrogênio de 50 ppm em peso ou menor é obtido pela fixação deste conteúdo na matéria-prima 1,4-BG derivada de biomassa na faixa de 0,01 a 50 ppm em peso. PTL1 também descreve que embora o 1-acetóxi-4-hidroxi-butano (abreviado como "1,4-HAB") contido na matéria-prima 1,4-BG retarde a reação de policondensação e cause a coloração do PBT, esta coloração pode ser reduzida utilizando, como matéria-prima, o 1,4-BG obtido com uma concentração de nitrogênio controlada.

[007]Além disso, é conhecido que a gama butirrolactona (abreviada como "GBL") é obtida como um subproduto nos métodos convencionais de produção do 1,4-BG. Por exemplo, a PTL2 descreve que a gama butirrolactona é produzida como um subproduto quando um produto hidrogenado bruto contendo 1,4-BG é obtido pela hidrogenação do ácido maléico, ácido succínico, anidrido maléico, ácido fumárico e/ou semelhante, em um método para produção de 1,4-BG de uma matéria-prima derivada de combustível fóssil.

[008]Como métodos para produção de 1,4-BG de uma matéria-prima derivada de biomassa, a PTL3 descreve um método para submeter o ácido succínico derivado de biomassa à redução química ou hidrogenação para produzir 1,4-BG, e a PTL4 descreve um método para obtenção de 1,4-BG pela fermentação direta de células bacterianas.

### Referências

#### Literatura de patentes

[009]PTL1: JP-A-2008-101143 (o termo “JP-A”, conforme utilizado na presente invenção, significa um “pedido de patente japonesa publicado não examinada

[010]PTL2: JP-A-11-240846

[011]PTL3: JP-A-2009-077719

[012]PTL4: JP-T-2010-521182 (o termo “JP-T”, conforme utilizado na presente invenção, significa uma tradução japonesa publicada de um pedido de patente PCT).

### Resumo da invenção

#### Problemas técnicos

[013]No método descrito na PTL3, a produção do subproduto GBL ocorre porque a hidrogenação é conduzida de forma similar ao método da PTL2. Além disso, no método da PTL4, GBL é provavelmente produzido como um subproduto através de uma via metabólica e semelhante.

[014]Além disso, PTL1 a PTL4 não descrevem a relação entre a gama butirolactona e o composto contendo nitrogênio contido na matéria-prima 1,4-BG.

[015]Além disso, foi descoberto que se o conteúdo do composto contendo nitrogênio na matéria-prima 1,4-BG for controlado para evitar a coloração do PBT, que é causada pelo retardo na polimerização, devido a presença do 1,4-HAB no 1,4-BG, esta coloração não pode ser sempre evitada, mas o atraso da polimerização pode.

[016]A invenção foi produzida em face destes problemas e seu objetivo é oferecer um método para produzir PBT com uma cor excelente a partir do 1,4-BG derivado de biomassa como matéria-prima.

### Solução para os problemas

[017]Para resolver os problemas descritos acima, os inventores realizaram muitas pesquisas. Como resultado, os inventores descobriram que um composto é produzido pela reação da gama butirolactona contida na matéria-prima 1,4-BG com um composto contendo nitrogênio durante a produção do PBT, e este composto causa a coloração do PBT. Além disso, os inventores descobriram que o PBT com uma cor excelente pode ser obtido pela fixação do conteúdo de gama butirolactona no 1,4-BG em uma quantidade específica quando o composto contém nitrogênio. Logo, a invenção foi finalizada.

[018]Logo, o fundamento da invenção consiste nos itens [1] a [6] abaixo.

[019][1] Método para produzir tereftalato de polibutileno compreendendo uma etapa (a) de submissão de um componente diol contendo uma matéria-prima derivada de biomassa, 1,4 – butanodiol, com um conteúdo de nitrogênio de 0,01 a 50 ppm em massa e um componente de ácido dicarboxílico contendo ácido tereftálico ou um alquil tereftalato à reação de esterificação ou de transesterificação, e a uma etapa de reação de policondensação; (b) submissão do reagente obtido na etapa (a) a uma reação de policondensação obtendo tereftalato de polibutileno, onde o conteúdo de gama butirolactona na matéria-prima composta de 1,4–butanodiol, é de 1 a 100 ppm em massa.

[020][2] Método para produzir tereftalato de polibutileno descrito acima [1] que também compreende uma etapa de obtenção da matéria-prima composta de 1,4-butanodiol pela purificação do 1,4-butanodiol bruto derivado de biomassa, onde a etapa é realizada antes da etapa (a).

[021][3] Método para produzir tereftalato de polibutileno descrito acima [2], onde o conteúdo de gama butirolactona no 1,4-butanodiol bruto é de 101 ppm em massa a 2% em massa.

[022][4] Método para produzir tereftalato de polibutileno descrito nos itens [1] a [3] acima, onde o conteúdo de 1–acetóxi–4–hidroxibutano na matéria-prima

composta de 1,4–butanodiol, é de 1 a 99 ppm em massa.

[023][5] Método para produzir tereftalato de polibutileno descrito em qualquer um dos itens [1] a [4] acima que também compreende uma etapa de produção direta da matéria-prima composta de 1,4–butanodiol, ou de no mínimo uma fonte de carbono selecionada do grupo que consiste em glicose, frutose, xilose e sacarose por um método de fermentação.

[024][6] Método de produzir tereftalato de polibutileno descrito em qualquer um dos itens [1] a [5] acima que também compreende a etapa de produção da matéria-prima composta de 1,4–butanodiol a partir de um material de biomassa utilizando o seguinte biocatalisador de microrganismos não naturais:

[025]biocatalisador de microrganismo não natural: contém um microrganismo com no mínimo um fragmento do ácido nucléico extrínseco que codifica ácido 4-hidroxicetobutanóico desidrogenase, succinil–CoA sintetase, succinato semialdeído desidrogenase dependente de CoA ou  $\alpha$ -cetoglutarato descarboxilase, e apresentando via de biossíntese do ácido 4-hidroxicetobutanóico onde o microrganismo contém o fragmento do ácido nucléico extrínseco em uma quantidade suficiente para secretar um monômero do ácido 4-hidroxicetobutanóico.

#### Efeitos vantajosos da invenção

[026]De acordo com a invenção, o PBT com cor excelente pode ser eficazmente produzido a partir do 1,4-BG derivado de biomassa como matéria-prima.

#### Breve descrição das figuras

[027]A figura 1 apresenta a correlação entre as cores do PBT obtido pelo método de produção da invenção (biométodo contendo nitrogênio) e métodos convencionais para produção do PBT (de derivados de petróleo) e os conteúdos de gama butirolactona (GBL) na matéria-prima composta de 1,4-BG.

#### Descrição das modalidades

[028]A presente invenção é descrita detalhadamente, mas as exigências

descritas a seguir são representativas e não limitantes das modalidades da presente invenção.

[029]Uma faixa numérica descrita utilizando o termo “valor numérico” na presente invenção significa uma faixa que inclui os valores numéricos antes e após, como um limite inferior e um superior, respectivamente. Além disso, um limite inferior ou um superior na presente invenção significa uma faixa que inclui um valor numérico do limite inferior ou do limite superior.

[030]Na descrição da presente invenção, a expressão “% em peso”, “ppm em peso”, “partes em peso” e “proporção em peso” apresentam o mesmo significado que “% em massa”, “ppm em massa”, “partes em massa” e “proporção em massa”. O termo “ppm” indica “ppm em peso”.

#### Matérias-primas para produção de PBT

[031]Na invenção, PBT é obtido por: submissão de um componente de ácido dicarboxílico contendo ácido tereftálico ou um alquil tereftalato e um componente diol contendo a matéria-prima composta de 1,4-butanodiol derivado de biomassa a uma reação de esterificação ou transesterificação; e então submetendo o reagente à reação de policondensação. Neste aspecto, um grupo alquila apresentando 1 a 3 átomos de carbono é de preferência como o grupo alquila do alquil tereftalato.

[032]O conteúdo do ácido tereftálico ou do alquil tereftalato utilizado como matéria-prima é de preferência 80% em mol ou mais do componente total do ácido dicarboxílico, e o conteúdo apresenta de preferência 90% em mol ou mais, e com maior preferência 100% em mol.

[033]O conteúdo de matéria-prima composta de 1,4-BG derivado de biomassa é de preferência 80% em mol ou mais do componente total de diol, e o conteúdo é também de preferência 90% em mol ou mais e particularmente de preferência 99% em mol ou mais.

[034]É de preferência que a porcentagem do ácido tereftálico ou do

conteúdo de alquil tereftalato no componente total do ácido dicarboxílico, e a porcentagem do conteúdo de 1,4-BG derivado de biomassa no componente total de diol sejam maiores do que os limites inferiores, para que a parte moldada apresente excelente resistência mecânica, resistência ao calor, propriedade de retenção de aroma, e semelhantes, em virtude da cristalização quando o material é moldado em uma parte elétrica ou semelhante, ou devido a orientação das cadeias moleculares através do estiramento durante a moldagem em um filme, fibras ou semelhantes.

[035]O ácido dicarboxílico como a matéria-prima pode conter outro componente além do ácido tereftálico ou alquil tereftalato como o composto principal, e é também possível adicionar outro ácido dicarboxílico ao reator com ácido tereftálico ou alquil tereftalato.

[036]Exemplos de outros ácidos dicarboxílicos são: aromáticos, tais como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido dibromoisoftálico, sulfoisofalato de sódio, ácido fenilenodioxidicarboxílico, ácido 4,4' – difenildicarboxílico, ácido 4,4' – difeniléter dicarboxílico, ácido 4,4' – difenilcetona dicarboxílico, ácido 4,4' – difenoxietano dicarboxílico, ácido 4,4' – difenilsulfona dicarboxílico, e ácido 2,6 – naftalenodicarboxílico e seus derivados de éster; ácidos dicarboxílicos alicíclicos, tais como ácido hexaidro tereftálico e ácido hexaidro isoftálico e seus derivados de éster; e ácidos dicarboxílicos de cadeia alifática, tais como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido undecadicarboxílico e ácido dodecadicarboxílico, e seus derivados de éster. Um destes componentes pode ser utilizado sozinho ou como uma mistura de dois ou mais.

[037]O componente diol como matéria-prima pode conter outro diol além da matéria-prima composta de 1,4-BG derivada de biomassa, e é também possível adicionar outro diol ao reator com a matéria-prima composta de 1,4-BG derivada de biomassa. Exemplos de outros componentes de diol são: dióis de cadeia alifática, tais

como etileno glicol, trimetileno glicol, pentametileno glicol, hexametileno glicol, octametileno glicol, decametileno glicol, neopentil glicol, 2-metil – 1,3 – propanodiol, 1,2 – butanodiol, 1,3 –butanodiol, 2,3 – butanodiol, 1,3 – pentanodiol, 2,3 – pentanodiol, 2 – etil – 2 – butil – 1 ,3 – propanodiol, polietileno glicol e politetrametileno glicol; dióis alicíclicos, tais como 1,2 – cicloexanodiol, 1,4 – cicloexanodiol, 1,1 – cicloexanodimetilol, 1,4 – cicloexanodimetilol e 2,5 – norbonanodimetilol; dióis aromáticos, tais como xilileno glicol, 4,4' – diidroxibifenil, 2,2 – bis (4' – hidroxifenil) propano, 2,2 – bis (4' –  $\beta$  – hidroxietoxifenil) propano, bis (4 – hidroxifenil) sulfona e ácido bis (4' –  $\beta$  – hidroxietoxifenil) sulfônico; um aduto de óxido de etileno ou um aduto de óxido de propileno de 2,2 – bis (4' – hidroxifenil) propano; e 1,4-BG diferente do derivado de biomassa. Um destes componentes pode ser utilizado sozinho ou como uma mistura de dois ou mais.

[038]Como materiais brutos do PBT, os seguintes componentes podem ser também utilizados como compostos de polimerização além do ácido dicarboxílico e o diol.

[039]Exemplos dos componentes de copolimerização são ácidos hidroxil carboxílicos, tais como ácido glicólico, ácido p-hidroxibenzóico e ácido p -  $\beta$  - hidroxietoxibenzóico, componentes monofuncionais, tais como ácido alcóxi carboxílico, álcool estearílico, octacosanol, álcool benzílico, ácido esteárico, ácido beênico, ácido benzoico, ácido t-butilbenzóico e ácido benzoilbenzóico, e componentes tri a polifuncionais, tais como ácido tricarbálico, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido piromelítico, ácido naftalenotetracarboxílico, ácido gálico, trimetiloletano, trimetilolpropano; glicerol, pentaeritritol e éster de açúcar. Um destes componentes de copolimerização pode ser utilizado sozinho ou como uma mistura de dois ou mais.

Matéria-prima composta de 1,4-BG derivada de biomassa

[040]A matéria-prima composta de 1,4-BG utilizada de preferência em

termos de proteção ambiental para produzir PBT na invenção é a derivada de biomassa.

[041]A biomassa inclui um material que é convertido, através da energia solar, em um amido, celulose ou semelhante, através da fotossíntese, e armazenado no corpo de um animal que se alimenta de vegetais, ou um produto obtido pelo processamento de um vegetal ou de um animal, e semelhantes.

[042]Especificamente, madeira, palha de arroz, farelo de arroz, restos de arroz, milho, cana de açúcar, mandioca, sagueiro, polpa de soja, espiga de milho, resíduo de tapioca, bagaço, resíduo de óleo vegetal, batata, trigo sarraceno, soja, gordura, papel velho, resíduos da produção de papel, resíduos de produtos de pesca, produtos de excreção de animais domésticos, pasta de detritos, descarte de alimentos e semelhantes são mencionados. Entre eles, os materiais vegetais, tais como madeira, palha de arroz, restos de arroz, milho, cana de açúcar, mandioca, sagueiro, polpa de soja, espiga de milho, resíduo de tapioca, bagaço, resíduo de óleo vegetal, batata, trigo sarraceno, soja, gordura, papéis velhos e resíduos da produção de papel são os de preferência. Os materiais de maior preferência são madeira, palha de arroz, restos de arroz, milho, cana de açúcar, mandioca, sagueiro, batata, gordura, papéis velhos, resíduos da produção de papel e semelhantes, e ainda os de maior preferência são milho, cana de açúcar, mandioca e sagueiro.

[043]Os materiais da biomassa geralmente contêm átomos de nitrogênio, muitos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, tais como Na, K, Mg e Ca.

[044]Estes materiais da biomassa são convertidos em fontes de carbono através de uma etapa conhecida de pré-tratamento/sacarificação e semelhante, tal como tratamento químico utilizando um ácido, um metal alcalino ou semelhante, tratamento biológico utilizando um microrganismo, e tratamento físico, embora o método não seja particularmente limitado. A etapa inclui a redução do tamanho através de pré-tratamento para fragmentar, raspar ou triturar o material da biomassa,

e, se necessário, também inclui uma etapa de pulverização utilizando um triturador ou moinho.

[045]O material da biomassa que foi reduzido em tamanho é geralmente convertido para uma fonte de carbono através de outra etapa de pré-tratamento/sacarificação. Exemplos dos métodos específicos são: métodos químicos, tais como tratamento ácido utilizando um ácido forte, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico ou ácido fosfórico, tratamento alcalino, método de explosão a vapor com amônia, extração com um solvente, tratamento de fluido supercrítico e tratamento com um agente oxidante; métodos físicos, tais como pulverização, método de explosão a vapor, tratamento com micro-ondas e irradiação com raios de elétrons; e tratamento biológico, tal como hidrólise com microrganismos ou uma enzima.

[046]Em geral, como fonte de carbono produzida a partir dos materiais de biomassa acima, os seguintes carboidratos fermentativos e semelhantes são utilizados: hexoses, tais como glicose, manose, galactose, frutose, sorbose e tagatose; pentoses, tais como arabinose, xilose, ribose, xilulose e ribulose; di- e polissacarídeos, tais como pentosano, sacarose, amido e celulose; amido, tal como ácido butírico, ácido capróico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoléico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolênico, ácido monocutínico, ácido araquídico, ácido eicosanóico, ácido araquidônico, ácido beênico, ácido erúico, ácido docosapentanóico, ácido docosaexanóico, ácido lignocérico e ácido selacoléico; e poliálcoois, tais como glicerina, manitol, xilitol e ribitol. Entre eles, hexoses, pentoses ou dissacarídeos, tais como glicose, frutose, xilose ou sacarose são os de preferência, e a glicose é particularmente de preferência. A celulose, que é o componente principal dos papéis, é a fonte de carbono vegetal de preferência.

[047]Em geral, a matéria-prima composta de 1,4-BG é sintetizada a partir

destas fontes de carbono, através de um método de fermentação por conversão microbiana, um método de conversão química incluindo uma etapa de reação, tal como hidrólise, reação de desidratação, reação de hidratação ou de oxidação, e uma combinação do método de fermentação e o método de conversão química. Entre estes métodos, o método de fermentação por conversão microbiana é o de preferência.

[048]O microrganismo utilizado no método de fermentação por conversão microbiana não está particularmente limitado e seus exemplos são bactérias corineformes, *Escherichia coli*, *Anaerobiospirillum*, *Actinobacillus*, fungos filamentosos e leveduras. Entre os microrganismos citados, as bactérias corineformes, *Escherichia coli*, *Anaerobiospirillum* e leveduras são as de preferência, sendo a *Escherichia coli* a de maior preferência.

[049]No caso do método de fermentação por conversão microbiana, para a matéria-prima composta de 1,4-BG ser produzida eficientemente, a conversão é particularmente realizada de preferência com um biocatalisador de microrganismo não natural, contendo um microrganismo com no mínimo um fragmento de ácido nucléico extrínseco codificando ácido 4-hidroxiбутанóico desidrogenase, succinil-CoA sintetase, succinato semialdeído desidrogenase dependente de CoA ou  $\alpha$ -cetoglutarato descarboxilase, e apresentando via de biossíntese do ácido 4-hidroxiбутанóico e onde o microrganismo contém o fragmento do ácido nucléico extrínseco em uma quantidade suficiente para secretar um monômero do ácido 4-hidroxiбутанóico.

[050]A matéria-prima de 1,4-BG derivada da biomassa utilizada na invenção pode ser produzida diretamente pelo método de fermentação das fontes de carbono citadas acima, tais como glicose, frutose, xilose e sacarose, ou pode ser obtido pela conversão do ácido succínico, anidrido succínico, éster do ácido succínico, gama butirólactona, um derivado deste e semelhante obtido pelo método de fermentação

em 1,4-BG por reação química. De forma alternada, 1,4-BG pode ser produzido a partir do propileno, butadieno, butano, acetileno, gás sintético ou semelhante obtido pelo método de fermentação. Entre estes métodos, o método no qual a matéria-prima 1,4-BG é diretamente obtida pelo método de fermentação é eficiente, e, portanto, de preferência.

[051]Exemplos do catalisador de redução para hidrogenação do ácido succínico são Pd, Ru, Re, Rh, Ni, Cu, Co e um composto deste. Especificamente, Pd/Ag/Re, Ru/Ni/Co/ZnO, óxido de Cu/Zn, óxido de Cu/Zn/Cr, Ru/Re, Re/C, Ru/Sn, Ru/Pt/Sn, Pt/Re/alcáli, Pt/Re, Pd/Co/Re, Cu/Si, Cu/Cr/Mn, ReO/CuO/ZnO, CuO/CrO, Pd/Re, Ni/Co, Pd/CuO/CrO<sub>3</sub>, fosfato Ru, Ni/Co, Co/Ru/Mn, Cu/Pd/KOH, Cu/Cr/Zn e semelhantes são mencionados. Entre eles, Ru/Sn ou Ru/Pt/Sn é de preferência devido ao sítio ativo do catalisador.

[052]Além disso, um método para produzir a matéria-prima composta de 1,4-BG do material da biomassa utilizando uma combinação com reação catalítica conhecida na química orgânica é também utilizado. Por exemplo, quando a pentose é utilizada como o material da biomassa, a matéria-prima composta de 1,4-BG pode ser facilmente produzida pela combinação de uma reação de desidratação conhecida e reação catalítica.

[053]A matéria-prima composta de 1,4-BG obtida da biomassa apresenta um composto com nitrogênio como impureza devido ao tratamento de fermentação e purificação incluindo uma etapa para neutralização de um ácido. Especificamente, um composto contendo nitrogênio derivado de um aminoácido, proteína, amônia, uréia ou uma bactéria fermentativa está presente.

[054]Na matéria-prima composta de 1,4-BG, obtida da biomassa, que é a matéria-prima do PBT na invenção, o limite superior do conteúdo de nitrogênio é geralmente 50 ppm, de preferência 20 ppm, e também 10 ppm, e com maior preferência 5 ppm, em termos da proporção em peso da matéria-prima 1,4-BG. O

limite inferior é geralmente 0,01 ppm e de preferência 0,1 ppm, e particularmente de preferência 0,2 ppm em virtude da economia da etapa de purificação.

[055] Quanto menor o conteúdo de nitrogênio na matéria-prima composta de 1,4-BG, o PBT produzido apresentará uma coloração melhor. Por outro lado, um conteúdo maior é economicamente vantajoso porque a etapa de purificação se torna mais simples, e o nível de conversão do 1,4-BG em THF pode ser mantido baixo durante a reação de produção do PBT.

[056] Na invenção, o conteúdo de nitrogênio no 1,4-BG pode ser medido pelo método descrito nos exemplos abaixo, sem estar limitado a ele.

[057] Não está claro porque a taxa de reação de policondensação, coloração ou semelhante são melhores quando o conteúdo de nitrogênio na matéria-prima composta de 1,4-BG para produção de PBT na invenção é 0,01 a 50 ppm em peso. Entretanto, acredita-se que a produção de uma substância que induz a coloração, inibe a reação de policondensação e deteriora a cor do PBT, tal como o composto contendo nitrogênio, pode ser evitada, durante a etapa de purificação que contém tratamento e destilação da solução de fermentação e que controla o conteúdo de nitrogênio na matéria-prima composta de 1,4-BG.

[058] Por exemplo, GBL está contida na matéria-prima composta de 1,4-BG utilizada na invenção. A GBL produz derivados do composto que contém nitrogênio e várias amidas, aminas, aminoácidos e semelhantes, e os derivados são componentes bi ou multifuncionais e altamente reativos. Logo, acredita-se que um componente que deteriora a cor do PBT está presente nestes derivados.

[059] Em relação ao conteúdo de nitrogênio na matéria-prima composta de 1,4-BG derivada da biomassa, quando o material é obtido por hidrogenação do ácido succínico, que é obtido por fermentação do material da biomassa, por exemplo, a quantidade do composto contendo nitrogênio no ácido succínico pode ser controlada pelas condições da fermentação, da neutralização com amônia, e da cristalização do

ácido succínico ou semelhante. O conteúdo de nitrogênio no 1,4-BG obtido por hidrogenação do ácido succínico pode ser controlado pela condição da purificação incluindo destilação. Além disso, quando a matéria-prima composta de 1,4-BG é obtida diretamente por fermentação do material da biomassa, o conteúdo de nitrogênio pode ser controlado pelas condições da fermentação, neutralização com amônia, purificação incluindo destilação do 1,4-BG obtido ou semelhante.

[060]A matéria-prima composta de 1,4-BG derivada da biomassa contém geralmente GBL como impureza. Por exemplo, quando este material é produzido por hidrogenação do ácido maléico, ácido succínico, anidrido succínico, éster do ácido succínico ou semelhante como um intermediário, ou quando 2 – hidroxitetraidrofurano está presente como impureza, e a desidrogenação do 2 – hidroxitetraidrofurano é continuada, a matéria-prima composta de 1,4-BG apresenta GBL como impureza. Quando a matéria-prima composta de 1,4-BG é obtida diretamente pelo método de fermentação da biomassa, a hidrogenação do ácido maléico, ácido succínico, anidrido succínico, éster do ácido succínico ou semelhante avançar, e a GBL é produzida como subproduto.

[061]Quando a matéria-prima composta de 1,4-BG utilizada para produzir PBT na invenção contém uma grande quantidade de GBL produzida como um subproduto, conforme descrito acima, o 1,4-BG bruto pode ser purificado. No 1,4-BG bruto, o limite superior do conteúdo de GBL é geralmente de 2% em peso, de preferência 1% em peso, e também de preferência 1000 ppm, particularmente de preferência 200 ppm e ainda com maior preferência 180 ppm. O limite inferior é geralmente 101 ppm e de preferência 120 ppm, e particularmente de preferência 150 ppm em virtude da economia causada pela ausência da etapa de fermentação e hidrogenação.

[062]Na matéria-prima composta de 1,4-BG derivada da biomassa 1,4-BG para produção do PBT na invenção, o limite superior é geralmente de 100 ppm, de

preferência 50 ppm, de preferência 40 ppm, e particularmente de preferência 30 ppm e com maior preferência 20 ppm. O limite inferior é geralmente 1 ppm e de preferência 2 ppm, e particularmente de preferência 5 ppm devido a ausência da etapa de purificação.

[063] Quanto menor o conteúdo de GBL na matéria-prima composta de 1,4-BG contendo o composto com nitrogênio, a taxa da reação de policondensação e a coloração do PBT produzido serão melhores. Por outro lado, um conteúdo maior é economicamente vantajoso porque a etapa de purificação se torna mais simples. Na invenção, a cor do PBT obtido pode ser ajustada através do controle do conteúdo de GBL na matéria-prima na faixa acima.

[064] Neste aspecto, o conteúdo de GBL na matéria-prima composta de 1,4-BG é medido pelo método descrito nos exemplos abaixo.

[065] Não está claro porque a taxa de reação de policondensação e coloração são melhores quando o conteúdo de GBL na matéria-prima composta de 1,4-BG derivada de biomassa para produção de PBT na invenção está entre 1 a 100 ppm em peso. Entretanto, conforme descrito acima, acredita-se que é possível reduzir as quantidades dos derivados bi- ou multifuncionais altamente reativos de várias amidas, aminas, aminoácidos e semelhantes, que são produzidos pela reação do GBL e do componente contendo nitrogênio, causando a deteriorização da cor do PBT.

[066] Em relação ao conteúdo de GBL na matéria-prima composta de 1,4-BG derivada de biomassa, quando é obtido por hidrogenação do ácido succínico obtido por fermentação da biomassa, por exemplo, o conteúdo de GBL no ácido succínico pode ser controlado pela condição da fermentação, da neutralização com amônia, e da cristalização do ácido succínico ou semelhante. Entretanto, durante a hidrogenação do ácido succínico, o GBL é um intermediário para síntese do 1,4-BG, e é difícil controlar o conteúdo de GBL com precisão. Logo, é de preferência

controlar o conteúdo de GBL na matéria-prima composta de 1,4-BG através da purificação anterior deste material antes da sua colocação no reator para produção de PBT.

[067] Neste caso, GBL é um componente com um ponto de ebulição menor do que o 1,4-BG, e, portanto, o conteúdo daquele pode ser controlado separando os componentes com um baixo ponto de ebulição durante a etapa de purificação do 1,4-BG.

[068] Além disso, quando o 1,4-BG é produzido diretamente por fermentação do material da biomassa, o conteúdo de GBL pode ser controlado pela condição da fermentação, da neutralização com amônia, da purificação incluindo destilação ou semelhante. Também neste caso, a remoção dos componentes com um baixo ponto de ebulição incluindo GBL através da purificação do 1,4-BG bruto é o meio de preferência.

[069] Em geral, a separação do GBL e do 1,4-BG por destilação pode ser realizada por destilação com multiestágios utilizando um filtro e/ou uma bandeja. O GBL pode ser evaporado da parte superior da coluna de destilação, mas ele reage com 1,4-BG e apresenta um alto ponto de ebulição em altas temperaturas. O componente com alto ponto de ebulição se degrada para produzir GBL na próxima etapa, logo, é de preferência reduzir a produção do componente com alto ponto de ebulição do componente com baixo ponto de ebulição na coluna de destilação.

[070] Deste ponto de vista, a temperatura da parte superior da coluna de destilação está de preferência na faixa de 40 a 180°C, de 50 a 160°C, e com maior preferência entre 60 e 150°C. A temperatura maior do que o limite inferior, nesta parte da coluna, é economicamente vantajosa porque o resfriamento com água se torna mais fácil. Por outro lado, a temperatura menor do que o limite superior evita a produção do componente com um alto ponto de ebulição, e, portanto, tal temperatura é a de preferência.

[071]Além disso, na matéria-prima composta de 1,4-BG derivada da biomassa utilizada para produzir PBT na invenção, o limite superior do conteúdo de 1-acetóxi-4-hidroxibutano (1,4-HAB) é de preferência 99 ppm, também de preferência 90 ppm, com maior preferência 80 ppm e ainda com maior preferência 70 ppm, em relação à proporção em peso da matéria-prima composta de 1,4-BG. O limite inferior é de preferência 1 ppm e 2 ppm, e com maior preferência 5 ppm devido a economia da etapa de purificação. Quanto menor o conteúdo do 1,4-HAB no 1,4-BG contendo o composto com nitrogênio, melhor a sua taxa de reação de policondensação durante a produção de PBT e sua coloração. Por outro lado, um maior conteúdo é economicamente vantajoso porque a etapa de purificação se torna mais simples.

[072]O conteúdo do 1,4-HAB na matéria-prima composta de 1,4-BG é medido pelo método descrito nos exemplos abaixo.

[073]Quando a matéria-prima composta de 1,4-BG é obtida por hidrogenação do ácido succínico obtido por fermentação da biomassa, por exemplo, o conteúdo do 1,4-HAB no material pode ser também controlado através das condições de fermentação, de neutralização com amônia, da condição de cristalização do ácido succínico ou semelhantes. Entretanto, é de preferência controlar o conteúdo de 1,4-HAB na matéria-prima composta de 1,4-BG através da purificação deste material antes da introdução no reator para produzir PBT.

[074]Neste caso, 1,4-HAB é um componente com um ponto de ebulição menor do que o 1,4-BG, e, portanto, o conteúdo daquele pode ser controlado separando os componentes com um baixo ponto de ebulição durante a etapa de purificação do 1,4-BG.

[075]Além disso, quando o 1,4-BG é produzido diretamente por fermentação do material da biomassa, o conteúdo do 1,4-HAB pode ser controlado pela condição da fermentação, da neutralização com amônia, da purificação incluindo destilação ou

semelhante. Também neste caso, a remoção dos componentes com um baixo ponto de ebulição incluindo 1,4-HAB através da purificação do 1,4-BG bruto é o meio de preferência.

[076]A separação do 1,4-HAB do 1,4-BG bruto por destilação pode ser realizada ao mesmo tempo da separação do GBL do 1,4-BG bruto pela destilação descrita anteriormente.

#### Produção do PBT

[077]O método para produzir o PBT da invenção não é particularmente limitado à medida que pode ser produzido de outras formas

[078]Métodos conhecidos para produção do PBT são classificados em um método de polimerização direta utilizando ácido tereftálico como a matéria-prima principal, e um método de transesterificação utilizando alquil tereftalato como a matéria-prima principal. O primeiro método produz água na reação de esterificação inicial enquanto o segundo produz álcool na reação de transesterificação inicial. O método de polimerização direta é o de preferência porque os materiais brutos são obtidos de forma estável, o tratamento do destilado é fácil, a unidade básica das matérias-primas é alta, e também melhora o efeito da invenção.

[079]Um exemplo do método de polimerização direta é conforme abaixo. Um ácido dicarboxílico com ácido tereftálico e um diol contendo a matéria-prima composta de 1,4-BG reagem em um reator de esterificação de estágio simples ou multiestágios na presença de um catalisador. A temperatura é geralmente de 180°C ou maior, de preferência 200°C ou maior, e, particularmente de preferência 210°C ou maior, e geralmente 260°C ou menor, de preferência 250°C ou menor, e particularmente de preferência 245°C ou menor. A pressão é geralmente 10 kPa ou maior, de preferência 13 kPa ou maior, e particularmente de preferência 50 kPa ou maior, e geralmente 133 kPa ou menor, de preferência 120 kPa ou menor, e particularmente de preferência 110 kPa ou menor. O período de reação é

geralmente de 0,5 h ou maior, e de preferência 1 h ou maior, e geralmente 5 h ou menor, e de preferência 3 h ou menor.

[080] Nas condições acima, a reação de esterificação é realizada continuamente, e o oligômero obtido como produto é enviado para um reator de policondensação. Então, a reação é realizada continuamente em reatores de policondensação multiestágios na presença de um catalisador. A temperatura é geralmente de 210°C ou maior, de preferência 220°C ou maior, e, geralmente 260°C ou menor, de preferência 250°C ou menor, e particularmente de preferência 245°C ou menor. A pressão é geralmente 27 kPa ou menor, de preferência 20 kPa ou menor, e com maior preferência 13 kPa ou menor; e em particular, a pressão é de preferência 2 kPa ou menor em no mínimo um reator de policondensação. Sob pressão reduzida nas condições acima, a reação de policondensação é realizada geralmente por 2 a 12 h e de preferência de 2 a 10 h, com agitação. Este método ou semelhante é um exemplo do método de polimerização direta.

[081] Um exemplo do método de transesterificação é descrito a seguir. Um ácido dicarboxílico com um éster do ácido tereftálico, tal como dimetil tereftalato e um diol contendo a matéria-prima composta de 1,4-BG reagem em um reator de esterificação simples ou multiestágio na presença de um catalisador. A temperatura é geralmente 110°C ou maior, de preferência 140°C ou maior, e particularmente de preferência 180°C ou maior, e geralmente 260°C ou menor, de preferência 245°C ou menor, e particularmente de preferência de 220°C ou menor. A pressão é geralmente 10 kPa ou maior, de preferência 13 kPa ou maior, e com maior preferência 60 kPa ou maior, e geralmente 133 kPa ou menor, de preferência 120 kPa ou menor, e particularmente de preferência 110 kPa ou menor. O período de reação é geralmente de 0,5 h ou maior, e de preferência 1 h ou maior, e geralmente 5 h ou menor e de preferência 3 h ou menor.

[082] Nas condições acima, a reação de transesterificação é realizada

continuamente, e o oligômero obtido é enviado para um reator de policondensação. Então, a reação é realizada continuamente em reatores de policondensação multiestágios na presença de um catalisador. A temperatura é geralmente de 210°C ou maior, de preferência 220°C ou maior, e, geralmente 260°C ou menor, de preferência 250°C ou menor, e particularmente de preferência 245°C ou menor. A pressão é geralmente 27 kPa ou menor, de preferência 20 kPa ou menor, e com maior preferência 13 kPa ou menor; e em particular, a pressão é de preferência 2 kPa ou menor em no mínimo um reator de policondensação. Sob pressão reduzida nas condições acima, a reação de policondensação é realizada geralmente por 2 a 12 h e de preferência de 2 a 10 h, com agitação. Este método ou semelhante é um exemplo do método de transesterificação.

[083]Exemplos do catalisador da esterificação ou da transesterificação são: compostos de antimônio, tais como trióxido de antimônio; compostos de germânio, tais como dióxido de germânio e tetraóxido de germânio; compostos de titânio incluindo alcoolato de titânio, tal como tetrametil titanato, tetraisopropil titanato e tetrabutyl titanato, e fenolato de titânio, tal como tetrafenil titanato; compostos de estanho, tais como óxido de dibutil estanho, óxido de metilfenil estanho, tetraetil estanho, óxido de hexaetil diestanho, óxido de ciclohexaetil diestanho, óxido de didodecil estanho, hidróxido de trietil estanho, hidróxido de trifenil estanho, acetato de triisobutil estanho, diacetato de dibutylestanho, dilaurato de difenilestanho, tricloreto de monobutil estanho, cloreto de tributil estanho, sulfeto de dibutil estanho, óxido de butiidróxi estanho, ácido metilestanóico, ácido etilestanóico e ácido butilestanóico; compostos de magnésio, tais como acetato de magnésio, hidróxido de magnésio, carbonato de magnésio, óxido de magnésio, alcóxido de magnésio e fosfato de hidrogênio magnésio; e compostos de metais alcalinos terrosos incluindo compostos de cálcio, tais como acetato de cálcio, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, óxido de cálcio, alcóxido de cálcio e fosfato de hidrogênio cálcio, assim como

compostos de manganês e compostos de zinco. Um tipo destes catalisadores pode ser utilizado sozinho ou como uma mistura de dois ou mais tipos. Entre eles, os compostos de titânio e de estanho são os escolhidos, e o titanato de tetrabutila é o de preferência.

[084]A quantidade do catalisador da esterificação ou da transesterificação não está particularmente limitada. Entretanto, em termos da concentração do metal (massa) no PBT, a quantidade é geralmente 1 ppm ou maior, de preferência 5 ppm ou maior, de preferência 10 ppm ou maior, particularmente de preferência 20 ppm ou maior, ou com maior preferência 30 ppm ou maior; e a quantidade é geralmente 30 ppm ou menor, de preferência 200 ppm ou menor, com maior preferência 150 ppm ou menor, de preferência 100 ppm ou menor, particularmente de preferência 90 ppm ou menor, e ainda com maior preferência 60 ppm ou menor. Quando a concentração do metal (massa) no PBT é menor do que o limite superior acima, o catalisador provavelmente não se torna um material estranho, e a reação de deteriorização e de formação de gás durante a retenção térmica do PBT não ocorre, enquanto a taxa da reação principal é alta, a reação lateral provavelmente não ocorre quando a concentração é maior do que o limite inferior descrito acima.

[085]Além disso, o catalisador da esterificação ou da transesterificação pode ser utilizado como catalisador da policondensação, ou o catalisador citado acima pode ser também adicionado para ser utilizado na policondensação. A quantidade do catalisador da policondensação não é particularmente limitada. Entretanto, pela mesma razão especificada anteriormente, para o catalisador da esterificação ou da transesterificação, a quantidade em termos da concentração do metal (massa) no PBT é geralmente 0,5 ppm ou maior, de preferência 3 ppm ou maior, particularmente de preferência 5 ppm ou mais, e com maior preferência 10 ppm ou maior; e a quantidade é geralmente 300 ppm ou menor, de preferência 200 ppm ou menor, de preferência 100 ppm ou menor, particularmente de preferência 50 ppm ou menor e

com maior preferência 30 ppm ou menor.

[086]Além disso, quando um composto de titânio orgânico é utilizado como o catalisador, do ponto de vista de prevenção de formação de materiais estranhos, a concentração do metal titânio final (massa) no PBT é de preferência 250 ppm ou menor, de preferência 100 ppm ou menor, particularmente de preferência 60 ppm ou menor, e ainda com maior preferência 50 ppm ou menor.

[087]As concentrações do metal (massa) no PBT podem ser medidas pelo método de emissão de átomos, emissão de plasma acoplado por indução (ICP) ou semelhante, após recuperação dos metais no PBT pelo método de cinza úmida ou semelhante.

[088]Além disso, na reação de esterificação, de transesterificação e de policondensação, os seguintes materiais podem ser utilizados juntamente com os catalisadores acima: compostos fosforados, tais como ácido ortofosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido polifosfórico, seus ésteres e sais metálicos; agentes auxiliares, por exemplo, compostos de metais alcalinos incluindo compostos de sódio, tais como hidróxido de sódio e benzoato de sódio, compostos de lítio, tais como acetato de lítio, e compostos de potássio, tais como hidróxido de potássio e acetato de potássio; agentes auxiliares, por exemplo, compostos de metais alcalinos terrosos, tais como acetato de magnésio e acetato de cálcio; compostos fenólicos, tais como 2,6 – di – t – butil – 4 – octilfenol e pentaeritritil – tetraquis [3 – (3',5' – t – butil – 4' – hidroxifenil) propionato]; compostos de tio éter, tais como dilauril – 3,3' – tiodipropionato e pentaeritritil – tetraquis (3 – lauriltiodipropionato); antioxidantes, por exemplo, compostos fosforados, tais como trifenil fosfito, tris (nonilfenil) fosfito e tris (2,4 – di – t – butilfenil) fosfito; ácidos graxos de cadeia longa e seus ésteres representados por cera de parafina, cera microcristalina, cera de polietileno, ácido montânico e éster do ácido montânico; agentes de liberação de molde, tais como óleo de silicone; e semelhantes.

[089]Como o reator de policondensação, reatores conhecidos, tais como reator de polimerização de agitação vertical, de agitação horizontal, e um reator de polimerização com evaporação de filme são mencionados. No estágio final da policondensação onde a viscosidade do líquido da reação é aumentada, a transferência de materiais, tende a ser o fator para controle do aumento do peso molecular. Logo, para avançar a reação principal inibindo a reação lateral, reduzir a temperatura o máximo possível e aumentar a propriedade de renovação de superfície são eficazes na obtenção do objeto da invenção. É de preferência escolher um ou mais reatores de polimerização de agitação horizontal com propriedades de evaporação de filme e de renovação de superfície, de fluxo em pistão e autolimpeza.

[090]Além disso, é também possível aumentar o peso molecular do PBT obtido pelo método de produção da invenção pela policondensação em estado sólido por um método conhecido.

[091]O PBT obtido pela reação de policondensação é geralmente enviado para um molde de extração de polímero na parte inferior do reator de policondensação, extraído na forma de fita e cortado em pelotas ou lascas finas com um cortador enquanto está sendo resfriado ou após ser resfriado com água. A viscosidade intrínseca das partículas pode ser aumentada submetendo as partículas a uma policondensação em estado sólido por um método conhecido.

### PBT

[092]O PBT produzido na invenção (denominado como “PBT da invenção”) contém uma unidade estrutural derivada do ácido tereftálico, e outra derivada do 1,4 – butanodiol. O conteúdo de nitrogênio no 1,4-butanodiol é de 0,01 a 50 ppm em peso, e o conteúdo da gama butirolactona é de 1 a 100 pm em peso.

[093]O limite superior do conteúdo de nitrogênio (proporção em peso) no PBT da invenção é de preferência 10 ppm e com maior preferência 2 ppm, e o limite

inferior é de preferência 0,05 ppm, e com maior preferência 0,1 ppm. Embora a influência do conteúdo da gama butirolactona no PBT da invenção seja desconhecida, acredita-se que a gama butirolactona seja convertida em outro composto, tal como amida, amina, aminoácido ou semelhante, que pode ser a causa da deterioração da cor do PBT.

[094]O PBT com o conteúdo de nitrogênio dentro da faixa acima pode ser obtido utilizando 1,4-butanodiol derivado de biomassa descrito acima e ácido tereftálico ou alquil tereftalato como matérias-primas, de acordo com o método de produção da invenção.

[095]A viscosidade intrínseca do PBT da invenção não é particularmente limitada. Em virtude da propriedade mecânica, da estabilidade da formação de pelotas e da formabilidade, a viscosidade intrínseca é de preferência 0,50 dL/g ou maior, e de preferência 0,70 dL/g ou maior, e de preferência 1,50 dL/g ou menor, e de preferência 1,35 dL/g ou menor. A viscosidade intrínseca do PBT que é maior do que o limite inferior acima é a de preferência do ponto de vista da propriedade mecânica da parte moldada, e a viscosidade intrínseca menor do que o limite superior acima é a de preferência do ponto de vista da formabilidade.

[096]A viscosidade intrínseca do PBT é medida pelo método descrito nos exemplos abaixo.

[097]A concentração do grupo carboxila terminal do PBT da invenção não é particularmente limitada. Entretanto, o limite inferior é de preferência 1 eq/ton e com maior preferência 5 eq/ton, e o limite superior é de preferência 50 eq/ton, e também de preferência 40 eq/ton, particularmente de preferência 30 eq/ton e com maior preferência 25 equivalentes/ton. Quando a concentração do grupo carboxila terminal do PBT é menor do que o limite superior acima, a resistência da hidrólise do PBT tende a melhorar, e a propriedade de policondensação tende a melhorar quando a concentração é maior do que o limite inferior acima.

[098]A concentração do grupo carboxila terminal do PBT pode ser medida pela dissolução da resina em um solvente orgânico e titulação da solução com uma solução alcalina, tal com hidróxido de sódio. Mais especificamente, a concentração é medida pelo método descrito nos exemplos abaixo.

#### Cor do PBT

[099]Em geral, a cor do PBT produzido a partir da matéria-prima composta de 1,4-BG derivada de biomassa tende a ser deteriorada; apesar disso, o PBT da invenção apresenta uma cor excelente.

[0100]Conforme descrito acima, controlando o conteúdo de GBL na matéria-prima composta de 1,4-BG durante a etapa de purificação ou semelhante, a cor do PBT obtido pode ser ajustada.

#### Composição do PBT

[0101]O PBT da invenção pode ser uma composição contendo componentes diferentes porque não prejudicam os efeitos da invenção. Exemplos específicos de componentes diferentes do PBT são várias resinas, tais como resina termoplástica e uma resina termofixa, um agente de liberação de molde, preenchedores, tais como preenchedor de reforço, retardante de chama e outros aditivos.

[0102]Como resina termoplástica, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliácridonitrila, éster polimetacrílico, éster poliacrílico, resina ABS, policarbonato, poliamida, sulfeto de polifenileno, tereftalato de polietileno, poliéster de cristal líquido, poliacetal, óxido de polifenileno e semelhantes são mencionados. Como resina termofixa, uma resina fenólica, uma resina de melamina, uma resina de silicone, uma resina epóxi e semelhantes são mencionadas. Um tipo destas resinas pode ser utilizado sozinho ou como uma combinação de dois ou mais. Entre elas, a resina termoplástica é geralmente utilizada.

[0103]Quando a resina é incorporada, a quantidade (massa) não é limitada a medida que são obtidos excelentes efeitos na invenção. Entretanto, a quantidade é

ajustada de forma que a proporção do PBT em relação à resina total é geralmente 0,1% em peso ou mais, de preferência 1% em peso ou mais e também de preferência 10% em peso ou mais, e geralmente 99,9% em peso ou menos, de preferência 99% em peso ou menos, e de preferência 90% em peso ou menos.

[0104]O agente liberador de molde não está particularmente limitado, mas seus exemplos são: compostos fenólicos, tais como 2,6 – di – t – butil – 4 – octilfenol e propionato de pentaeritritil – tetraquis [3 – (3',5' – t – butil – 4' – hidroxifenil)]; compostos de tio éster, tais como dilauril – 3,3' – tiodipropionato e pentaeritritil – tetraquis (3 – lauriltiodipropionato); ácidos graxos de cadeia longa e seus ésteres representados por cera de parafina, cera microcristalina, cera de polietileno, ácido montânico e éster do ácido montânico; e óleo de silicone. Um tipo destes agentes de liberação de molde pode ser utilizado sozinho ou como uma mistura de dois ou mais tipos.

[0105]O preenchedor de reforço não está particularmente limitado, mas seus exemplos são: fibras inorgânicas, tais como fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de sílica/alumina, fibras de zircônia, fibras de boro, fibras de nitreto de boro, fibras de nitreto de silício, fibras de titanato de potássio e fibras metálicas; e fibras orgânicas, tais como fibras de poliamida aromáticas e fibras de resina com flúor. Entre elas, as fibras inorgânicas, particularmente as de vidro, são as de preferência utilizadas. Um tipo de preenchedor de reforço pode ser utilizado sozinho ou uma combinação de dois ou mais pode ser utilizada.

[0106]Quando o preenchedor de reforço é composto de fibras inorgânicas ou orgânicas, o diâmetro médio da fibra não está particularmente limitado, mas é geralmente de 1 a 100 µm, de preferência 2 a 50 µm, de preferência 3 a 30 µm e particularmente de preferência 5 a 20 µm. O comprimento médio da fibra não está particularmente limitado, mas é geralmente de 0,1 a 20 mm e de preferência de 1 a 10 mm.

[0107]Para melhorar a adesividade na interface com o PBT, é de preferência utilizar um preenchedor de reforço que foi submetido a tratamento de superfície com um agente de colagem ou um agente de tratamento de superfície. Exemplos destes agentes são compostos funcionais, tais como um composto epóxi, um composto acrílico, um composto de isocianato, de silano e de titanato. O tratamento com o agente de colagem ou de tratamento de superfície pode ser realizado submetendo anteriormente o preenchedor de reforço a um tratamento de superfície, ou pode ser colocado em contato com o agente de colagem ou o agente de tratamento de superfície quando a composição do PBT é preparada.

[0108]Quando o preenchedor de reforço é utilizado, sua quantidade é geralmente de 150 partes em peso ou menos e de preferência 5 a 100 partes em peso, em relação a 100 partes em peso do componente da resina contendo PBT.

[0109]Outro preenchedor diferente pode ser adicionado ao PBT da invenção. Exemplos de preenchedor são os inorgânicos na forma de placa, pelotas cerâmicas, amianto, volastonita, talco, argila, mica, zeolita, kaolin, titanato de potássio, sulfato de bário, óxido de titânio, óxido de silício, óxido de alumínio e hidróxido de magnésio.

[0110]Utilizando o preenchedor inorgânico na forma de placa, o nível anisotrópico e a deformação da parte moldada podem ser reduzidos. Exemplos do preenchedor em forma de placa são flocos de vidro, mica e uma folha metálica. Entre eles, os flocos de vidro são os de preferência.

[0111]Além disso, um retardador de chama pode ser adicionado ao PBT da invenção. Ele não é particularmente limitado, mas seus exemplos são: um composto de halogênio orgânico, um composto de antimônio, um composto fosforado, outros retardadores de chama orgânicos e inorgânicos.

[0112]Exemplos do composto de halogênio orgânico são policarbonato brominado, uma resina de epóxi brominada, uma resina de fenóxi brominada, uma

resina de éter de polifenileno brominada, uma resina de poliestireno brominada, bisfenol A brominado e acrilato de polipentabromobenzila. Exemplos do composto de antimônio são trióxido de antimônio, pentóxido de antimônio e antimonato de sódio. Exemplos do composto fosforado são éster fosfórico, ácido polifosfórico, polifosfato de amônio, e fósforo vermelho. Exemplos de outros retardadores da chama orgânicos são compostos de nitrogênio, tais como melamina e ácido cianúrico. Exemplos de outros retardadores da chama inorgânicos são hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio, um composto de silício e um composto de boro. Um tipo de retardador de chama pode ser utilizado sozinho ou na forma de uma mistura de dois ou mais.

[0113]Exemplos de outros aditivos que não estão particularmente limitados são um antiaderente, um desativador do catalisador, um agente nucleante com cristal e um promotor da cristalização, além de um antioxidante e um estabilizante, tal como um estabilizante resistente ao calor. Estes aditivos podem ser adicionados durante ou após a policondensação.

[0114]Além disso, assim como os outros aditivos, um agente absorvente da luz ultravioleta, um estabilizante, tal como um estabilizante contra desgaste causado pela ação do tempo, um corante, tal como um pigmento, um agente antiestático, um agente espumante, um plastificante, um agente para melhora da resistência ao impacto e semelhantes são também mencionados.

[0115]O método para incorporação dos outros componentes citados acima não está particularmente limitado, mas um exemplo de preferência é um método onde uma extrusora de parafuso simples ou duplo, que permite a volatilização a partir de uma abertura de ventilação, é utilizada como um misturador. Os componentes, incluindo os adicionais, podem ser fornecidos ao misturador ao mesmo tempo ou podem ser fornecidos separadamente. Além disso, dois ou mais componentes selecionados dos componentes adicionais podem ser anteriormente

misturados.

#### Moldagem do PBT

[0116]O método para moldagem do PBT da invenção, e a composição contendo o PBT não são particularmente limitados, e os métodos que são geralmente utilizados para moldagem de uma resina termoplástica, tais como moldagem por injeção, moldagem de peças ocas, moldagem por extrusão, moldagem por pressão, e semelhante, podem ser utilizados.

[0117]O PBT da invenção e a sua composição são excelentes em relação à coloração, estabilidade térmica, transparência e estabilidade da qualidade, e podem ser utilizados de preferência em partes moldadas por injeção, tais como partes eletrônicas ou elétricas e partes automotivas, e para partes moldadas por extrusão, tais como um filme, um monofilamento e fibras.

#### Exemplos

[0118]A invenção é explicada detalhadamente a seguir através dos exemplos, mas não está limitada a eles.

#### Método de análise

[0119]Conteúdo de nitrogênio (ppm em peso) na matéria-prima composta de 1,4 - BG

[0120]Uma amostra da matéria-prima composta de 1,4-BG em uma quantidade de 15 mg foi colocada em uma placa de gesso, e a amostra foi queimada utilizando um analisador de nitrogênio (modelo "TN-10", produzido pela DIA Instruments Co., Ltd.). O conteúdo de nitrogênio foi então medido pelo método de emissão química/combustão. As amostras onde a anilina foi dissolvida em tolueno nas concentrações de 0, 0,5, 1,0 e 2,0 µg/mL em relação ao átomo de nitrogênio foram também preparadas e utilizadas com amostras padrões.

[0121]Conteúdos (ppm em peso) de GBL e outros componentes na matéria-prima composta de 1,4-BG

[0122]Utilizando um analisador de cromatografia (modelo “Shimaduzu GC-2014”, produzido por Shimadzu Corporation) com coluna DB-1 (tipo não polar), de acordo com o método de porcentagem de área correto, os conteúdos dos componentes, tais como a matéria-prima composta de 1,4-BG, GBL, e outros componentes, tais como 1,4-HAB foram medidos e seus conteúdos em 1,4-BG foram calculados.

Quantidades de produção de água e THF durante a produção de PBT

[0123]A quantidade de água em um destilado produzido na reação de esterificação foi medida pelo método de Karl Fischer (medido com “CA-03”, produzido por Mitsubishi Chemical Corporation) e os componentes, com exceção da água, foram considerados como componentes orgânicos. A quantidade de THF nos componentes orgânicos foi medida pelo método de cromatografia gasosa acima para obter a quantidade de produção do THF. A quantidade de produção do THF foi convertida em valor (% mol) relacionado ao ácido tereftálico e este valor foi considerado como o nível de conversão.

Viscosidade intrínseca (IV) do PBT

[0124]A viscosidade intrínseca foi medida através dos seguintes procedimentos utilizando um viscosímetro Ubbelohde. Foi utilizado um solvente com uma mistura de fenol/tetracloroetano (proporção em massa de 1/1), e os tempos de escoamento (segundos) da solução de PBT com uma concentração de 1,0 g/dL, e do solvente sozinho foram medidos à temperatura de 30°C. A viscosidade intrínseca foi calculada pela seguinte equação:

$$IV = ((1 + 4 K_H \eta_{sp})^{0,5} - 1)/(2K_H C)$$

[0125]Na invenção,  $\eta_{sp} = (\eta/\eta_0) - 1$ ;  $\eta$  é o tempo de escoamento (segundos) da solução de PBT;  $\eta_0$  é o tempo de escoamento (segundos) do solvente; C é a concentração de PBT(g/dL) da solução; e  $K_H$  é a constante de Huggins.  $K_H$  foi 0,33.

Concentração (equivalente/ton) do grupo carboxila terminal do PBT

[0126]Em 25 mL de álcool benzílico, a quantidade de 0,5 g de PBT foi dissolvida e esta solução foi titulada com uma solução de 0,01 mol/L de hidróxido de sódio em álcool benzílico. A concentração foi calculada pela seguinte equação:

[0127]Concentração do grupo carboxila terminal =  $(A-B) \times 0,1 \times f/W$   
(equivalente/ton)

[0128]Na presente invenção, A é a quantidade ( $\mu\text{L}$ ) da solução de hidróxido de sódio 0,01 N em álcool benzílico necessária para a titulação; B é a quantidade ( $\mu\text{L}$ ) da solução de 0,01 mol/L de hidróxido de sódio em álcool benzílico para a titulação do branco; W é a quantidade (g) da amostra de PBT; e f é o título de 0,01 mol/L de hidróxido de sódio.

Cor do PBT (valor b)

[0129]Pelotas de PBT foram colocadas em um cilindro para medição com um diâmetro interno de 30 mm e uma profundidade de 12 mm. Utilizando um colorímetro ZE2000 (produzido por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.), o valor médio simples dos valores medidos em 4 pontos pelo método de reflexão girando a célula de medição 90° foi calculado. A cor foi avaliada com o valor b de acordo com o sistema de display Lab. O menor valor b significa que a cor é menos amarela e é excelente.

Matéria-prima composta de 1,4-BG

[0130]Para produção direta da matéria-prima composta de 1,4-BG pelo método de fermentação, o método descrito em JP-T-2010-521182 e nos exemplos 1 a 4 da publicação do pedido de patente U.S. No. 2011/0003355 foi utilizado. Através da purificação do 1,4-butanodiol bruto obtido por este método, o 1,4-butanodiol (B) biométodo (abreviado como "biométodo (B)") foi obtido.

[0131]Os produtos disponíveis industrialmente foram utilizados com a matéria-prima composta de 1,4-BG produzida a partir de derivados de petróleo.

[0132]A matéria-prima composta de 1,4-BG obtida pelo método do butano

(C) (denominado como método butano (C)”) é obtida pela hidrogenação do ácido maléico, ácido succínico, anidrido maléico e/ou ácido fumárico, que são produzidos por oxidação de butano, como materiais brutos.

[0133]A matéria-prima composta de 1,4-BG obtida pelo método do butadieno (D) (denominado como “método butadieno (D)”) é obtida pela condução da reação de acetoxilação utilizando butadieno, ácido acético e oxigênio para obter diacetoxibuteno como um intermediário, e então hidrogenação e hidrólise do diacetoxibuteno.

[0134]A matéria-prima composta de 1,4-BG obtida pelo método do propileno (E) (denominado como método propileno (E)”) é obtida por reação oxo de aril álcool que é obtido pela oxidação do propileno.

Exemplo de referência 1: Purificação do biométodo (B)]

[0135]Uma composição contendo 1,4-BG foi biologicamente produzida a partir de um meio de fermentação baseado nas descrições em JP-T-2010-521182, e a matéria-prima composta de 1,4-BG obtida do biométodo (B) foi purificada através do seguinte método. O termo “GBL” abaixo significa “gama butirolactona”; “1,4 – HAB” significa “1 – acetóxi – 4 – hidroxibutano”; e “BGTF” significa “2 – (4 – hidroxibutiloxi) tetraidrofurano”. Além disso, “ppm” e “%” são baseados na massa. O mesmo se aplica nas tabelas 2 e 3 abaixo.

[0136]A matéria-prima composta de 1,4-BG do biométodo (B) foi obtida pelo método descrito na publicação do pedido de patente U.S. No. 2011/0003355. As células bacterianas e o conteúdo do sal, ou no mínimo uma parte das células e uma parte do conteúdo do sal foram removidas por filtração, separação por centrifugação e resina de troca iônica. Então, a água foi removida por destilação e o 1,4-BG bruto antes da purificação, demonstrado na tabela 1, foi obtido.

[0137]O 1,4-BG bruto antes da purificação foi concentrado por desidratação utilizando um evaporador rotatório feito de vidro. A pressão foi de 10,7 kPa e a

temperatura interna foi de 175°C. A taxa de destilação de 10% em peso e 90% em peso da solução de 1,4-BG bruto foi recuperada em relação à quantidade da carga que permaneceu no frasco.

[0138]A seguir, a destilação do tipo em lote foi realizada utilizando a solução de 1,4-BG bruta após desidratação como matéria-prima, e utilizando um dispositivo de vidro para separar a solução em frações, e os componentes com alto ponto de ebulição e os com baixo ponto de ebulição foram separados do 1,4-BG bruto. Uma coluna de destilação multiestágios correspondente a uma coluna de três estágios foi utilizada. A pressão na parte superior da coluna foi configurada para 13,3 kPa e a temperatura na parte inferior da coluna foi controlada para 182°C. A temperatura de destilação aumentou com a remoção dos componentes com baixo ponto de ebulição e então permaneceu a 175°C. A fração, onde a temperatura na parte superior da coluna foi estabilizada, foi coletada como a fração do 1,4-BG. Em relação à quantidade da carga dos materiais brutos, 80% em peso da fração do 1,4-BG foi recuperada. A composição da fração do 1,4-BG purificado é também demonstrada na tabela 1.

Tabela 1

Componente [unidade]	Antes da purificação	Após purificação
Componentes com um baixo ponto de ebulição [ppm]	378	118
Água [%]	9,3	0,002
GBL [ppm]	103	0
1,4-HAB [ppm]	184	2
1,4-BG [%]	90,3	99,8
BGTF [ppm]	636	1195
Componentes com um alto ponto de ebulição [ppm]	2699	242
Átomo de nitrogênio [ppm]	42	4,7

[0139]O 1,4-BG com a composição após purificação demonstrado na tabela 1 foi também separado em frações utilizando o mesmo dispositivo de destilação do tipo em lotes e cinco lotes do biométodo (B) com diferentes conteúdos de GBL e nitrogênio foram obtidos. Estes lotes foram denominados lote 1, lote 2, lote 3, lote 4

e lote 5 na ordem em que foram destilados. O conteúdo de GBL, o conteúdo do nitrogênio, o conteúdo de 1,4-HAB e do BGTF de cada lote estão demonstrados na tabela 2. GBL é algumas vezes regenerada a partir dos componentes com alto ponto de ebulição, logo, os conteúdos da GBL nos lotes 1 a 5 demonstrados na tabela 2 são maiores do que o conteúdo do 1,4-BG após a purificação demonstrado na tabela 1.

Tabela 2

Componente [unidade]	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5
Átomo de nitrogênio [ppm]	1,0	2,4	0,6	1,4	3,5
GBL [ppm]	9	18	58	2	161
BGTF [ppm]	1100	1130	1220	1100	2100
1,4 - HAB [ppm]	46	25	123	10	100

### Produção do PBT

#### Exemplo 1

[0140]A um recipiente da reação com um dispositivo de agitação, um orifício de introdução de nitrogênio, um dispositivo de aquecimento, um termômetro, um tubo de destilação e um orifício de exaustão para reduzir a pressão, os seguintes materiais foram adicionados: 113 g de ácido tereftálico, 183 g de matéria-prima composta de 1,4-BG do biométodo (lote 1), e 0,7 g da matéria-prima composta de 1,4-BG da solução do biométodo (lote 1), onde 6% em peso de titanato de tetrabutila como um catalisador foi anteriormente dissolvido. Foi produzida uma atmosfera de nitrogênio no sistema pela substituição do nitrogênio sob pressão reduzida. A seguir, durante agitação do sistema, a temperatura foi aumentada para 150°C e então para 220°C por 1 h, sob pressão atmosférica, e a reação de esterificação foi conduzida posteriormente por duas horas enquanto a destilação da água foi realizada.

[0141]Então, o tetraidrato de magnésio acetato foi dissolvido em água, e a quantidade de 1,3 g de uma solução de 1,4-BG obtida pela dissolução de 1% em peso de tetraidrato de magnésio acetato na matéria-prima composta de 1,4-BG do

biométrodo (lote 1) (a proporção em peso do tetraidrato de magnésio acetato, e 1,4-BG = 1:2:97) foi adicionada.

[0142]A solução foi subsequentemente mantida à temperatura de 220°C por 0,25 h e então mantida à temperatura de 245°C após o aumento da temperatura durante 0,75 h. A pressão foi reduzida para 0,07 kPa durante 1,5 h, após a iniciação da polimerização, e a reação da policondensação foi realizada sob a mesma pressão reduzida por 0,8 h. A pressão do sistema da reação retornou ao valor da pressão normal e a policondensação foi finalizada. O PBT obtido foi extraído da parte inferior do reator na forma de uma fita e imerso em água, à temperatura de 10°C. A fita foi então cortada para obter pelotas de PBT.

[0143]O período de início da redução da pressão após adição do acetato de magnésio ao final da policondensação foi considerado como o período de policondensação, e o valor do período de viscosidade intrínseca/policondensação foi avaliado como a taxa de policondensação. A taxa de policondensação foi de 0,37 dL/g/h. A quantidade de THF no destilado durante a reação de esterificação foi analisada e o nível de conversão em THF representado por % em mol foi de 70,6% em relação ao ácido tereftálico.

[0144]A tabela 3 demonstra os resultados da análise do PBT obtido pelos métodos de medição acima e o conteúdo GBL, de nitrogênio, de 1,4-HAB e de BGTF do biométrodo (lote 1) que foi utilizado como matéria-prima composta de 1,4 —BG.

### Exemplo 2

[0145]O PBT foi produzido da mesma forma que no exemplo 1 exceto pelo fato da matéria-prima composta de 1,4-BG ser alterada para lote 2 obtido pela purificação do biométrodo. A tabela 3 demonstra o nível de conversão [%] em THF durante a produção do PBT, o período de policondensação [hora], a taxa de policondensação [dL/g/h] e os resultados da análise do PBT pelos métodos de medição acima.

### Exemplo 3

[0146]O PBT foi produzido da mesma forma que no exemplo 1 exceto pelo fato da matéria-prima composta de 1,4-BG ser alterada para lote 3 obtido pela purificação do biométodo. A tabela 3 demonstra o nível de conversão [%] em THF durante a produção do PBT, o período de policondensação [hora], a taxa de policondensação [dL/g/h] e os resultados da análise do PBT pelos métodos de medição acima.

### Exemplo 4

[0147]O PBT foi produzido da mesma forma que no exemplo 1 exceto pelo fato da matéria-prima composta de 1,4-BG ser alterada para lote 4 obtido pela purificação do biométodo. A tabela 3 demonstra o nível de conversão [%] em THF durante a produção do PBT, o período de policondensação [hora], a taxa de policondensação [dL/g/h] e os resultados da análise do PBT pelos métodos de medição acima.

### Exemplo comparativo 1

[0148]O PBT foi produzido da mesma forma que no exemplo 1 exceto pelo fato da matéria-prima composta de 1,4-BG ser alterada para lote 5 obtido pela purificação do biométodo. A tabela 3 demonstra o nível de conversão [%] em THF durante a produção do PBT, o período de policondensação [hora], a taxa de policondensação [dL/g/h] e os resultados da análise do PBT pelos métodos de medição acima.

### Exemplo comparativo 2

[0149]O PBT foi produzido da mesma forma que no exemplo 1 exceto pelo fato da matéria-prima composta de 1,4 –BG ser alterada do método (C) com a composição demonstrada na tabela 3. A tabela 3 demonstra o nível de conversão [%] em THF durante a produção do PBT, o período de policondensação [hora], a taxa de policondensação [dL/g/h] e os resultados da análise do PBT pelos métodos

de medição acima.

#### Exemplo comparativo 3

[0150]O PBT foi produzido da mesma forma que no exemplo 1 exceto pelo fato da matéria-prima composta de 1,4-BG ser alterada para o 1,4-BG produzido pelo método de butadieno (C) com a composição demonstrada na tabela 3. A tabela 3 demonstra o nível de conversão [%] em THF durante a produção do PBT, o período de policondensação [hora], a taxa de policondensação [dL/g/h] e os resultados da análise do PBT pelos métodos de medição acima.

#### Exemplo comparativo 4

[0151]O PBT foi produzido da mesma forma que no exemplo 1 exceto pelo fato da matéria-prima composta de 1,4-BG ser alterada do método do propileno (E) com a composição demonstrada na tabela 3. A tabela 3 demonstra o nível de conversão [%] em THF durante a produção do PBT, o período de policondensação [hora], a taxa de policondensação [dL/g/h] e os resultados da análise do PBT pelos métodos de medição acima.

Tabela 3

		Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4
Matéria-prima composta de 1,4-BG	Nome	Biométodo (B) (lote 1)	Biométodo (B) (lote 2)	Biométodo (B) (lote 3)	Biométodo (B) (lote 4)
	Método de produção	Fermentação direta	Fermentação direta	Fermentação direta	Fermentação direta
	Conteúdo de nitrogênio [ppm]	1,0	2,4	0,6	1,4
	Conteúdo de GBL [ppm]	9	18	58	2
	Conteúdo de BGTF [ppm]	1100	1130	1220	1100
	Conteúdo de 1,4-HAB [ppm]	46	25	123	10
Produção de PBT	Nível de conversão em THF [%]	70,6	61,1	63,3	64,2
	Período de policondensação [hora]	2,3	2,3	2,3	2,3

	Taxa de policondensação [dL/g/hora]	0,37	0,38	0,37	0,37
Propriedades físicas do PBT	Cor (valor b)	1,6	2,1	2,5	1,1
	Viscosidade intrínseca [dL/g]	0,85	0,87	0,84	0,85
	Concentração do grupo carboxila terminal (equivalente/ton)	7	7	5	4

Tabela 3 (continuação)

		Exemplo comparativo 1	Exemplo comparativo 2	Exemplo comparativo 3	Exemplo comparativo 4
Matéria-prima composta de 1,4-BG*	Nome	Biométodo (B) (lote 5)	Método butano (C)	Método butadieno (D)	Método propileno (E)
	Método de produção	Fermentação direta	Derivado de petróleo	Derivado de petróleo	Derivado de petróleo
	Conteúdo de nitrogênio [ppm]	3,5	ND	ND	ND
	Conteúdo de GBL [ppm]	161	200	<1	30
	Conteúdo de BGTF [ppm]	2100	1350	1010	1210
	Conteúdo de 1,4-HAB [ppm]	100	90	347	ND
Produção de PBT	Nível de conversão em THF [%]	59,1	66	67,3	75,1
	Período de policondensação [hora]	2,4	2,7	2,7	2,4
	Taxa de policondensação [dL/g/hora]	0,35	0,31	0,31	0,35
Propriedades físicas do PBT	Cor (valor b)	4,8	1,7	1,2	1,9
	Viscosidade intrínseca [dL/g]	0,83	0,85	0,85	0,84
	Concentração do grupo carboxila terminal (equivalente/ton)	4	10	9	11

ND: para o conteúdo de nitrogênio, menor do que 0,1 ppm. Para o conteúdo de 1,4-HAB, menor do que 1 ppm.

[0152] Os exemplos 1 a 4 são comparados com os exemplos comparativos 2

a 4, conforme abaixo. Embora as concentrações do 1,4-HAB na matéria-prima composta de 1,4-BG sejam diferentes entre os exemplos 1 a 4, os períodos de policondensação foram de 2,3 h. Ao contrário, os períodos de policondensação dos exemplos comparativos 2 a 4 foram de 2,7 h e 2,4 h. Logo, quando o PBT foi produzido utilizando o 1,4-BG derivado da biomassa, o retardo na polimerização, influenciado pelo 1,4-HAB devido a presença do composto contendo nitrogênio, pode ser evitado, em comparação com os casos onde o PBT foi produzido utilizando o 1,4-BG derivado de petróleo como matéria-prima.

[0153]A comparação entre os exemplos 1 a 4 e o exemplo comparativo 1 indica que o PBT apresentou menos coloração mesmo com a utilização do 1,4 – BD derivado de biomassa (contendo átomo de nitrogênio), com os conteúdos de GBL no 1,4-BG de 1 a 100 ppm em peso. Logo, é compreendido que a coloração devido ao produto da reação do composto contendo nitrogênio e GBL pode ser evitada.

[0154]A figura 1 é um gráfico demonstrando o valor da cor do PBT em relação ao conteúdo do GBL na matéria-prima composta de 1,4-BG nos exemplos 2 a 4 e no exemplo comparativo 1, e o valor b da cor do PBT em relação ao conteúdo de GBL na matéria-prima composta de 1,4-BG nos exemplos comparativos 2 a 4. Na figura 1, nenhuma correlação foi encontrada entre a concentração do GBL e o valor b para 1,4-BG sem átomos de nitrogênio (exemplos comparativos 2 a 4). Por outro lado, existe uma correlação entre o conteúdo de GBL e o valor da cor b para o 1,4-BG derivado de biomassa contendo átomos de nitrogênio. Logo, é considerado que em relação à coloração do PBT devido a GBL, o composto que é produzido pela reação entre o composto contendo nitrogênio e a GBL no 1,4-BG derivado de biomassa induz a coloração.

#### Exemplo de referência 2

[0155]O PBT foi sintetizado sob as mesmas condições que no exemplo comparativo 3, exceto pelo fato de que 123 ppm em peso de 2-pirrolidona (conteúdo

de nitrogênio de 20,2 ppm em peso) foram adicionados à matéria-prima composta de 1,4-BG (método butadieno (D)) utilizada no exemplo comparativo 3. Como resultado, o valor b da cor do PBT obtido foi de 2,7, e o valor b da cor aumentou em 1,5 quando 123 ppm em peso de 2-pirrolidona foram adicionados. Desta forma, a partir do peso molecular da GBL e da 2-pirrolidona, a quantidade de 123 ppm de 2-pirrolidona correspondem a 124 ppm em peso de GBL.

[0156]Na invenção, é considerado que o componente proveniente da GBL e do composto contendo nitrogênio deteriora a cor. A deterioração na cor do PBT devido a 2-pirrolidona proveniente da amônia e GBL reforça esta consideração. É compreendido que devido ao componente proveniente da GBL e do composto contendo nitrogênio causar a deteriorização da cor, essa deteriorização não é observada quando o conteúdo da GBL é aumentado na matéria-prima que não contém composto com nitrogênio, somente apresentando GBL.

[0157]Neste aspecto, esse mecanismo não é limitado somente a 2-pirrolidona, e o componente com nitrogênio não está limitado à amônia.

[0158]Embora a invenção tenha sido descrita detalhadamente e com referência às modalidades específicas, ficará claro para os versados na área que várias alterações e modificações podem ser feitas sem se afastar do espírito e escopo da invenção. Esse pedido é baseado no Pedido de Patente Japonesa (Pedido de Patente No. 2012-128064) depositado em 5 de junho de 2012, cujo conteúdo é incorporado na presente invenção como referência.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir tereftalato de polibutileno, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende

uma etapa de produzir diretamente 1,4-butanodiol derivado de biomassa a partir de pelo menos uma fonte de carbono selecionada do grupo que consiste em glicose, frutose, xilose e sacarose por um método de fermentação,

uma etapa de obter a matéria-prima de 1,4-butanodiol derivado de biomassa pela purificação do 1,4-butanodiol derivado de biomassa,

em que o teor de gama butirolactona na matéria-prima de 1,4-butanodiol derivado de biomassa é de 1 a 100 ppm em massa e o teor de nitrogênio na matéria-prima de 1,4-butanodiol derivado de biomassa é de 0,1 a 50 ppm em massa,

uma etapa (a) de submeter um componente diol contendo a matéria-prima de 1,4-butanodiol derivado de biomassa e um componente de ácido dicarboxílico contendo ácido tereftálico ou um alquil tereftalato à reação de esterificação ou de transesterificação, e

uma etapa de reação de policondensação (b) de submeter o reagente obtido na etapa (a) à reação de policondensação e obter tereftalato de polibutileno.

2. Método para produzir tereftalato de polibutileno, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o teor de gama butirolactona no 1,4-butanodiol bruto é de 101 ppm em massa a 2% em massa.

3. Método para produzir tereftalato de polibutileno, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o teor de 1-acetóxi-4-hidroxi-butano na matéria-prima de 1,4-butanodiol é de 1 a 99 ppm em massa.

4. Método para produzir tereftalato de polibutileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda uma etapa de produzir o 1,4-butanodiol derivado de biomassa a partir de um material de biomassa utilizando o seguinte biocatalisador de microrganismo não

natural:

biocatalisador de microrganismo não natural: um biocatalisador de microrganismo que contém um microrganismo contendo pelo menos um fragmento do ácido nucléico extrínseco que codifica ácido 4-hidroxiбутanóico desidrogenase, succinil-CoA sintetase, succinato semialdeído desidrogenase dependente de CoA ou  $\alpha$ -cetogluturato descarboxilase, e tendo via de biossíntese do ácido 4-hidroxiбутanóico e no qual o microrganismo contém o fragmento do ácido nucléico extrínseco em uma quantidade suficiente para secretar um monômero do ácido 4-hidroxiбутanóico.