



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

(11) PI 0911045-3 B1



(22) Data do Depósito: 07/04/2009

(45) Data de Concessão: 11/02/2020

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO CONTÍNUA DE UM POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, POLIÉSTER BIODRAGRADÁVEL, MISTURA DE POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, E, USO DE POLIÉSTERES.

(51) Int.Cl.: C08G 63/16; C08G 63/20; C08G 63/78.

(30) Prioridade Unionista: 15/04/2008 EP 08154541.0.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): UWE WITT; MOTONORI YAMAMOTO.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009054116 de 07/04/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/127556 de 22/10/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/10/2010

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO CONTÍNUA DE UM POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, MISTURA DE POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, E, USO DE POLIÉSTERES A invenção diz respeito a um método para a produção contínua de um poliéster biodegradável com base nos ácidos dicarboxílicos alifáticos ou alifáticos e aromáticos, e nos compostos di-hidróxi alifáticos. De acordo com o referido método, uma mistura dos compostos di-hidróxi alifáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e, opcionalmente, outros comonômeros (componente C), é feita para dar uma pasta, sem adição de um catalisador ou, alternativamente, os ésteres líquidos dos ácidos dicarboxílicos e o composto di-hidróxi e, opcionalmente, outros comonômeros, são alimentados à mistura, sem a adição de um catalisador, i) a mistura sendo continuamente esterificada ou transesterificada com a quantidade total ou uma quantidade parcial do catalisador em uma primeira etapa; ii) o produto da transesterificação ou da esterificação obtido de acordo com i) sendo continuamente pré-condensado em uma segunda etapa, opcionalmente com a quantidade remanescente do catalisador, até um número de viscosidade de 20 a 70 cm³/g (DIN 53728); iii) o produto obtível de acordo com ii) sendo policondensado em uma terceira etapa até um número de viscosidade de 60 a 170 cn³/g (DIN 53728) e iv) o produto (...).

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO CONTÍNUA DE UM POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, MISTURA DE POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL, E, USO DE POLIÉSTERES”

DESCRIÇÃO

[1] A presente invenção diz respeito a um processo para a produção contínua de um poliéster biodegradável com base nos ácidos dicarboxílicos alifáticos ou alifáticos e aromáticos, e nos compostos di-hidróxi alifáticos, em que

uma mistura composta dos compostos di-hidróxi alifáticos, dos ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos, e, se apropriado, de outros comonômeros (componente C), é produzida, sem adição de um catalisador, para dar uma pasta, ou, como uma alternativa, os ésteres líquidos dos ácidos dicarboxílicos são alimentados ao sistema, como também o são o composto di-hidróxi e, se apropriado, outros comonômeros, sem adição de qualquer catalisador, e

i) em um primeiro estágio, esta mistura, junto com a quantidade inteira ou com uma porção do catalisador, é continuamente esterificada ou, respectivamente, transesterificada;

ii) em um segundo estágio, a transesterificação ou, respectivamente, o produto de esterificação obtido em i), é continuamente pré-condensado, se apropriado, com a quantidade remanescente do catalisador até uma viscosidade intrínseca de 20 a 70 cm³/g de acordo com a DIN 53728;

iii) em um terceiro estágio, o produto obtenível de ii) é continuamente policondensado até uma viscosidade intrínseca de 60 a 170 cm³/g de acordo com a DIN 53728, e

iv) em um quarto estágio, o produto obtenível de iii) é reagido continuamente com um extensor de cadeia D em uma reação de poliadição até uma viscosidade intrínseca de 150 a 320 cm³/g de acordo com a DIN 53728.

[2] Em particular, a invenção diz respeito a um processo para a

preparação contínua de um poliéster biodegradável com base nos ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e nos compostos di-hidróxi alifáticos, em que

uma mistura composta dos compostos di-hidróxi alifáticos, dos ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos, e, se apropriado, de outros comonômeros (componente C), é produzida, sem adição de um catalisador, para dar uma pasta, ou, como uma alternativa, os ésteres líquidos dos ácidos dicarboxílicos são alimentados ao sistema, como também o são o composto di-hidróxi e, se apropriado, outros comonômeros, sem adição de qualquer catalisador, e

i) em um primeiro estágio, esta mistura, junto com a quantidade inteira ou com uma porção do catalisador, é continuamente esterificada ou, respectivamente, transesterificada;

ii) em um segundo estágio, a transesterificação ou, respectivamente, o produto de esterificação obtido em i), é continuamente pré-condensado, se apropriado, com a quantidade remanescente do catalisador até uma viscosidade intrínseca de 20 a 60 cm³/g de acordo com a DIN 53728;

iii) em um terceiro estágio, o produto obtível de ii) é continuamente policondensado até uma viscosidade intrínseca de 70 a 130 cm³/g de acordo com a DIN 53728, e

iv) em um quarto estágio, o produto obtível de iii) é reagido continuamente com um extensor de cadeia D em uma reação de poliadição até uma viscosidade intrínseca de 160 a 250 cm³/g de acordo com a DIN 53728.

[3] A invenção ainda diz respeito a poliésteres biodegradáveis que são acessíveis pela primeira vez por este processo.

[4] A técnica anterior para a produção de poliésteres biodegradáveis com base nos ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e nos compostos di-hidróxi alifáticos em particular, descreve processos por lotes (WO-A 92/09654 e WO-A 96/15173). Uma desvantagem dos mesmos é

que os poliésteres alifáticos/aromáticos requerem um tempo de permanência relativamente longo no vaso de reação em temperaturas elevadas a fim de alcançar peso molecular elevado - a viscosidade intrínseca desejada sendo mais elevada do que $160 \text{ cm}^3/\text{g}$ de acordo com a DIN 53728. Um resultado dos tempos de permanência longos nas temperaturas elevadas é uma certa quantidade de degradação dos poliésteres alifáticos/aromáticos sensíveis. O número de ácido dos poliésteres aumenta rapidamente e pode facilmente alcançar valores mais elevados do que $1,6 \text{ mg}$ de KOH/g . Os números de ácido elevados causam problemas durante o processo subsequente de extensão de cadeia (particularmente com o uso de isocianatos). Torna-se então impossível se obter pesos moleculares mais elevados. Os materiais deste tipo alcançam apenas baixas viscosidades, e frequentemente têm olhos de peixe e não podem, então, ser usados para numerosas aplicações de moldagem de injeção ou aplicações de extrusão. Finalmente, os poliésteres biodegradáveis com elevado número de ácido têm resistência à hidrólise muito limitada.

[5] A literatura descreve processos contínuos eficientes para a produção de poliésteres aromáticos, tais como PET e PBT (ver, por exemplo, as WO 03/042278 e DE-A 199 29 790). No entanto, estes não podem ser diretamente transferidos para poliésteres alifáticos/aromáticos. Primeiramente, os poliésteres aromáticos frequentemente têm números de ácido relativamente elevados e, em segundo lugar, o problema da resistência à hidrólise é menos severo nos poliésteres aromáticos do que nos poliésteres alifáticos/aromáticos.

[6] Foi um objeto da presente invenção, conseqüentemente, prover um processo industrial que permita a produção dos poliésteres biodegradáveis alifáticos ou alifáticos/aromáticos (semi-aromáticos) com viscosidades intrínsecas de acordo com a DIN 53728, de números de ácido de 150 a 320, de acordo com a DIN EN 12634, menores do que $1,2 \text{ mg}$ de KOH/g ,

preferivelmente menores do que 1,0 mg de KOH/g. Outros fatores de grande importância para um processo industrial são a processabilidade e a eficácia do custo (rendimento do produto e rendimento do espaço/tempo).

[7] Surpreendentemente, o processo contínuo de 4 estágios mencionado na introdução alcança cada aspecto do objeto.

[8] Uma forma de realização preferida do processo da invenção (ver as reivindicações 6, 17,18), além disso, pela primeira vez, permite a preparação de poliésteres biodegradáveis semi-aromáticos com viscosidades intrínsecas mais elevadas do que 160 cm³/g e números de ácido menores do que 1,0 mg de KOH/g, e com MVR menor do que 6,0 cm³/10 minutos (medidos em 190°C, com um peso de 216 kg) (ver a reivindicação 19). Estes são substancialmente mais resistentes à hidrólise do que os poliésteres biodegradáveis descritos, por exemplo, na WO-A 96/15173. Os poliésteres são, portanto, mais fáceis de processar. Isto, além do mais, fornece acesso aos novos setores de aplicação, incluindo aqueles nas misturas com outros biopolímeros que são suscetíveis à hidrólise, exemplos sendo o PLA (polilactídeo), PHA (poli-hidroxialcanoatos), PBS (succinato de polibutileno), e amido.

[9] Os poliésteres biodegradáveis são os poliésteres alifáticos e semi-aromáticos - conforme descrito, por exemplo, nas WO-A 96/15173 e DE-A 10 2005053068.

[10] Em particular, os poliésteres biodegradáveis são poliésteres alifáticos/aromáticos, cuja estrutura é como segue:

A) um componente ácido composto de:

a1) de 30 a 99 % em molar de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático ou seus ésteres, ou uma mistura dos mesmos,

a2) de 1 a 70 % em molar de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático ou seus ésteres, ou uma mistura dos mesmos, e

a3) de 0 a 5 % em molar de um composto que compreende

grupos de sulfonato,

em que o total dos percentuais molares dos componentes a1) a a3) é de 100 %, e

B) um componente diol composto de:

b1) quantidades pelo menos equimolares em relação ao componente A, de um alcanodiol C₂-C₁₂, ou uma mistura dos mesmos, e

b2) de 0 a 2 % em peso, com base na quantidade de poliéster após o estágio I-II (que corresponde à quantidade usada dos componentes A e B menos os vapores de reação removidos), de um composto que contém pelo menos 3 grupos funcionais;

e, se apropriado, um ou mais componentes selecionados de:

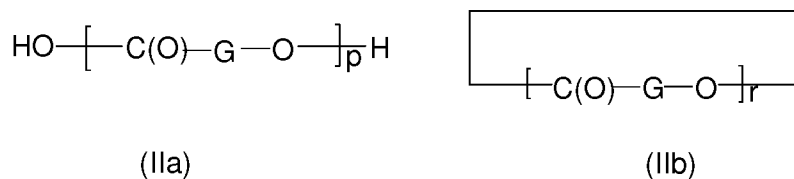
C) um componente selecionado de:

c1) pelo menos composto di-hidróxi compreendendo funções de éter e tendo a fórmula I



em que n é 2, 3 ou 4 e m é um número inteiro de 2 a 250,

c2) pelo menos um ácido hidroxicarboxílico das fórmulas IIa ou Ib



em que p é um número inteiro de 1 a 1500 e r é um número inteiro de 1 a 4, e G é um radical selecionado do grupo consistindo de fenileno, $-(\text{CH}_2)_q-$, em que q é um número inteiro de 1 a 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ e $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$, em que R é metila ou etila,

c3) pelo menos um aminoalcanol C₂-C₁₂, ou pelo menos um aminocicloalcanol C₅-C₁₀, ou uma mistura do mesmo,

c4) pelo menos um diaminoalcano C₁-C₈,

c5) pelo menos um composto de ácido aminocarboxílico

selecionado do grupo consistindo de caprolactama, ácido 1,6-aminocapróico, lauro lactama, ácido 1,12-aminoláurico e ácido 1,11-aminoundecanóico,

ou misturas compostas de C1) a C5,

e

D) de 0,01 a 4 % em peso, com base na quantidade de poliéster após o estágio i-ii, de pelo menos um componente selecionado do grupo d1) a d4)

d1) de um isocianato e/ou isocianurato di- ou oligofuncional,

d2) de um peróxido di- ou oligofuncional,

d3) de um epóxido di- ou oligofuncional,

d4) de uma oxazolina, oxazina, caprolactama e/ou carbodi-imida di- ou oligofuncional;

E) de 0 a 10 % em peso, com base na quantidade de poliéster após o estágio i-ii de um componente selecionado do grupo e1) a e3)

e1) de um lubrificante, tal como erucamida ou um estearato,

e2) de um agente de nucleação, tal como o carbonato de cálcio, tereftalato de polietileno, ou tereftalato de polibutileno,

e3) de um poliéster alifático selecionado do grupo que consiste de ácido polilático, policaprolactona, poli-idroxialcanoato.

[11] Em uma forma de realização preferida, o componente ácido A dos poliésteres semi-aromáticos compreende de 30 a 70 % em molar, em particular de 40 a 60 % em molar, de a1, e de 30 a 70 % em molar, em particular de 40 a 60 % em molar, de a2. Em uma forma de realização particularmente preferida, o componente ácido A dos poliésteres semi-aromáticos compreende mais do que 50 % em molar de ácido dicarboxílico alifático a1). Uma característica destes poliésteres é a excelente biodegradabilidade.

[12] Os ácidos alifáticos e os correspondentes derivados a1 que podem ser usados são geralmente aqueles que têm de 2 a 40 átomos de carbono, preferivelmente de 4 a 14 átomos de carbono. Eles podem ser ou

lineares ou ramificados. Os ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que podem ser usados para os fins da presente invenção são geralmente aqueles que têm de 7 a 10 átomos de carbono e, em particular, aqueles que têm 8 átomos de carbono. Em princípio, entretanto, é também possível usar ácidos dicarboxílicos que tenham um número mais elevado de átomos de carbono, por exemplo, que tenham até 30 átomos de carbono.

[13] Exemplos que podem ser mencionados são: ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido undecanodióico, ácido dodecanodióico, ácido brassílico, ácido tetradecanodióico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido graxo dímero (por exemplo, Empol[®] 1061 da Cognis), ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,4-cicloexanodicarboxílico, ácido 1,3-cicloexanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido itacônico, ácido maléico, anidrido maléico e ácido 2,5-norbornanodicarboxílico.

[14] Os derivados de formação dos ésteres dos ácidos dicarboxílicos alifáticos ou cicloalifáticos acima mencionados, que podem também ser usados e que podem ser mencionados, são, em particular, os dialquil-C₁-C₆-ésteres, tais como dimetila, dietila, di-n-propila, di-isopropila, di-n-butila, di-isobutila, di-terc-butila, di-n-pentila, di-isopentila ou di-n-hexilésteres. É também possível usar anidridos dos ácidos dicarboxílicos.

[15] Os ácidos dicarboxílicos ou seus derivados formadores de ésteres podem ser usados aqui individualmente ou na forma de uma mistura composta de dois ou mais dos mesmos.

[16] É preferível usar ácido succínico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido brassílico, ou seus respectivos derivados formadores de ésteres, ou uma mistura dos mesmos. É particularmente preferível usar ácido succínico, ácido adípico ou ácido sebácico, ou seus respectivos derivados formadores de ésteres, ou uma mistura dos mesmos. É

particularmente preferível usar o ácido adípico ou seus derivados formadores de ésteres, por exemplo seus ésteres alquílicos ou uma mistura dos mesmos. O ácido sebácico ou uma mistura de ácido sebácico com ácido adípico são, preferivelmente, usados como ácido dicarboxílico alifático quando misturas poliméricas tendo componentes ii) “duros” ou “frágeis”, tais como o poli-idroxibutirato ou, em particular, o polilactídeo, são produzidas. O ácido succínico ou uma mistura de ácido succínico com ácido adípico são preferivelmente usados como ácido dicarboxílico alifático quando da produção de misturas de polímeros com componentes ii) “macios” ou “rijos”, exemplos sendo o poli-idroxi-butirato-co-valerato ou o poli-3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato.

[17] O ácido succínico, ácido azeláico, ácido sebácico e ácido brassílico têm a vantagem adicional de serem disponíveis na forma de materiais brutos renováveis.

[18] Os ácidos dicarboxílicos aromáticos a2 que podem ser mencionados são geralmente aqueles que têm de 8 a 12 átomos de carbono e, preferivelmente, aqueles que têm 8 átomos de carbono. Como exemplo, menção pode ser feita do ácido tereftálico, do ácido isoftálico, do ácido 2,6-naftóico e do ácido 1,5-naftóico, e também dos derivados formadores de ésteres dos mesmos. Menção particular pode ser feita aqui dos dialquil C₁-C₆-ésteres, por exemplo, dimetila, dietila, di-n-propila, di-isopropila, di-n-butila, di-isobutila, di-terc-butila, di-n-pentila, di-isopentila ou di-n-hexilésteres. Os anidridos dos ácidos dicarboxílicos a2 são também derivados de formação de ésteres adequados.

[19] Entretanto, em princípio é também possível usar os ácidos dicarboxílicos aromáticos a2 tendo um maior número de átomos de carbono, por exemplo, até 20 átomos de carbono.

[20] Os ácidos dicarboxílicos aromáticos ou seus derivados formadores de ésteres a2 podem ser usados individualmente ou como uma

mistura de dois ou mais dos mesmos. É particularmente preferível usar o ácido tereftálico ou seus derivados formadores de ésteres, tais como o tereftalato de dimetila.

[21] O composto usado contendo grupos de sulfonato usualmente é um dentre os sais de metais alcalinos ou de metais alcalino-terrosos de um ácido dicarboxílico contendo grupos de sulfonato ou seus derivados formadores de ésteres, preferivelmente os sais de metais alcalinos do ácido 5-sulfoisoftálico, ou uma mistura dos mesmos, particularmente preferível o sal sódico.

[22] De acordo com uma das formas de realização preferidas, o componente ácido A compreende de 40 a 60 % em molar de a1, de 40 a 60 % em molar de a2, e de 0 a 2 % em molar de a3.

[23] Os dióis B são geralmente selecionados dos alcanodióis ramificados ou lineares tendo de 2 a 12 átomos de carbono, preferível de 4 a 6 átomos de carbono.

[24] Exemplos de alcanodióis adequados são o etileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,4-dimetil-2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, em particular etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol ou 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol); ciclopentanodiol, 1,4-cicloexanodiol, 1,2-cicloexanodimetanol, 1,3-cicloexanodimetanol, 1,4-cicloexanodimetanol ou 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol. Preferência particular é dada ao 1,4-butanodiol, em particular em combinação com o ácido adípico como componente a1) e 1,3-propanodiol, em particular em combinação com o ácido sebáico como o componente a1). O 1,3-propanodiol tem a vantagem adicional de ser obtenível na forma de um material bruto renovável. É igualmente possível usar misturas de diferentes alcanodióis.

[25] A relação do componente b1 (diol) para diácidos A de uma maneira geral apresentados nos estágios i) e ii) do processo, é de 1,5 a 2,5 e, preferivelmente, de 1,8 a 2,2.

[26] Os compostos b2) preferivelmente compreendem agentes de reticulação que contêm pelo menos três grupos funcionais. Compostos particularmente preferidos têm de três a seis grupos hidróxi. Exemplos que podem ser mencionados são: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, polietetrióis e glicerol, ácido trimésico, ácido trimelítico, anidrido trimelítico, ácido piromelítico e dianidrido piromelítico. Preferência é dada aos polióis, tais como o trimetilolpropano, o pentaeritritol e, em particular, o glicerol. Os compostos b2 podem atuar como agentes de ramificação ou mesmo como agentes de reticulação. Mediante o uso dos componentes b2, é possível construir poliésteres biodegradáveis que são pseudoplásticos. A reologia das fusões melhora; os poliésteres biodegradáveis são mais fáceis de processar, por exemplo, mais fáceis de se estirar pelos processos de solidificação em fusão para dar as folhas. Os compostos b2 têm um efeito de fluidificação por cisalhamento, e a viscosidade, portanto, é reduzida sob carga.

[27] As quantidades usadas dos compostos b2 preferivelmente são de 0,01 a 2 % em peso, com preferência de 0,05 a 1 % em peso, com particular preferência de 0,08 a 0,20 % em peso, com base na quantidade de polímero após o estágio iii).

[28] Os poliésteres sobre os quais as misturas de poliésteres da invenção se baseiam, podem compreender outros componentes lado a lado com os componentes A e B.

[29] Compostos di-hidróxi c1 adequados são o dietileno glicol, o trietileno glicol, o polietileno glicol, o polipropileno glicol e o politetraidrofurano (poliTHF), particularmente preferidos o dietileno glicol, o trietileno glicol e o polietileno glicol, e misturas dos mesmos também podem

ser usadas, como o podem os compostos que tenham diferentes variáveis n (ver fórmula I), por exemplo, o polietileno glicol que compreenda unidades de propileno ($n = 3$), obtenível, por exemplo, pelo uso dos métodos de polimerização por si conhecidos e polimerizando-se primeiro com óxido de etileno e, depois, com óxido de propileno, e particularmente preferível um polímero com base no polietileno glicol com diferentes variáveis n , em que as unidades formadas do óxido de etileno predominam. A massa molar (M_n) do polietileno glicol é geralmente selecionada dentro da faixa de 250 a 8000 g/mol, preferível de 600 a 3000 g/mol.

[30] Em conformidade com uma das formas de realização preferidas para produzir os poliésteres semi-aromáticos, pode-se fazer uso, por exemplo, de 15 a 98 % em molar, preferivelmente de 60 a 99,5 % em molar, dos dióis B, e de 0,2 a 85 % em molar, preferivelmente de 0,5 a 30 % em molar, dos compostos c1 de di-hidróxi, com base na quantidade molar de B e c1.

[31] Os ácidos hidroxicarboxílicos c2) que podem ser usados para a produção dos copoliésteres são: ácido glicólico, o ácido D-, L- ou D,L-láctico, o ácido 6-hidroxiexanóico, derivados cíclicos dos mesmos, tais como o glicolídeo (1,4-dioxano-2,5-diona), D- ou L-dilactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), o ácido p-hidroxibenzóico, ou mesmo seus oligômeros e polímeros, tais como o ácido 3-poli-idroxibutírico, o ácido poli-idroxivalérico, o polilactídeo (por exemplo aquele obtenível na forma de NatureWorks® (Cargill), ou mesmo uma mistura do ácido 3-poli-idroxibutírico com o ácido poli-idroxivalérico (este último sendo obtenível como Biopol® da Zeneca) e, para produzir poliésteres semi-aromáticos, particularmente preferível, o peso molecular baixo e seus derivados cíclicos.

[32] Exemplos de quantidades que podem ser usadas dos ácidos hidroxicarboxílicos são de 0,01 a 50 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 40 % em peso, com base na quantidade de A e B.

[33] O aminoalcanol C_2-C_{12} ou aminocicloalcanol C_5-C_{10} usados (componente C_3), que para os fins da presente invenção também incluem o 4-aminometilciclohexanometanol, são preferivelmente aminoalcanóis C_2-C_6 , tais como o 2-aminoetanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 5-aminopentanol ou 6 aminoexanol, ou mesmo aminocicloalcanóis C_5-C_6 , tais como o aminociclopentanol e o aminocicloexanol, ou uma mistura dos mesmos.

[34] Os diaminoalcanos C_1-C_8 (componente c_4) usados são preferivelmente diaminoalcanos C_4-C_6 , tais como o 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano ou 1,6-diaminoexano (hexametilenodiamina, “HMD”).

[35] Em uma forma de realização preferida para produzir os poliésteres semi-aromáticos, pode-se fazer uso de 0,5 a 99,5 % em molar, preferivelmente de 0,5 a 50 % em molar, de c_3 , com base na quantidade molar de B, e de 0 a 50 % em molar, preferivelmente de 0 a 35 % em molar, de c_4 , com base na quantidade molar de B.

[36] O componente c_5 usado pode compreender ácidos aminocarboxílicos selecionados do grupo que consiste em caprolactama, ácido 1,6-aminocapróico, laurolactama, ácido 1,12-aminoláurico e ácido 1,11-aminoundecanóico.

[37] As quantidades geralmente usadas de c_5 são de 0 a 20 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 10 % em peso, com base na quantidade total dos componentes A e B.

[38] O componente d_1 usado compreende um isocianato ou uma mistura de vários isocianatos. É possível usar di-isocianatos aromáticos ou alifáticos. Entretanto, é também possível usar isocianatos de funcionalidade mais elevada.

[39] Para os fins da presente invenção, um di-isocianato aromático d_1 é especialmente 2,4-di-isocianato de tolileno, 2,6-di-isocianato de tolileno, 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4'-di-isocianato de difenilmetano, 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, 1,5-di-isocianato de naftileno, ou di-isocianato

de xilileno.

[40] Entre estes, particular preferência é dada aos 2,2'-, 2,4'- ou 4,4'-di-isocianato de difenilmetano como componente d1. Estes últimos di-isocianatos são geralmente usados na forma de uma mistura.

[41] Um isocianato d1 que pode também ser usado, tendo três anéis, é o tri(4-isocianatofenil)metano. Os di-isocianatos aromáticos polinucleares são produzidos por meio de exemplo durante a produção dos di-isocianatos com um ou dois anéis.

[42] O componente d1 pode também compreender quantidades secundárias dos grupos uretdiona, por exemplo, até 5 % em peso, com base no peso total do componente d1, por exemplo, para capeamento dos grupos de isocianato.

[43] Para os fins da presente invenção, um di-isocianato alifático d1 é especialmente qualquer dos di-isocianatos de alquileno ou di-isocianatos de cicloalquileno lineares ou ramificados, tendo de 2 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 3 a 12 átomos de carbono, exemplos sendo os 1,6-di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de isoforona ou metilenobis(4-isocianatocicloexano). Di-isocianatos d1 alifáticos particularmente preferidos são o di-isocianato de isoforona e, especialmente, o 1,6-di-isocianato de hexametileno. Entre os isocianuratos preferidos acham-se os isocianuratos alifáticos que derivam dos di-isocianatos de alquileno ou dos di-isocianatos de cicloalquileno, em que estes têm de 2 a 20 átomos de carbono, preferível de 3 a 12 átomos de carbono, exemplos sendo o di-isocianato de isoforona ou o metilenobis(4-isocianatocicloexano). Estes di-isocianatos de alquileno podem ser ou compostos lineares ou ramificados. Preferência particular é dada aos isocianuratos com base no di-isocianato de n-hexametileno, exemplos sendo os trímeros, pentâmeros cíclicos, ou oligômeros superiores de 1,6-di-isocianato de hexametileno.

[44] As quantidades geralmente usadas do componente d1 são de

0,01 a 4 % em peso, preferivelmente de 0,05 a 2 % em peso, particularmente preferível de 0,2 a 1,2 % em peso com base na quantidade de polímero após o estágio iii).

[45] Exemplos de peróxidos di- ou oligofuncionais adequados (componente d2) são os seguintes compostos: peróxido de benzoíla, 1,1-bis(terc-butilperóxi)-3,3,5-trimetilcicloexano, 1,1-bis(terc-butilperóxi)-metilciclododecano, 4,4-bis(butilperóxi)valerato de n-butila, peróxido de dicumila, peroxibenzoato de terc-butila, dibutilperóxido, α,α -bis(terc-butilperóxi)di-isopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxi)hex-3-ina e terc-butilperoxi-cumeno.

[46] A quantidade usada do componente d2 é de 0,01 a 4 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 2 % em peso e, particularmente preferível de 0,2 a 1 % em peso, com base no biopolímero.

[47] O componente d3 usado pode compreender epóxidos difuncionais ou oligofuncionais, tais como: hidroquinona, éter diglicídílico, éter resorcinol diglicídílico, éter 1,6-hexanodiol-diglicídílico e éter bisfenol A diglicídílico hidrogenado. Outros exemplos de epóxidos compreendem o tereftalato de diglicídila, o tetraidroftalato de diglicídila, hexaidroftalato de diglicídila, ftalato de dimetildiglicídila, éter fenileno diglicídílico, éter etileno diglicídílico, éter trimetileno diglicídílico, éter tetrametileno diglicídílico, éter hexametileno diglicídílico, éter sorbitol diglicídílico, éter poliglicerol diglicídílico, éter pentaeritritol poliglicídílico, éter diglicerol poliglicídílico, éter glicerol poliglicídílico, éter trimetilol-propano poliglicídílico, éter resorcinol diglicídílico, éter neopentil glicol diglicídílico, éter etileno glicol diglicídílico, éter dietileno glicol diglicídílico, éter polietileno glicol diglicídílico, éter propileno glicol diglicídílico, éter dipropileno glicol diglicídílico, éter polipropileno glicol diglicídílico e éter polibutileno glicol diglicídílico.

[48] Um componente particularmente adequado d3a é um

copolímero que compreende grupos epóxi e com base em estireno, éster acrílico e/ou éster metacrílico d3a. As unidades que carregam grupos epóxi são preferivelmente (met)acrilatos de glicidila. Composto que têm comprovado serem vantajosos são os copolímeros que têm uma proporção de mais do que 20 % em peso, particularmente preferível mais do que 30 % em peso, e com particular preferência mais do que 50 % em peso, de metacrilato de glicidila no copolímero. O peso equivalente de epóxi (EEW) nestes polímeros é preferivelmente de 150 a 3000 g/equivalente, particularmente preferível de 200 a 500 g/equivalente. O peso molecular médio (média ponderada) M_w dos polímeros é preferivelmente de 2000 a 25000, em particular de 3000 a 8000. O peso molecular médio (média numérica) M_n dos polímeros é de preferência de 400 a 6000, em particular de 1000 a 4000. A polidispersibilidade (Q) é geralmente de 1,5 a 5. Os copolímeros do tipo acima mencionado contendo grupos epóxi são comercializados, por exemplo, pela BASF Resins B.V. com a marca comercial de Joncryl[®] ADR. Extensores de cadeia particularmente adequados são o Joncryl[®] ADR 4368, acrilatos de cadeia longa, como descritos no Pedido EP nº 08166596.0, e Cardura[®] E10 da Shell.

[49] A quantidade de componente d3 usado, com base no biopolímero, é de 0,01 a 4 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 2 % em peso e, particularmente preferível, de 0,2 a 1 % em peso. O componente d3 pode também ser usado como removedor de ácido. Nesta forma de realização, é preferível que a concentração usada de d3 seja de 0,01 a 0,5 % em peso (estágio Ivã), e que esta seja seguida pela extensão de cadeia com o uso dos componentes d1, d2 e/ou d3a (estágio ivb), cuja concentração adicionada é preferivelmente de 0,2 a 1,2 % em peso.

[50] O componente d4 usado pode compreender oxazolinias di- ou oligofuncionais, oxazinas, caprolactamas e/ou carbodi-imidas.

[51] As bis-oxazolinias são geralmente obteníveis pelo processo

apresentado em Angew. Chem. Int. Ed., volume 11 (1972), pp. 287-288. bis-oxazolinas e bizoxazinas particularmente preferidas são aquelas em que o membro em ponte é uma ligação única, um grupo $(CH_2)_z$ -alquileno, em que $z = 2, 3$ ou 4 , por exemplo, metileno, etano-1,2-di-ila, propano-1,3-di-ila, ou propano-1,2-di-ila, ou um grupo fenileno. Bis-oxazolinas particularmente preferidas que possam ser mencionadas são as 2,2'-bis(2-oxazolina), bis(2-oxazolinil)metano, 1,2-bis(2-oxazolinil)-etano, 1,3-bis(2-oxazolinil)propano ou 1,4-bis(2-oxazolinil)butano, em particular 1,4-bis(2-oxazolinil)benzeno, 1,2-bis(2-oxazolinil)benzeno ou 1,3-bis(2-oxazolinil)benzeno. Outros exemplos são: 2,2'-bis(2-oxazolina), 2,2'-bis(4-metil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4,4'-dimetil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4-etil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4,4'-dietil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4-propil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4-butil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4-hexil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4-fenil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4-cicloexil-2-oxazolina), 2,2'-bis(4-benzil-2-oxazolina), 2,2'-p-fenilenobis(4-metil-2-oxazolina), 2,2'-p-fenilenobis(4,4'-dimetil-2-oxazolina), 2,2'-m-fenilenobis(4-metil-2-oxazolina), 2,2'-m-fenilenobis(4,4'-dimetil-2-oxazolina), 2,2'-hexametilenobis(2-oxazolina), 2,2'-octametilenobis(2-oxazolina), 2,2'-decametilenobis(2-oxazolina), 2,2'-etilenobis(4-metil-2-oxazolina), 2,2'-tetrametilenobis(4,4'-dimetil-2-oxazolina), 2,2'-9,9'-difenoxietanobis(2-oxazolina), 2,2'-cicloexilenobis(2-oxazolina) e 2,2'-difenilenobis(2-oxazolina).

[52] Bis-oxazinas preferidas são a 2,2'-bis(2-oxazina), bis(2-oxazinil)metano, 1,2-bis(2-oxazinil)etano, 1,3-bis(2-oxazinil)propano ou 1,4-bis(2-oxazinil)butano, em particular 1,4-bis(2-oxazinil)benzeno, 1,2-bis(2-oxazinil)benzeno ou 1,3-bis(2-oxazinil)-benzeno.

[53] As carbodi-imidas e as carbodi-imidas poliméricas são comercializadas, por exemplo, pela Lanxess, com a marca comercial de Stabaxol[®], ou pela Elastogran, coma marca comercial de Elastostab[®].

[54] Exemplos são: N,N'-di-2,6-di-isopropilfenilcarbodi-imida,

N,N'-di-o-tolilcarbodi-imida, N,N'-difenilcarbodi-imida, N,N'-dioctildecil carbodi-imida, N,N'-di-2,6-dimetilfenilcarbodi-imida, N-tolil-N'-cicloexil carbodi-imida, N,N'-di-2,6-di-terc-butilfenilcarbodi-imida, N-tolil-N'-fenilcarbodi-imida, N,N'-di-p-nitrofenilcarbodi-imida, N,N'-di-p-amino-fenilcarbodi-imida, N,N'-di-p-hidroxifenilcarbodi-imida, N,N'-dicicloexilcarbodi-imida, N,N'-di-p-tolilcarbodi-imida, p-fenilenobis-di-o-tolilcarbo-di-imida, p-fenilenobis-dicicloexilcarbodi-imida, hexametileno-bis-dicicloexilcarbodi-imida, 4,4'-dicicloexilmetanocarbodi-imida, etilenobisdifenilcarbodi-imida, N,N'-benzilcarbodi-imida, N-octadecil-N'-fenilcarbo-di-imida, N-benzyl-N'-fenilcarbodi-imida, N-octadecil-N'-tolilcarbo-di-imida, N-cicloexil-N'-tolilcarbodi-imida, N-fenil-N'-tolil-carbodi-imida, N-benzyl-N'-tolilcarbodi-imida, N,N'-di-o-etilfenilcarbo-di-imida, N,N'-di-p-etilfenilcarbodi-imida, N,N'-di-o-isopropilfenilcarbo-di-imida, N,N'-di-p-isopropilfenilcarbodi-imida, N,N'-di-o-isobutilfenil-carbodi-imida, N,N'-di-p-isobutilfenilcarbodi-imida, N,N'-di-2,6- dietilfenilcarbodi-imida, N,N'-di-2-etil-6-isopropilfenilcarbodi-imida, N,N'-di-2-isobutil-6-isopropilfenilcarbodi-imida, N,N'-di-2,4,6-trimetilfenilcarbodi-imida, N,N'-di-2,4,6-tri-isopropilfenilcarbodi-imida, N,N'-di-2,4,6-tri-isobutil-fenilcarbodi-imida, di-isopropilcarbodi-imida, dimetilcarbodi-imida, di-isobutilcarbodi-imida, dioctilcarbodi-imida, terc-butilisopropilcarbodi-imida, di- β -naftilcarbodi-imida e di-terc-butilcarbo-di-imida.

[55] A quantidade do componente d4 usado, com base no biopolímero, é de 0,01 a 4 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 2 % em peso, e particularmente preferível de 0,2 a 1 % em peso. O componente d4 também pode ser usado como removedor de ácido. Nesta forma de realização, é preferível que a concentração usada do d4 seja de 0,01 a 0,5 % em peso (estágio iva), e que esta seja seguida pela extensão de cadeia com o uso dos componentes d1, d2 e/ou d3 (estágio ivb), cuja concentração adicionada é preferivelmente de 0,2 a 1,2 % em peso.

[56] Em uma forma de realização preferida do processo da invenção, entre os estágios iii) e iv), ou durante o estágio iv), um componente selecionado do seguinte grupo é acrescentado: lubrificantes (e1), agentes de nucleação (e2) e/ou compatibilizadores (e3). É particularmente preferível que o componente E seja adicionado no final do estágio iii).

[57] Lubrificantes particulares ou agentes de liberação de moldes (componente e1) que têm provado serem bem sucedidos são os hidrocarbonetos, álcoois graxos, ácidos carboxílicos superiores, sais de metais de ácidos carboxílicos superiores, por exemplo, o estearato de cálcio ou o estearato de zinco, amidas de ácido graxo, tais como a erucamida, e tipos de cera, por exemplo as ceras de parafina, as ceras de abelha ou as ceras montanha. Lubrificantes preferidos são a erucamida e/ou os tipos de cera e, particularmente preferíveis as combinações dos mesmos lubrificantes. Tipos de cera preferidos são as ceras de abelhas e as ceras de ésteres, em particular o monoestearato de glicerol ou o dimetilsiloxano, ou o polidimetilsiloxano, por exemplo, Belsil® DM da Wacker. Pela adição dos lubrificantes antes da extensão de cadeias, os lubrificantes podem ser ligados, em alguma extensão, à cadeia polimérica. Este método pode prover supressão eficaz da exsudação prematura dos lubrificantes das composições poliméricas acabadas.

[58] A quantidade adicionada do componente e1 é geralmente de 0,05 a 2,0 % em peso e, preferivelmente, de 0,1 a 1,0 % em peso, com base na composição polimérica no final do estágio iii).

[59] Os agentes de nucleação (componentes e2) que podem ser usados são geralmente compostos inorgânicos, tais como o talco, giz, mica, óxidos de silício ou sulfato de bário. Os compostos que têm provado serem particularmente bem sucedidos para os poliésteres da invenção são os poliésteres aromáticos, tais como o tereftalato de polietileno e, em particular, o tereftalato de polibutileno. Surpreendentemente, foi observado que os agentes de nucleação e2 são substancialmente mais eficazes quando

adicionados após o estágio iii) do que quando adicionado após o estágio iv). A quantidade usada do agente de nucleação pode ser reduzida a cerca de metade para o mesmo efeito técnico, por exemplo, a rápida cristalização e ausência de pegajosidade. Em outras palavras, são obtidas composições poliméricas que, não obstante elas ainda tenham muito boa biodegradabilidade em virtude de seu baixo conteúdo de blocos aromáticos, ainda são não pegajosas do comportamento melhorado da cristalização.

[60] A quantidade do componente e2 adicionado é geralmente de 0,05 a 10,0 % em peso, preferivelmente de 0,05 a 5,0 % em peso e, particularmente preferível, de 0,1 a 1,0 % em peso, com base na composição polimérica no final do estágio iii).

[61] Os compatibilizadores que têm provado serem vantajosos compreendem poliésteres alifáticos, tais como o ácido polilático, policaprolactona, poli-idroxialcanoato ou ácido poliglicólico (PGA). Quando adicionados no final do estágio iii), eles podem tornar-se ligados à cadeia polimérica em alguma extensão. A compatibilidade melhorada das misturas poliméricas é obtida quando os poliésteres alifáticos ou semi-aromáticos são mais tarde misturados com estes poliésteres, tais como o ácido polilático, a policaprolactona ou o poli-idroxialcanoato, e é frequentemente possível omitir o uso de outros compatibilizadores. Se os poliésteres alifáticos ou semi-aromáticos forem misturados após a extensão da cadeia com um dos parceiros de mistura acima mencionados, os componentes poliméricos terão menor compatibilidade. Nesses casos é frequentemente necessário adicionar um compatibilizador à mistura polimérica.

[62] A quantidade adicionada do componente e3 é geralmente de 0,05 a 15,0 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 8,0 % em peso, e com particular preferência de 0,1 a 5,0 % em peso, com base na composição polimérica no final do estágio iii).

[63] Particular preferência é dada aos poliésteres semi-aromáticos

biodegradáveis, os quais compreendem, como ácido dicarboxílico alifático [componente a1)], ácido succínico, ácido adípico, ou ácido sebácico, seus ésteres, ou mistura dos mesmos; como ácido dicarboxílico aromático [componente a2)], o ácido tereftálico ou seus ésteres; como componente diol (componente B), 1,4-butanodiol ou 1,3-propanodiol; como componente b2), glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, e como componente d1) diisocianato de hexametileno.

[64] O processo da invenção também pode ser usado para produzir poliésteres alifáticos. Os poliésteres alifáticos são poliésteres feitos de alcanodióis C_2 - C_{12} alifáticos e de ácidos alcano C_4 - C_{36} alifáticos dicarboxílicos, tais como o succinato de polibutileno (PBS), o adipato de polibutileno (PBA), o adipato succinato de polibutileno (PBSA), o sebacato succinato de polibutileno (PBSSe), o adipato sebacato de polibutileno (PBSeA), sebacato de polibutileno (PBSe), ou as poliesteramidas correspondentes. Os poliésteres alifáticos são comercializados pela Showa Highpolymers como Bionolle, e pela Mitsubishi como GSPla. A EP 09165370.1 descreve desenvolvimentos mais recentes.

[65] As viscosidades intrínsecas de acordo com a DIN 53728 dos poliésteres alifáticos produzidos pelo processo da invenção são geralmente de 150 a 320 cm^3/g e, preferivelmente, de 150 a 250 cm^3/g . O MVR (velocidade de fusão em volume) de acordo com a EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg em peso) é, em geral, de 0,1 a 70 $cm^3/10$ minutos, preferivelmente de 0,8 a 70 $cm^3/10$ minutos e, em particular, de 1 a 60 $cm^3/10$ minutos. Os números de ácido de acordo com a DIN EN 12634 são geralmente de 0,01 a 1,2 mg de KOH/g, preferivelmente de 0,01 a 1,0 mg de KOH/g, e com particular preferência de 0,01 a 0,7 mg de KOH/g.

[66] Os poliésteres alifáticos e semi-aromáticos mencionados e as misturas de poliésteres da invenção, são biodegradáveis.

[67] Para os fins da presente invenção o aspecto “biodegradável” é

obtido por uma substância ou uma mistura de substâncias, se esta substância ou a mistura de substâncias apresentar, como definido na DIN EN 13432, um grau de biodegradação percentual de pelo menos 90 %.

[68] A biodegradação geralmente leva à decomposição dos poliésteres ou mistura de poliésteres em um período de tempo apropriado e demonstrável. A degradação pode ter lugar por uma via enzimática, hidrolítica ou oxidativa, e/ou através da exposição à radiação eletromagnética, tal como a radiação UV, e pode na maioria das vezes ser executada predominantemente através da exposição aos microorganismos, tais como bactérias, leveduras, fungos e algas. A biodegradabilidade pode, por exemplo, ser quantificada pela mistura do poliéster com o composto e armazenando-se por um período específico. Como exemplo, de acordo com a DIN EN 13432, o ar livre de CO₂ é passado através do composto sazonado durante o processo de composição, e o composto é submetido a um perfil de temperatura definido. A biodegradabilidade aqui é definida como um grau percentual da biodegradação por meio da relação da quantidade líquida de CO₂ liberada do espécime (após a dedução da quantidade de CO₂ liberada pelo composto sem espécime) até a quantidade máxima de CO₂ que possa ser liberada do espécime (calculada do conteúdo de carbono do espécime). Os poliésteres biodegradáveis ou as misturas de poliésteres biodegradáveis geralmente apresentam sinais marcantes de degradação após apenas uns poucos dias da composição, exemplos sendo o crescimento fúngico, a quebra e a perfuração.

[69] Outros métodos para determinar a biodegradabilidade são descritos, como exemplo, nas ASTM D5338 e ASTM D6400.

[70] Os poliésteres semi-aromáticos são geralmente copoliésteres aleatórios, isto é, as unidades diácidas aromáticas e alifáticas são incorporadas inteiramente de forma aleatória. A distribuição dos comprimentos dos blocos individuais pode ser calculada pelo método de B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie* [Basic principles of macromolecular chemistry].

Como descrito por Witt *et al.* em J. Environ. Pol. Degradation, Volume 4, nº 1 (1996), página 9, a degradação dos oligômeros de modelo aromático, em que $n \geq 3$ no composto é normalmente muito lenta. Entretanto, no caso dos poliésteres semi-aromáticos, as estruturas de bloco são rapidamente degradadas.

[71] A massa molar (M_n) dos poliésteres semi-aromáticos preferidos situa-se geralmente na faixa de 1000 a 100000 g/mol, em particular na faixa de 9000 a 75000 g/mol, preferivelmente na faixa de 20000 a 50000 g/mol, e sua massa molar (M_w) é geralmente de 50000 a 300000 g/mol, preferivelmente de 75000 a 200000 g/mol, e sua relação de M_w/M_n é geralmente de 1 para 6, preferivelmente de 2 para 4. O ponto de fusão situa-se na faixa de 60 a 170°C, preferivelmente na faixa de 80 a 150°C.

[72] A MVR (velocidade de fusão em volume) de acordo com a EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg em peso) após o estágio 4, é em geral de 0,5 a 6,0 cm³/10 minutos, preferivelmente de 1,0 a 5,0 cm³/10 minutos, e particularmente preferível de 1,5 a 3 cm³/10 minutos.

[73] As viscosidades intrínsecas dos poliésteres biodegradáveis alifáticos/aromáticos de acordo com a DIN 53728 são geralmente elevadas e de 160 a 250 cm³/g, preferivelmente de 170 a 220 cm³/g. A dimensão para as viscosidades intrínsecas abaixo é sempre fornecida em cm³/g.

[74] É desejável fornecer copoliésteres alifáticos/aromáticos que não apenas tenham elevada viscosidade intrínseca, mas que tenham também baixo número de ácido de acordo com a DIN EN 12634. Quanto mais baixo o número de ácido dos copoliésteres alifáticos/aromáticos, mais elevada a resistência à hidrólise dos poliésteres, ou sozinhos ou em uma mistura com biopolímeros tais como o amido (termoplastificado ou não plastificado), o polilactídeo (PLA), os poli-idroxiacanoatos, o poliéster alifático tal como o Bionolle®, a celulose ou a policaprolactona. A vida de prateleira dos poliésteres ou das misturas de poliésteres melhora conformemente.

[75] É, além disso, mais fácil estenderem as cadeias os pré-poliésteres obteníveis no estágio iii), no qual estes têm um pequeno número de ácido de acordo com a DIN EN 12634 - $< 1,2$ mg de KOH/g, de preferência $< 1,0$ mg de KOH/g, particularmente preferível $< 0,9$ mg de KOH/g. O resultado são os curtos tempos de permanência com o aumento da massa molar mais eficaz e pouco aumento no número de ácido no seguinte estágio iv). É possível conseguir que se evite as reações colaterais quase completamente, ou a formação indesejável dos olhos de peixe. Existe uma possibilidade preferida para reduzir ainda mais o número de ácido se os pré-poliésteres obtidos no estágio iii) forem tratados em uma etapa intermediária ivb) com removedores de ácidos, tais como d3 e/ou d4, e apenas depois submetidos à extensão de cadeia ivb).

[76] Especialmente, os copoliésteres biodegradáveis da invenção (cadeia estendida - ver a reivindicação 13) com um pequeno número de ácido e baixa MVR têm as seguintes vantagens:

- menos redução do peso molecular durante o processamento, tal como, por exemplo, a composição com amido
- melhor estabilidade em armazenagem
- melhor estabilidade em fusão durante a produção de folhas, e
- por causa do alto peso molecular, excelentes características de desempenho na moldagem de injeção e, em particular, durante a extrusão.

[77] O processo da invenção é descrito em mais detalhes abaixo.

[78] Os componentes A, B, e, se apropriado, C são misturados em um estágio preliminar. Os materiais geralmente misturados são 1,0 mol de equivalentes de uma mistura composta de ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos ou seu éster (componente A), de 1,1 a 1,5 mol de equivalentes, preferivelmente de 1,2 a 1,4 mol de equivalentes, dos compostos de di-hidróxi

alifático (componente b1), e de 0 a 2 % em peso, preferivelmente de 0,01 a 0,5 % em peso, com base na quantidade de polímero após o estágio iii), de um composto b2; se apropriado, outros comonômeros (componente C) são igualmente pré-misturados.

[79] Em um procedimento preferido, os ácidos dicarboxílicos são usados na forma de ácidos livres (componente A). A mistura, aqui, é misturada nas relações de mistura acima mencionadas - sem a adição de qualquer catalisador - para dar uma pasta, cuja temperatura é usualmente controlada de 20 a 70°C.

[80] Como uma alternativa a isto, os ésteres líquidos dos ácidos dicarboxílicos (componente A) são misturados com o composto de di-hidróxi e, se apropriado, outros comonômeros, nas relações de mistura acima mencionadas - sem a adição de qualquer catalisador - geralmente em uma temperatura de 140 a 200°C.

[81] Em uma outra alternativa, um ou ambos os ácidos dicarboxílicos é/são esterificados em um estágio preliminar com os compostos de di-hidróxi alifático para dar um poliéster puramente alifático ou aromático, e este é então misturado com o outro ácido dicarboxílico respectivo e outro composto de hidróxi alifático, e também, se apropriado, o composto b2. Como exemplo, o tereftalato de polibutileno e/ou o adipato de polibutileno podem ser usados neste estágio preliminar.

[82] No estágio i), o líquido, a lama e/ou a pasta descritos acima (estágio preliminar), compostos de ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos (A) e de um composto (b1) de di-hidróxi alifático, se apropriado o composto (b2), e de outros comonômeros (componente C), são esterificados na presença de 0,001 a 1 % em peso, preferivelmente de 0,03 a 0,2 % em peso, com base na quantidade de polímero após o estágio i-ii, de um catalisador, até uma viscosidade intrínseca que é geralmente de 5 a 15 cm³/g de acordo com a DIN 53728.

[83] O componente de diol em excesso é geralmente removido por destilação e, depois, por exemplo, por remoção em destilação, retornado ao circuito.

[84] No estágio i), ou a quantidade inteira ou uma porção - de preferência de 50 a 80 partes - do catalisador é medida. Os catalisadores usados comumente compreendem compostos de zinco, alumínio e, em particular, compostos de titânio. Outra vantagem dos catalisadores de titânio, tais como o ortotitanato de tetrabutila ou o ortotitanato de tetra(isopropila), em comparação com os compostos de estanho, compostos de antimônio, compostos de cobalto e compostos de chumbo frequentemente usados na literatura, por exemplo, o dioctanoato de estanho, é que as quantidades residuais que permanecem dentro do produto do catalisador ou produtos de jusante do catalisador, são menos tóxicas. Esta circunstância é particularmente importante nos poliésteres biodegradáveis, uma vez que eles passam diretamente para o ambiente, por exemplo, na forma de sacos de adubos compostos ou folhas de palha.

[85] Simultaneamente, no estágio i), uma temperatura de 180 a 260°C e, preferivelmente, de 220 a 250°C, e também uma pressão de 0,6 a 1,2 bar e, preferivelmente, de 0,8 a 1,1 bar, são estabelecidas. O estágio i) pode ser realizado em uma montagem de mistura, tal como um hidrociclone. Tempos de permanência típicos são de 1 a 2 horas.

[86] Os estágios i) e ii) são vantajosamente realizados em um reator único, tal como um reator de torre (ver, por exemplo, a WO 03/042278 e a DE-A 199 29 790), o reator tendo os interiores apropriados para cada estágio.

[87] Outro componente b1 e também o componente c) opcional podem ser adicionados, se apropriado, no estágio i) e/ou ii). A relação do componente B (diol) para os diácidos A estabelecidos no estágio i) é geralmente de 1,5 a 2,5 e, preferivelmente, de 1,8 a 2,2.

[88] No estágio ii), o líquido obtido no estágio i (esterificação) é

alimentado, se apropriado junto com a quantidade residual do catalisador, a um reator apropriado para a reação de pré-condensação. Os reatores que tenham provado serem adequados para a reação de pré-condensação, são um reator de feixes de tubos, uma cascata de reatores, ou uma coluna de bolhas e, em particular, uma cascata de fluxo descendente, se apropriado com unidade de desgasificação (procedimento iia). As temperaturas de reação ajustadas são geralmente de 230 a 270°C, preferivelmente de 240 a 260°C, e as pressões estabelecidas no início do estágio ii) são geralmente de 0,1 a 0,5 bar, preferivelmente de 0,2 a 0,4 bar, e as pressões ajustadas no final do estágio ii) são geralmente de 5 a 100 mbar, preferivelmente de 5 a 20 mbar. Com o uso dos tempos de permanência de 60 a 160 minutos, é possível produzir pré-poliésteres alifáticos/aromáticos cuja viscosidade intrínseca seja de 20 a 60 cm³/g, preferivelmente de 25 a 55 cm³/g, de acordo com a DIN 53728. Os números de ácido de acordo com a DIN EN 12634 dos pré-poliésteres podem ainda variar muito após o estágio ii) como uma função do método de produção. Se o estágio preliminar se inicia a partir dos ésteres dicarboxílicos correspondentes, o número de ácido no final do estágio ii) é comparativamente pequeno. Entretanto, neste caso, os números de ácido aumentam no decurso do estágio iii). Os números de ácido de acordo com a DIN EN 12634 no final do estágio ii) são em geral de 0,7 a 2 mg de KOH/g.

[89] Os reatores de torre descritos em detalhes nas WO-A 03/042278 e WO-A 05/042615 provaram ser particularmente vantajosos para a reação de pré-condensação ii), na qual a corrente do produto é passada co-correntemente através de um evaporador de película em queda única ou de múltiplos estágios, em que os vapores da reação - em particular água, THF e, se forem usados ésteres dicarboxílicos, álcoois - são extraídos em uma pluralidade de sítios distribuídos através do reator (procedimento i-ib). O procedimento de co-corrente descrito nas WO-A 03/042278 e WO-A 05/042615, com remoção contínua dos vapores de reação - pelo menos em

uma pluralidade de locais - é expressamente incorporado aqui como referência. Este procedimento, em particular, tem as seguintes vantagens:

- as bombas para o transporte da corrente do produto podem ser substancialmente omitidas; um método de fluxo gravimétrico mais simples pode ser usado para o desenvolvimento do produto; o reator pode ser desenvolvido em pressão levemente superatmosférica, ou na pressão atmosférica, ou com o uso de pressão levemente subatmosférica (ver acima);
- em um procedimento que seja, em qualquer caso, muito não agressivo, a remoção contínua dos vapores de reação *in situ* da mistura de reação altera o equilíbrio para o lado dos produtos de reação; a rápida remoção dos vapores de reação, além disso, evita, ou pelo menos elimina, as reações colaterais;
- com o uso do procedimento descrito acima, é geralmente possível produzir pré-poliésteres alifáticos/aromáticos cuja viscosidade intrínseca seja de 25 a 55 cm³/g de acordo com a DIN 53728; estes pré-poliésteres, além disso, têm muito baixos números de ácido de acordo com a DIN 12634.

[90] Os vapores de reação, que consistam essencialmente de água e, se ésteres dicarboxílicos forem usados, de álcool, ou - se o 1,4-butanodiol for usado - do subproduto de diol e THF, são removidos por processos de destilação convencionais e retornados ao processo.

[91] Na etapa de policondensação iii) um desativador para o catalisador é misturado, se apropriado, com o poliéster pré-condensado. Desativadores que podem, em particular, ser usados são os compostos de fósforo: ou organofosfitos tais como o ácido fosfonoso ou o ácido forforoso. É particularmente recomendável usar desativadores se os catalisadores de titânio de alta reatividade forem usados. As quantidades que podem ser adicionadas dos desativadores são de 0,001 a 0,1 % em peso, preferivelmente de 0,01 a 0,05 % em peso, com base na quantidade de polímero após o estágio

iii). A relação de Ti/P preferivelmente estabelecida é de 1,3 a 1,5: 1 e, em particular preferível, de 1,1 a 1,3:1.

[92] Se apropriado, um estabilizador da cor para o processo de condensação é misturado com o poliéster pré-condensado na etapa de policondensação iii). Os estabilizadores da cor que podem ser usados são, em particular, os compostos de fósforo. Exemplos são o ácido fosfórico, o ácido fosforoso, o fosfito de trifenila, o fosfato de trifenila, IrgafosPEPQ, hipofosfito de sódio e fosfito de sódio. Estes compostos de fósforo podem também ser usados na forma de uma mistura. O uso de estabilizadores da cor geralmente conduz a uma redução no índice de condensação. O fosfato de trifenila é um estabilizador da cor particularmente adequado, tendo em vista não existir nenhum efeito adverso sobre a taxa de condensação.

[93] Uma quantidade dos estabilizadores da cor que pode ser adicionada é de 0,001 a 1,5 % em peso, preferivelmente de 0,01 a 1,0 % em peso, com base na quantidade do polímero após o estágio iii). É preferível estabelecer uma relação de Ti/P (mol/mol) de 1,0: 0,3 a 1,0 e, com particular preferência, de 1,0: 0,5 a 1,0.

[94] Na etapa de policondensação iii), um ativador para o processo de condensação é, se apropriado, misturado com o poliéster de pré-condensado. Ativadores que podem ser usados são, em particular, os compostos de fósforo. Exemplos são o hidrogenofosfato dissódico, o hipofosfito de cálcio, o fosfito de cálcio, fosfato de cálcio, hipofosfito de sódio, fosfito de sódio, fosfito de trifenila, fosfato de trifenila, fosfato de trimetila, fosfato de trietila, fosfato de tripropila, fosfato de tributila, Irgafos 168. Estes compostos de fósforo também podem ser usados na forma de uma mistura. Ativadores particularmente adequados são o hidrogenofosfato dissódico e o fosfito de sódio. Uma quantidade dos ativadores que pode ser adicionada é de 0,001 a 1,5 % em peso, preferivelmente de 0,01 a 1,0 % em peso, com base na quantidade de polímero após o estágio iii). É preferível

estabelecer uma relação de Ti/P (mol/mol) de 1,0 a 1,5:1 e, com particular preferência, de 1,1 a 1,3:1.

[95] O uso combinado do estabilizador da cor com o ativador é de particular interesse, um exemplo sendo a combinação de fosfato de trifenila/hidrogenofosfato dissódico.

[96] O processo de policondensação tem lugar no fato de que é conhecido como um acabador. Os acabadores que têm sido provados serem particularmente adequados são os reatores tais como um reator de disco rotativo ou um reator de gaiola, estes sendo descritos nas U.S. 5779986 e EP 719582. Este último reator, em particular, considera o fato de que a viscosidade do poliéster aumenta com o tempo de reação crescente. As temperaturas de reação ajustadas são geralmente de 220 a 270°C, preferivelmente de 230 a 250°C, e as pressões estabelecidas são geralmente de 0,2 a 5 mbar, preferivelmente de 0,5 a 3 mbar. Com o uso dos tempos de permanência de 30 a 90 minutos, preferivelmente de 40 a 80 minutos, é possível produzir poliésteres alifáticos/aromáticos com viscosidade intrínseca de acordo com a DIN 53728 de 70 a 120 cm³/g, e números de ácido de acordo com a DIN EN 12634 de 0,5 a 1,2 mg de KOH/g, preferivelmente de 0,6 a 0,9 mg de KOH/g. Pesos moleculares (Mn) típicos são de 10000 a 25000, com pesos moleculares (Mw) de 35000 a 70000 neste estágio.

[97] No processo de extensão de cadeia (estágio iv), o poliéster policondensado é alimentado a uma extrusora, ou a um amassadeira contínua (reator de List), ou a um misturador estático, junto com 0,01 a 4 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 2 % em peso, e com particular preferência de 0,5 a 1,2 % em peso, com base no poliéster. Os seguintes mediais podem ser mencionados como exemplo: o misturador estático pode usar os elementos SMR, SMX ou SMXL, ou uma combinação dos mesmos, por exemplo, da Sulzer Chemtech AG, Suíça; Exemplo de um reator de List, como uma função do setor de aplicação, são: um DISCOTHERM B de eixo único ou os reatores

CRP ou ORP de eixo duplo. As extrusoras que podem ser usadas são as extrusoras de rosca única ou dupla.

[98] Extensores de cadeia que podem ser usados são os isocianatos ou isocianuratos d1, peróxidos d2 e epóxidos d3a descritos acima. Como exemplo, estes são di-isocianatos selecionados do grupo que consiste em 2,4-di-isocianato de tolileno, 2,6-di-isocianato de tolileno, 4,4'- e 2,4'-di-isocianato de difenilmetano, 1,5-di-isocianato de naftaleno, di-isocianato de xilileno, di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de pentametileno, di-isocianato de isoforona e metilenobis(4-isocianatociclo-hexano). Preferência particular é dada ao di-isocianato de hexametileno.

[99] Para a produção de poliésteres dentro da faixa de viscosidade reivindicada que simultaneamente tem baixos números de ácido, pode ser vantajoso adicionar o que é conhecido como removedores de ácido, por exemplo, os componentes d3 e d4 descritos na introdução. A concentração aqui usada é preferivelmente de 0,01 a 2,0 % em peso e, em particular, de 0,02 a 1,0 % em peso, com base na mistura polimérica. É recomendável acrescentar os removedores de ácido no início, durante ou no final do estágio iii), ou em uma etapa iva) a montante antes do processo de extensão de cadeia ivb). Extensores de cadeia particularmente adequados são os componentes d1, d2 e d3a. No entanto, é também possível adicionar os removedores de ácido d3 e d4 após a adição dos extensores de cadeia d1 e d2.

[100] A reação de extensão de cadeia (poliadição, estágio iv) tem lugar nas temperaturas de reação de 220 a 270°C, preferivelmente de 230 a 250°C, e na pressão superatmosférica ou na pressão atmosférica, como uma função do sistema usado. Com o uso dos tempos de permanência de 2 a 30 minutos, preferivelmente de 4 a 15 minutos, é possível produzir poliésteres alifáticos/aromáticos cuja viscosidade intrínseca seja de 160 a 250 cm³/g de acordo com a DIN 53728, e cujos números de ácido de acordo com a DIN EN 12634 sejam preferivelmente de 0,5 a 1,2 mg de KOH/g e, particularmente

preferível, de 0,6 a 1,0 mg de KOH/g. A MVR (velocidade de fusão em volume) de acordo com a EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg em peso), após o estágio 4, é, geralmente, de 0,5 a 6,0 cm³/10 minutos, preferivelmente de 1,0 a 5,0 cm³/10 minutos, e particularmente preferível de 1,5 a 3 cm³/10 minutos.

[101] Embora os compostos b2 atuem como descrito acima, em particular como agentes de reticulação, os isocianatos atuam em baixas temperaturas, em particular como extensores de cadeias lineares. Se a reação de extensão de cadeia (estágio iv) for realizada em temperaturas relativamente elevadas, em particular em temperaturas acima de 120°C, ocorre a formação de alofanato. O extensor de cadeia então também atua como agente de ramificação e tem influência direta sobre a pseudoplasticidade dos poliésteres biodegradáveis. A reologia da fusão melhora; os poliésteres biodegradáveis são mais fáceis de processar, por exemplo, dando melhores resultados quando processados por processos de solidificação em fusão para fornecer as folhas. Os isocianatos d1 têm um efeito de fluidificação por cisalhamento, e isto significa que a viscosidade decresce sob carga.

[102] O reator no qual a reação em cadeia é realizada tem os interiores descritos acima, estes proporcionando boa mistura da corrente do produto.

[103] Por causa do aumento marcante da viscosidade durante a reação de extensão de cadeia, pode ser vantajoso desenvolver a reação de extensão de cadeia no reator apenas até que o extensor de cadeia tenha pelo menos reagido completamente com uma unidade funcional. O aumento do comprimento da cadeia pode ser completado por meio de exemplo em um vaso agitado separado ou em um tubo sem interiores. Este método pode evitar bloqueios e depósitos nas paredes.

[104] A massa fundida completamente reagida é geralmente transferida diretamente por meio de um filtro de massa fundida ao processo de acabamento, por exemplo, a pelletização sob água.

[105] Os poliésteres alifáticos/aromáticos podem ser produzidos com boa processabilidade e eficiência com o uso do processo de quatro estágios da invenção.

[106] Se a reação de pré-condensação ii) for, por exemplo, realizada em um reator de torre, em que a corrente do produto é passada co-correntemente através de um evaporador de película em queda, e os vapores da reação forem removidos *in situ* da mistura de reação, é possível obter pré-poliésteres cujas viscosidades intrínsecas sejam de 25 a 55 cm³/g de acordo com a DIN 53728 e cujos números de ácido sejam simultaneamente baixos: menores do que 0,9 mg de KOH/g. Se ácidos livres forem usados - por exemplo, o ácido tereftálico - o número de ácido no estágio ii) pode permanecer relativamente elevado, mas no estágio iii) ele cai a menos de 0,9 mg de KOH/g. Estes pré-poliésteres podem dar policondensação mais eficiente e menos agressiva, e, particularmente, com o uso o di-isocianato de hexametileno, eles podem extensão de cadeia mais eficaz e menos agressiva. Com o uso desta forma de realização do processo da invenção, é possível, pela primeira vez, produzir poliésteres alifáticos/aromáticos cuja viscosidade intrínseca seja mais elevada do que 160 cm³/g de acordo com a DIN 53728 e cujo número de ácido seja menor do que 1 mg de KOH/g, e cuja MVR de acordo com a EN ISO1133 seja menor do que 6,0 cm³/10 minutos.

[107] Os poliésteres da invenção (ver as reivindicações 16 e 19) têm excelente processabilidade, porque sua MVR é baixa. Eles também têm um número de ácido muito baixo, e isto, por sua vez, resulta em boa resistência à hidrólise. Os poliésteres da invenção são, portanto, também adequados para a produção das misturas poliméricas biodegradáveis contendo um ou mais componentes selecionados do grupo que consiste de poliéster alifático, tal como o Bionolle® (Showa Highpolymer), policaprolactona, amido (termoplastificado ou não plastificado), celulose, poli-idroxialcanoatos (produtos da PHB Industrial, Tianan, Metabolix), e ácido polilático, tal como

o NatureWorks® (Cargill).

[108] Estas misturas de poliésteres biodegradáveis geralmente compreendem:

i) de 5 a 95 % em peso, preferivelmente de 20 a 80 % em peso, do poliéster da invenção;

ii) de 95 a 5 % em peso, preferivelmente de 80 a 20 % em peso, de pelo menos um ou mais componentes selecionados do grupo consistindo de poliéster alifático, policaprolactona, amido, celulose, polihidroxicanoato, e ácido polilático.

[109] Ao contrário os poliésteres alifáticos/aromáticos conhecidos da técnica anterior têm as seguintes propriedades:

	Número de ácido [mg de KOH/g] DIN 12634	Viscosidade Intrínseca [cm ³ /g] DIN 53728	MVR [cm ³ /10 min] ISO 1133
EaststarBio® (PBAT)	3	-	28
EnPol®G8060 (PBAT)	6,3	174	9

PBAT = adipato-co-tereftalato de polibutileno

MÉTODOS DE TESTE:

[110] O número de ácido foi determinado de acordo com a DIN EN 12634 de outubro de 1998. A mistura de solvente usada consistiu em uma mistura de 1 parte em volume de DMSO, 8 partes em volume de propan-2-ol, e 7 partes em volume de tolueno. A mistura foi aquecida a 50°C, e o circuito usou um eletrodo de haste única e enchimento de cloreto de potássio. A solução padrão usada foi hidróxido de tetrametil-amônio.

[111] A viscosidade intrínseca foi determinada de acordo com a DIN 53728, parte 3, 3 de janeiro de 1985. O solvente usado consistiu na seguinte mistura: fenol/diclorobenzeno, relação em peso de 50/50.

[112] O índice do fluxo de massa fundida em volume (MVR) foi determinado pela ISO 1133. As condições de teste foram de 190°C, 2,16 kg. O tempo de fusão foi de 4 minutos. A MVR dá o índice de extrusão de uma

composição de moldagem de plásticos fundidos através de uma matriz de extrusão de comprimento definido e diâmetro definido sob as condições prescritas: temperatura, carga, e posição do pistão. O volume no tambor de um plastômetro de extrusão extrusado em um tempo definido é determinado.

EXEMPLOS

1. PRODUÇÃO CONTÍNUA DE ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE POLIBUTILENO COM HDI (PROCESSO DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1 A 4)

[113] Para produzir o poliéster biodegradável, 440 kg/hora de tereftalato de dimetila, 510 kg/hora de um pré-poliéster composto de ácido adípico e 1,4-butanodiol (M_n 2000 g/mol), 270 kg/h de 1,4-butanodiol, e 1,0 kg/h de glicerol, foram adicionados continuamente com 0,55 kg/hora de ortotitanato de tetrabutila a uma cascata de múltiplos estágios em tanque agitado. A mistura de reação foi transesterificada na pressão atmosférica dentro de uma cascata em tanque agitado nas temperaturas de 180°C a 210°C e com um tempo de permanência de 2,5 horas, e o metanol do produto de condensação resultante foi removido por destilação. A viscosidade intrínseca (IV) do poliéster resultante de baixo peso molecular foi de 10 cm³/g.

[114] A mistura de reação foi então aquecida a 260°C em um reator de tubo elevador de jusante, no qual a massa fundida é passada (ver a DE 19509551) através de um grande número de tubos aquecidos com a adição de 0,30 kg/hora de ortotitanato de tetrabutila, a pressão é reduzida a 100 mbar, e a maior parte do butanodiol em excesso é removida por destilação. Após um tempo de permanência de 45 minutos, a IV do poliéster era de 23 cm³/g.

[115] Após a adição de 0,28 kg/hora de ácido fosforoso, a mistura de reação foi transferida para um reator de disco rotativo (conforme a U.S. 5.779.986) e policondensada em uma temperatura de 250°C e em uma pressão de 4 mbar por outros 45 minutos, e o excesso de butanodiol remanescente foi removido por destilação.

[116] A IV do poliéster resultante foi de $89 \text{ cm}^3/\text{g}$ e seu número de ácido (AN) foi de 1,0 mg de KOH/g.

[117] Após a reação de policondensação, 8,0 kg/h de di-isocianato de hexametileno (HDI) foram medidos no poliéster em 240°C , com o uso de um sistema de mistura estática. Após um tempo de permanência de 7 minutos, o poliéster foi pelotizado, usando-se um pelotizador subaquático, e secado. A IV do poliéster resultante foi de $191 \text{ cm}^3/\text{g}$, sua massa molar M_n foi de 36000 g/mol (e a M_w foi respectivamente de 125000 g/mol), sua MVR foi de $3 \text{ cm}^3/10$ minutos, e seu AN foi de 1,1 mg de KOH/g. Um reator de List foi usado em uma outra experiência no estágio iv) ao invés de um misturador estático. Os polímeros assim obtidos possuíam propriedades comparáveis (número de ácido, viscosidade intrínseca, MVR).

2. PRODUÇÃO CONTÍNUA DE ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE POLIBUTILENO DE CADEIA ESTENDIDA, COM O USO DE HDI (PROCESSO DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 5 E 6)

[118] Para produzir o poliéster biodegradável, 19 kg/hora de ácido tereftálico, 19 kg/hora de ácido adípico, 32 kg/hora de 1,4-butanodiol e 0,05 kg/hora de glicerol foram misturados fisicamente em 35°C , e depois a mistura foi continuamente transferida para um reator de esterificação (por exemplo, projetado na forma de um hidrociclone como descrito como exemplo na WO 03/042278 A1). A mistura foi esterificada em uma temperatura de 240°C , com um tempo de permanência de 1,5 hora, e em uma pressão de 0,85 bar, com a adição de outros 16 kg/hora de 1,4-butanodiol e 0,022 kg/hora de ortotitanato de tetrabutila (TBOT), e a água do produto de condensação resultante foi removida por destilação, como também o foi algum do excesso de butanodiol. A viscosidade intrínseca (IV) do poliéster de baixo peso molecular resultante foi de $12 \text{ cm}^3/\text{g}$.

[119] A mistura de reação foi então passada através de uma cascata de fluxo descendente (como descrito como exemplo na WO 03/042278 A1)

em uma temperatura em elevação de 250 a 260°C, com um tempo de permanência de 2 horas, e em pressão em queda de 300 mbar a 10 mbar, com a adição de mais 0,012 kg de TBOT/h, e a maior parte do excesso de butanodiol foi removida por destilação. A viscosidade intrínseca (IV) do poliéster resultante foi de 47 cm³/g.

[120] Após a adição de 0,01 kg/hora de ácido fosforoso, a mistura de reação foi transferida para um reator de policondensação (como descrito como exemplo na EP 0719582), e policondensada em uma temperatura de 245°C e em uma pressão de 1 mbar por outros 45 minutos, o excesso do butanodiol remanescente foi removido por destilação. A IV do poliéster resultante foi de 95 cm³/g e seu número de ácido (AN) foi de 0,6 mg de KOH/g. Após a reação de policondensação, 0,4 kg/h de di-isocianato de hexametileno (HDI) foi medido no poliéster em 240°C, com o uso de um sistema estático de mistura. Após um tempo de permanência de 7 minutos, o poliéster foi pelletizado, com o uso de um pelletizador subaquático, e secado. A IV do poliéster resultante foi de 235 cm³/g, sua massa molar Mn foi de 47000 g/mol (e a Mw foi, respectivamente, de 165000 g/mol), sua MVR foi de 1,9 cm³/10 minutos, e seu AN foi de 0,7 mg de KOH/g. UM reator de List foi usado em uma outra experiência no estágio iv), ao invés de um misturador estático. Os polímeros assim obtidos tinha propriedades comparáveis (número de ácido, viscosidade intrínseca, MVR).

3. EXEMPLO COMPARATIVO DA PRODUÇÃO AOS LOTES ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE POLIBUTILENO EM CADEIA ESTENDIDA, COM O USO DE HDI

[121] Para produzir o poliéster biodegradável, 3700 kg de tereftalato de dimetila, 4300 kg de um pré-poliéster composto de ácido adípico e 1,4-butanodiol (Mn 2000 g/mol), 2200 kg de 1,4-butanodiol, 8,5 kg de glicerol e 2,4 kg de ortotitanato de tetrabutila foram adicionados a um tanque agitado. A mistura de reação foi aquecida em estágios dentro de um período de 8 horas a

uma temperatura de 245°C, e ao mesmo tempo a pressão foi reduzida em estágios a 5 mbar, enquanto o excesso de 1,4-butanodiol foi removido mediante destilação. Subsequentemente, 0,6 kg de ácido fosforoso foi então adicionado, com agitação, em vácuo. A viscosidade intrínseca (IV) do poliéster resultante foi de 91 cm³/g e seu número de ácido (AN) foi de 1,3 mg de KOH/g. Após a reação de policondensação, 6,8 kg/h de di-isocianato de hexametileno (HDI) foram medidos no poliéster em 240°C, com o uso de um sistema de mistura estática. Após um tempo de permanência de 7 minutos, o poliéster foi pelletizado, usando-se um pelletizador subaquático, e secado. A IV do poliéster resultante foi de 170 cm³/g, sua massa molar Mn foi de 32000 g/mol (e a Mw foi de 95000 g/mol), sua MVR foi de 6,0 cm³/10 minutos, e seu AN foi de 1,5 mg de KOH/g.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção contínua de um poliéster biodegradável com base nos ácidos dicarboxílicos alifáticos, ou alifáticos aromáticos, e nos compostos di-hidróxi alifáticos, caracterizado pelo fato de que uma mistura composta dos compostos de hidróxi alifático, dos ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e, se apropriado, de outros comonômeros (componente C), é misturada, sem a adição de um catalisador, para dar uma pasta, ou, como uma alternativa, os ésteres líquidos dos ácidos dicarboxílicos são alimentados ao sistema, como também o são o composto de di-hidróxi e, se apropriado, outros comonômeros, sem adição de qualquer catalisador, em que

i) em um primeiro estágio, esta mistura, junto da quantidade inteira ou com uma porção do catalisador, é continuamente esterificada ou, respectivamente, transesterificada;

ii) em um segundo estágio, a transesterificação ou, respectivamente, o produto de esterificação obtido em i), é continuamente pré-condensado até uma viscosidade intrínseca de 20 a 70 cm³/g de acordo com a DIN 53728;

iii) em um terceiro estágio, o produto obtenível de ii) é continuamente policondensado até uma viscosidade intrínseca de 60 a 170 cm³/g de acordo com a DIN 53728, e

iv) em um quarto estágio, o produto obtenível de iii) é reagido continuamente até uma viscosidade intrínseca de 150 a 320 cm³/g de acordo com a DIN 53728 em uma reação de poliadição com 0,01 a 4 % em peso, com base na quantidade de poliéster após o estágio iii), de um isocianato e/ou isocianurato di- ou oligofuncional.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o poliéster biodegradável é composto de:

A) um componente ácido composto de:

a1) de 30 a 99 % em molar de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático ou seus ésteres, ou uma mistura dos mesmos,

a2) de 1 a 70 % em molar de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático ou seus ésteres, ou uma mistura dos mesmos, e

a3) de 0 a 5 % em molar de um composto que compreende grupos de sulfonato,

em que o total dos percentuais molares dos componentes a1) a a3) é de 100 %, e

B) um componente diol composto de:

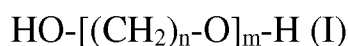
b1) quantidades pelo menos equimolares em relação ao componente A, de um alcanodiol C₂-C₁₂, ou uma mistura das mesmas, e

b2) de 0 a 2 % em peso, com base nos componentes A e b1) de um composto que contém pelo menos 3 grupos funcionais;

e, se apropriado, um ou mais componentes selecionados de:

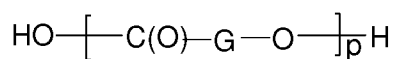
C) um componente selecionado de:

c1) pelo menos composto di-hidróxi compreendendo funções de éter e tendo a fórmula I

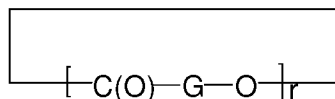


em que n é 2, 3 ou 4 e m é um número inteiro de 2 a 250,

c2) pelo menos um ácido hidroxicarboxílico das fórmulas IIa ou I-Ib



(IIa)



(IIb)

em que p é um número inteiro de 1 a 1500 e r é um número inteiro de 1 a 4, e G é um radical selecionado do grupo consistindo de fenilno, $-(\text{CH}_2)_q-$, em que q é um número inteiro de 1 a 5, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ e $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$, em que R é metila ou etila,

c3) pelo menos um aminoalcanol C₂-C₁₂, ou pelo menos um

aminocicloalcanol C₅-C₁₀, ou uma mistura dos mesmos,

c4) pelo menos um diaminoalcano C₁-C₈,

c5) pelo menos um composto de ácido aminocarboxílico selecionado do grupo consistindo de caprolactama, ácido 1,6-aminocapróico, lauro lactama, ácido 1,12-aminoláurico e ácido 1,11-aminoundecanóico, ou misturas compostas de c1) a c5,

e

D) de 0,01 a 4 % em peso, com base na quantidade de poliéster após o estágio i-ii, de pelo menos um componente selecionado do grupo d1) a d4)

d1) de um isocianato e/ou isocianurato di- ou oligofuncional,

d2) de um peróxido di- ou oligofuncional,

d3) de um epóxido di- ou oligofuncional,

d4) de uma oxazolina, oxazina, caprolactama e/ou carbodiimida di- ou oligofuncional;

E) de 0 a 10 % em peso, com base na quantidade de poliéster após o estágio i-ii de um componente selecionado dos grupos e1) a e3)

e1) de um lubrificante, tal como erucamida ou um estearato,

e2) de um agente de nucleação, tal como o carbonato de cálcio, tereftalato de polietileno, ou tereftalato de polibutileno,

e3) de um poliéster alifático selecionado do grupo que consiste de ácido polilático, policaprolactona, poli-idroxialcanoato.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o poliéster biodegradável compreende como ácido dicarboxílico alifático [componente a1)], o ácido succínico, o ácido adípico, ou ácido sebácico, seus ésteres, ou uma mistura dos mesmos;

como ácido dicarboxílico aromático [componente a2)], o ácido tereftálico ou seus ésteres;

como componente diol (componente B), 1,4-butanodiol ou 1,3-propanodiol,

como componente b2, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, e

como componente d1, di-isocianato de hexametileno.

4. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a esterificação/transesterificação [estágio i)] usa um hidrociclone com troca de calor ligado, e os estágios i), ii) e iii) são realizados na presença de um catalisador de titânio.

5. Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o estágio ii) é realizado em um reator de torre, e a corrente do produto é conduzida concorrentemente por meio de uma cascada de película em queda, e os vapores da reação são removidos *in situ* da mistura de reação.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que, na etapa ii), o produto de transesterificação ou o produto da esterificação é pré-condensado até uma viscosidade intrínseca de 25 a 55 cm³/g de acordo com a DIN 53728.

7. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que, entre os estágios ii) e iii), de 0,001 a 0,1 % em peso de um composto de fósforo de desativação, ou de 0,001 a 1,5 % em peso de um composto estabilizador da cor ou de ativação do fósforo, é adicionado à corrente do produto.

8. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que, no início, durante ou no final do estágio i-ii, ou em uma etapa iva de montante do processo de extensão de cadeia ivb, de 0,01 a 2,0 % em peso, com base na respectiva composição polimérica, de um removedor de ácido selecionado do grupo de um epóxido (d3) di- ou oligofuncional, oxazolina, oxazina, caprolactona e/ou carbodi-imida (d4), são adicionados.

9. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8,

caracterizado pelo fato de que o estágio iii) é realizado em um reator de disco rotativo ou reator de gaiola.

10. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que, após o estágio iii), de 0,05 a 2,0 % em peso, com base na composição polimérica após o estágio i-ii, de um lubrificante e1, são adicionados.

11. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que, após o estágio iii), de 0,05 a 5,0 % em peso, com base na composição polimérica após o estágio i-ii, de um agente de nucleação e2, são adicionados.

12. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que, após o estágio iii), de 0,05 a 15,0 % em peso, com base na composição polimérica após o estágio i-ii, de um compatibilizador e3, são adicionados.

13. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o estágio iv) é realizado em uma extrusora, em um reator de List ou em um misturador estático.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que, no estágio iv), o di-isocianato de hexametileno (componente d1) é usado como extensor de cadeia.

15. Poliéster biodegradável com base nos ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e nos compostos di-hidróxi alifáticos, caracterizado pelo fato de ser obtível por um processo como definido na reivindicação 6.

16. Poliéster biodegradável com base nos ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e nos compostos di-hidróxi alifáticos, caracterizado pelo fato de ser obtível por um processo como definido na reivindicação 6 e por um processo de extensão de cadeia como definido na reivindicação 14.

17. Poliéster biodegradável com base nos ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e nos compostos di-hidróxi alifáticos, caracterizado

pelo fato de ser obtenível por um processo como definido na reivindicação 11.

18. Poliéster biodegradável com base nos ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos e nos compostos di-hidróxi alifáticos, caracterizado pelo fato de ser obtenível por um processo como definido na reivindicação 12.

19. Poliéster biodegradável, caracterizado pelo fato de ser composto de:

A) um componente ácido produzido de:

a1) de 35 a 60 % em molar de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático ou seu éster, ou uma mistura dos mesmos, selecionados do grupo consistindo em: ácido succínico, ácido adípico e ácido sebácico;

a2) de 65 a 40 % em molar de ácido tereftálico ou seu éster, ou uma mistura dos mesmos,

em que os percentuais molares dos componentes a1) e a2) dão um total de 100 %; e

B) um componente diol (b1) selecionado do grupo consistindo em: 1,4-butanodiol ou 1,3-propanodiol, ou uma mistura dos mesmos;

b2) de 0,05 a 2 % em peso, com base nos componentes A e B, do glicerol,

D) um componente

d1) de 0,1 a 2 % em peso, com base nos componentes A e B, de di-isocianato de hexametileno;

e com um número de ácido, medido de acordo com a DIN EN 12634, que é menor do que 1,0 mg de KOH/g, e com uma MVR de acordo com a ISO 1133 que é menor do que 6 cm³/10 minutos (190°C, 2,16 kg em peso).

20. Mistura de poliéster biodegradável, caracterizada pelo fato de que compreende:

i) de 5 a 95 % em peso de um poliéster de acordo com a reivindicação 19;

ii) de 95 a 5 % em peso de pelo menos um ou mais componentes selecionados do grupo consistindo em poliéster alifático, policaprolactona, amido, celulose, poli-idroxialcanoato, ácido poliglicólico e ácido polilático.

21. Uso de poliésteres como definidos na reivindicação 18, caracterizado pelo fato de ser para produzir misturas poliméricas biodegradáveis.