



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

(21) **PI0614010-6 A2**

(22) Data de Depósito: 19/01/2006
(43) Data da Publicação: 01/03/2011
(RPI 2095)



* B R P I O 6 1 4 0 1 0 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C08G 63/78
C08G 63/80

(54) Título: **PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UM POLIÉSTER COM PROPRIEDADES DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO MELHORADAS**

(30) Prioridade Unionista: 23/03/2005 DE 10 2005 014 071.8

(73) Titular(es): Bühler AG.

(72) Inventor(es): Andreas Christel, Brent Allan Culbert

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT CH2006000043 de 19/01/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/099755 de 28/09/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UM POLIÉSTER COM PROPRIEDADES DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO MELHORADAS A presente invenção relata um processo para produção de um poliéster com propriedades de fusão e cristalização melhoradas compreendendo as etapas: a) produção de uma fusão pré-poliéster com pesos moleculares (Mn) médios de 2000 a 16000 g/mol, b) endurecimento e formação das partículas pré-poliéster, c) tratamento térmico das partículas pré poliéster na fase sólida, na presença de catalisadores de transesterificação, sendo que se procede um aumento de peso molecular (delta Mn) de mais de 2000 g/mol, as partículas pré-poliéster apresentam um teor de grupo terminal carboxila (X_{COOH}) entre 0.25 e 0.6 antes da etapa c., e que durante o tratamento térmico na etapa c. o teor de reações de esterificação (E) nas reações de policondensação (E+T) fica entre 0.5 e 1.

PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UM POLIÉSTER COM PROPRIEDADES DE
FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO MELHORADAS

A invenção trata de um processo para produção de um poliéster com propriedades de fusão e cristalização
5 melhoradas, no que primeiro é produzido um fundido de pré-poliéster e tratado termicamente em fase sólida na presença de um catalisador de transesterificação, sendo que as partículas de pré-poliéster apresentam antes do tratamento térmico um teor de grupos terminais de carboxila na faixa
10 de 25% a 60%, e sendo que durante o tratamento térmico uma parcela das reações de esterificação fica entre 50% e 100% de reações de policondensação.

A invenção se relaciona também a um poliéster, especificamente um polietileno tereftalato, que é produzido
15 conforme processo descrito.

Quando uma reação é direcionada para produção de poliéster em fase sólida, de forma que a reação de esterificação é preferida em relação à reação de transesterificação, isto tem a vantagem de que por esta
20 rota deixam-se produzir poliésteres com ponto de fusão reduzido, entalpia de fusão reduzida e assim propriedades de fusão melhoradas. Ao mesmo tempo se dá um ponto de cristalização mais alto, no qual no processo de resfriamento do poliéster a formação de uma turbidez
25 (coeficiente de HAZE) é diminuída.

O direcionamento da reação é obtido principalmente por uma condição inicial propícia e é apoiada por condições de processo propícias, no que uma cinética de reação suficientemente alta deve ser atingida para garantir a
30 economicidade da produção do poliéster.

As conexões não são conhecidas até o momento no estado da arte, porque o esforço para otimização da policondensação em fase sólida se restringia principalmente à otimização da taxa de reação. US4205157, Duh descreve, 5 por exemplo, um processo no qual a velocidade de reação ótima é obtida quando as condições iniciais e as condições de processo da policondensação de fase sólida é escolhido de tal forma que a transesterificação é preferida em relação à esterificação.

10 Como ponto de partida é utilizado um poliéster com um peso molecular de 3000 g/mol até 11500 g/mol e um teor de grupos terminais de carboxila menor que 20%.

Apenas o direcionamento da reação pela adição de aditivos reagente é conhecido no estado da arte. Trata-se 15 aqui, no entanto, de outro objetivo e outra maneira de procedimento, que traz consigo outras desvantagens. Assim, deve ser contado com seletividade menor na utilização de aditivos, que reagem por conta de um mecanismo de poliadição, e desta forma co-produtos indesejáveis como, 20 por exemplo, cadeias de moléculas com ramificações.

São utilizados aditivos de cadeia pequena, que reagem por conta de um mecanismo de policondesação, assim é impedida a construção de uma cadeia de moléculas.

DE 19519898, Mrose et al. descreve, por exemplo, um 25 processo no qual o aumento de peso molecular no interior do granulado se diferencia pouco apenas do aumento de peso molecular no exterior do granulado, o que é obtido por serem injetados no gás de processo produtos de cisão de baixo peso molecular da reação de policondensação. Como 30 ponto de partida foi escolhido um poliéster de

relativamente baixo teor de grupos terminais de carboxilas. Pois desta forma deixa-se dirigir a relação das reações de policondensação. No entanto, se obtém nisto pelo menos localmente uma situação de equilíbrio, que resulta negativamente no desenvolvimento da estrutura cristalina (Inibição da reação com prosseguimento simultâneo da cristalização). Pela inibição parcial das reações de policondensação se prolonga também o tempo necessário para obtenção de peso molecular desejado.

10 **Poliéster**

Trata-se nos poliésteres de policondensados termoplásticos, cristalizáveis, como por exemplo, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT) ou de naftalato de polietileno (PEN) que se apresentam como homopolímero ou copolímero.

Poliéster é um polímero que é obtido por policondensação de seus monômeros, um componente diol e um componente de ácido dicarbônico. São empregados diferentes componentes diol, na maioria das vezes lineares ou cíclicos, com 2 a 10 átomos de carbono. Também podem ser empregados diferentes componentes de ácido dicarbônico, normalmente aromáticos, que comumente tem 1 a 3 anéis aromáticos.

Poliésteres são obtidos normalmente por uma reação de policondensação sob cisão de produtos de reação de baixo peso molecular. Nisto podem se seguir a policondensação direta entre monômeros ou através de uma etapa intermediária, que em seguida é transformada pela transesterificação, no que a transesterificação por sua vez pode se suceder sob cisão de um produto de reação de baixo

peso molecular ou por polimerização de abertura de anel. De forma geral o poliéster assim obtido é linear, sendo que um pequeno número de ramificações pode ocorrer.

5 Pode-se tratar neste poliéster de um material novo ou reciclado.

Ao poliéster podem ser dados aditivos. Como aditivos prestam-se catalisadores, corantes e pigmentos, bloqueadores de UV, materiais auxiliares de produção, estabilizantes, modificadores de impacto, agentes
10 espumantes químicos e físicos, enxertos como agentes de nucleificação, partículas que melhoram propriedades mecânicas e de barreira, corpos fortificantes como esferas ou fibras, assim como substâncias reativas como absorvedores de oxigênio ou absorvedores de acetaldeído.

15 **Tereftalato de polietileno**

Um poliéster muito utilizado, principalmente para a produção de corpos ocos, como por exemplo, garrafas é o tereftalato de polietileno (PET).

O tereftalato de polietileno é obtido de seus
20 monômeros, um componente diol e um componente de ácido dicarbônico. Nisto o componente diol é constituído em sua maioria de mais de 90% molar de etilenoglicol (1,2 etanodiol) e em sua maioria de componentes de ácido dicarbônico, principalmente de ácido tereftálico de mais de
25 90% molar, sendo que o teor de comonômero no total normalmente fica entre 2% e 10% molar. O teor de comonômero corresponde nisto à soma de teor de diol-comonômero e de teor de ácido dicarbônico comonômero. O teor de diol comonômero é determinado como números de moles de diol
30 comonômero em relação ao numero de moles total de dióis. O

teor de comonômeros de ácido dicarbônico é determinado como número de moles de comonômeros de ácido dicarbônico em relação ao número total de moles de ácido dicarbônico.

Como comonômero são considerados composições de ácido dicarbônico e diol adicionais, lineares, cíclicos ou aromáticos. Comonômeros típicos são dietilenoglicol (DEG), ácido isoftálico (IPA) ou 1,4-bi-hidróximetil-ciclohexano (CHDM).

Fusão pré-poliéster

Uma fusão pré-poliéster pode ser produzida ou a partir da fusão de um pré-poliéster sólido ou por polimerização, respectivamente policondensação de poliéstermonômeros em fase líquida. Como fusão pré-poliéster são considerados homopoliésteres, co-poliésteres como também misturas de diferentes poliésteres, sendo que podem ser empregados também materiais crus reciclados.

A polimerização de fase líquida se procede comumente em temperatura elevada, através do que o pré-polímero é usado como fusão de pré-polímero.

A fusão pode ser realizada em qualquer aparelhagem de fusão, como por exemplo, numa extrusora, sendo que o poliéster é aquecido a uma temperatura além do ponto de fusão cristalino. Junto com a fusão ou em seguida a esta, pode ser atingida uma diminuição do peso molecular (depolimerização).

Normalmente a produção da fusão pré-polímero se dá pela policondensação em fase líquida em processo contínuo, no qual a uma etapa de esterificação se segue uma etapa de pré-policondensação. Ao processo de produção de poliésteres convencional se segue uma etapa de policondensação de no

reator de alta viscosidade (também chamado de Finisher).
(Compare por exemplo.: Modern Polyesters, Wiley Series em
Polymer Science, Edited by John Scheirs, J. Wiley & Sons
Ltd, 2003; capítulo 4.2). A produção de poliéster também
5 pode se proceder em um processo de batelada (Compare por
exemplo.: Modern Polyesters, Wiley Series em Polymer
Science, Edited by John Scheirs, J. Wiley & Sons Ltd,
2003; capítulo 4.1).

O peso molecular de pré-poliéster, especialmente um
10 tereftalato de polietileno, fica de acordo com isso
preferencialmente entre 10000 g/mol e 16000 g/mol,
especialmente abaixo de 14000 g/mol.

Alternativamente a etapa de policondensação no reator
de alta viscosidade citada acima pode ser omitida. Assim se
15 obtém um pré-poliéster de baixa viscosidade como peso
molecular que está visivelmente abaixo do peso molecular de
um poliéster após um tratamento em fase sólida.

O peso molecular de um pré-poliéster, especialmente de
um tereftalato de polietileno, fica preferencialmente entre
20 2000 g/mol e 10000 g/mol, especificamente acima de 4000
g/mol, preferencialmente acima de 7000 g/mol.

O peso molecular denota assim o peso molécula médio
(média numérica: M_n).

A viscosidade do poliéster pode ou ser indicada com
25 viscosidade intrínseca (IV) ou como peso molecular médio
(média numérica: M_n). Para conversão de um valor (IV)
medido em fenol: Diclorometano = 1:1 no peso molecular
médio pode ser usado na equação

$$IV = k * M_n^a$$

30 Onde $k = 2,1 \text{ E-}4$ e $a=0,82$.

Esta equação é utilizável de forma geral a dados publicados, quando não é indicada especificamente outra mistura de solvente e os fatores de conversão correspondentes.

5 O valor IV indica a viscosidade de solução e é determinado de acordo com a seguinte prescrição:

Para a medição da viscosidade da solução é utilizado um solvente de fenol/diclorobenzol (50:50 em peso). A amostra de poliéster é dissolvida durante 10 minutos a 10 130°C com uma concentração de 0,4% (0,5 g/dl). A medição da viscosidade relativa (V.R.) é realizada a 25°C com um viscosímetro Ubbelohde (de acordo com instrução DIN no. 53728, parte 3 de janeiro de 1985).

A viscosidade relativa é o cociente da viscosidade da 15 solução e da viscosidade do solvente puro, o qual pode ser comparado relativamente a velocidade de fluxo capilar. Com a equação de Huggins o valor de viscosidade intrínseca é calculado da viscosidade relativa medida.

$$I.V. = \frac{\sqrt{1 + 4K_H(R.V. - 1)} - 1}{2 * c * K_H}$$

20 Com os métodos de medição acima (concentração polimérica C=0,5 g/dl e a constante de Huggins $K_H=0.35$) a equação fica:

$$I.V. = \frac{\sqrt{1 + 1.4(R.V. - 1)} - 1}{0.35} (dl/g)$$

Do peso molecular médio pode-se calcular a 25 concentração de grupos terminais (EGN) com a equação:

$$\text{EGN} = 2E6/\text{Mn},$$

onde Mn é usado em g/mol e EGN resulta em mol/t.

Através de uma concentração de grupo terminal de carboxila (C_{COOH}) e da concentração de grupo terminal de hidroxila pode ser calculado o teor de grupos terminais individuais, sendo que para simplificação é considerado apenas a presença de grupos terminais hidroxila e carboxila, no que se torna

$$\text{EGN} = C_{\text{COOH}} + C_{\text{OH}}$$

10 Teor de grupo terminal de carboxila $X_{\text{COOH}} = C_{\text{COOH}}/\text{EGN}$

Teor de grupo terminal de hidroxila $X_{\text{OH}} = C_{\text{OH}}/\text{EGN} = (1 - X_{\text{COOH}})$

Nisto C_{COOH} representa a concentração de grupos terminais de carboxilas em mol/t e C_{OH} a concentração de grupos terminais de hidroxilas em mol/t.

15 De acordo com a invenção as quantidades de componentes diol e componentes de ácido dicarbônico, assim como as condições no processo de produção de pré-poliéster, são escolhidas de forma que é formado um pré-poliéster com um teor de grupo terminal de carboxila de 0.25 a 0.6, especialmente 0.3 a 0.55, sendo que é preferido um teor de grupos terminais de carboxila acima de 0.35, especialmente acima de 0.4.

Granulação

25 A solidificação e formação da fusão pré-poliéster em partículas pré-poliéster pode se proceder em qualquer aparelhagem. Deve-se ser atentado, no entanto, que as propriedades materiais e a composição da fusão pré-polímero permanecem como um todo as mesmas ou se adaptam à área de acordo com a invenção.

30 Comumente são utilizados procedimentos para a

granulação.

Na granulação a fusão pré-polímero é passada sobre uma forma definida e é endurecida. Para isto a fusão pré-polímero é, por exemplo, passada por um jato com uma
5 abertura (furo) ou um número grande de aberturas e cortado, gotejado ou pulverizado.

Por resfriamento a fusão pré-polímero é endurecida. Isto pode ocorrer com ajuda de um meio resfriante líquido (por exemplo, água, etilenoglicol) ou um meio resfriante
10 gasoso (por exemplo, ar, nitrogênio, vapor d'água), ou por contato com uma superfície fria, no que são pensáveis também combinações de meios de resfriamento.

O resfriamento pode ocorrer simultaneamente, bem como também antes ou após da formação das partículas.

15 As aberturas do jato são comumente redondas, mas podem apresentar outro perfil, como por exemplo, abertura em forma de rasgo. Deve ser atentado que a quantidade de fluxo de produto deve ser mantida numa faixa estreita por furo do jato temporal e localmente, no que o desvio padrão da
20 quantidade individual de fluxo de produto deve ser mantido preferencialmente entre 0.1% e 10%. Para obter isto, o diâmetro ou comprimento do furo do jato pode variar de acordo com cada posição. Ao mesmo tempo deve ser atentado a condições constantes de fluxo à montante (pressão,
25 velocidade, temperatura, viscosidade, etc.) dos furos individuais dos jatos.

Um corte pode ser feito tanto na saída do jato como também apenas após percorrer uma trajetória de tratamento.

Apresenta-se uma fusão pré-polímero com um peso
30 molecular maior que 7000g/mol, são utilizados processos de

granulação com estrangulamento, granulação por anel de água, granulação submersa ou granulação de face (também granulação hot face).

5 Apresenta-se uma fusão pré-polímero de baixa viscosidade, são preferidos processos de granulação como gotejamento ou pulverização.

10 Apesar da utilização do termo "água" na descrição de aparelhagens de granulação podem ser utilizados outros fluidos, misturas de fluidos, líquidos, misturas de líquidos ou líquidos com substâncias dissolvidas, emulgadas ou suspensas.

15 Enquanto que a granulação é empregada para poliésteres de peso molecular acima de 15000 g/mol na ordem de grandeza técnica, a granulação de fusões de poliésteres de baixa viscosidade é comparativamente rara, no entanto conhecida.

A utilização de dispositivos de corte para produção de partículas pré-polímeros de baixa viscosidade é descrita em maior detalhe na PCT/CH/2005/000035, que é incluída na invenção presente.

20 A utilização de dispositivos de gotejamento para produção de partículas pré-polímeros de baixa viscosidade é descrita em maior detalhe no WO04/055093, que é incluído na invenção presente.

25 O tamanho médio de granulado deve estar entre 0.1 mm e 10 mm, preferencialmente entre 0.5 mm e 3 mm e especificamente entre 0.85 mm e 2.5 mm. Como tamanho médio de granulado vale o valor estatístico médio do diâmetro médio de granulado, que se dá pela média da altura, largura e profundidade do granulado. A distribuição de tamanhos de
30 granulado deve ser mantida em um espectro estreito.

Preferencialmente o desvio padrão do peso de granulado medido em 100 granulados está entre 2 e 20%.

Os granulados devem apresentar preferencialmente uma forma definida de granulado, como por exemplo, forma cilíndrica, forma esférica, forma de gota, formas parecidas com esferas e ou formas de design, como na EP 0541 674, Yau é sugerido. Formas de produtos granulares irregulares, como se formam a partir do processo de moagem ou quebra, são menos preferidas, mas também podem ser utilizadas.

10 Preferencialmente trata-se de granulados massivos, isto é, granulados não porosos como obtidos, por exemplo, por sinterização, espumação ou análogos.

O resfriamento pode se proceder a uma temperatura que esteja abaixo da temperatura de transformação em vidro do poliéster, o que permite a estocagem e/ou transporte do granulado por um período mais longo.

A temperatura média do granulado de pré-poliéster pode ser mantida também a um nível mais alto para melhorar a eficiência energética do processo. Para isto é possível aumentar a temperatura do meio resfriante e/ou diminuir o tempo de permanência no meio resfriante.

Policondensação em fase sólida

O peso molecular das partículas pré-poliéster é elevado a um valor entre 16000 e 34000 g/mol, preferencialmente a um valor entre 20000 e 28000 g/mol por uma policondensação de fase sólida. De acordo com a invenção segue-se a isto um aumento o peso molecular de mais de 2000 g/mol, especialmente mais de 4000 g/mol.

A policondensação de fase sólida engloba nisto as etapas de cristalização (até isto ainda é necessário após

produção das partículas), de pré-aquecimento, de reação pós-condensação, do resfriamento assim como da separação e preparação dos gases de processo necessários. Nisto podem ser empregados tanto processos contínuos como processos de
5 batelada, que ocorrem em aparelhagens com reatores de leito fluidizado, leito arrastado ou leito fixo assim como em reatores com agitadores ou reatores de movimento próprio, como fornos crus de rotação ou secadores de eixo excêntricos. A policondensação de fase sólida pode ocorrer
10 à pressão normal, alta pressão ou vácuo.

É conhecido que para que seja obtido um tempo de pós-condensação curto devem ser utilizadas temperaturas pós-condensações altas. Nisto, no entanto a cristalinidade é elevada a um nível alto, o que por sua vez leva a
15 temperaturas de processamento elevadas. Isto deve ser inibido pela limitação da temperatura de pós-condensação. Para obter temperaturas de processamento suficientemente baixas, é de vantagem, por exemplo, para um tereftalato de polietileno, quando uma parte considerável da
20 policondensação em fase sólida ocorre em uma temperatura abaixo de 230°C, preferencialmente abaixo de 220°C.

Se a temperatura de pós-condensação é reduzida, se obtém tempos de pós-condensação mais baixos para obtenção do peso molecular desejado ou até uma aproximação
25 assintótica a um peso molecular que ainda fica abaixo do peso molecular desejado. Correspondentemente é vantajoso para um tereftalato de polietileno, por exemplo, quando uma parcela considerável da policondensação em fase sólida, ocorre a uma temperatura acima 190°C, preferencialmente
30 acima de 200°C.

É conhecido no estado da arte, que a velocidade de reação na policondensação em fase sólida é pelo menos parcialmente controlada por difusão e desta forma aumenta com tamanho de granulado menor.

5 Assim se dá uma faixa ótima de temperatura pós-condensação para cada tamanho de granulado na qual pode ser obtido um aumento desejado no peso molecular em um tempo de pós-condensação economicamente sustentável que fica abaixo de 40, idealmente entre 4 e 30 horas.

10 É igualmente conhecido que a velocidade de cristalização alcança um valor máximo em uma temperatura abaixo da temperatura pós-condensação. Adicionalmente é conhecido que a taxa de pós-condensação diminui com cristalinidade crescente. Consequentemente é vantajoso
15 aquecer pelo menos granulados de poliéster parcialmente cristalinos de forma rápida para obter um aumento de peso molecular rápido dentro do possível. Um processo correspondente é descrito na WO 02/068498, cujo texto também é incluído neste pedido.

20 Nisto pode ser vantajoso aquecer por um tempo curto as partículas pré-poliéster no início da policondensação de fase sólida a uma temperatura acima da faixa de temperatura de pós-condensação ótima indicada acima. No tereftalato de polietileno pode se proceder um aquecimento e mantimento
25 curto da temperatura entre 220°C e o ponto de fusão cristalino do tereftalato de polietileno, preferencialmente entre 230°C e 245°C. O tempo de permanência na temperatura elevada não deve nisto ser maior que 2 horas, especialmente maior que 30 minutos.

30 No processo de produção de poliéster são adicionados

comumente catalisadores para elevar a velocidade de reação da policondensação. Especialmente catalisadores de transesterificação adicionados ainda são ativos durante a policondensação de fase sólida, através do que a reação de transesterificação é acelerada.

Trata-se nos catalisadores de transesterificação de uma ou mais substâncias com base em elementos metálicos, como por exemplo, antimônio, germânio, alumínio ou titânio. O teor dos elementos metálicos no poliéster fica comumente entre 5 e 400 ppm, sendo que é preferido o teor de antimônio entre 20 e 300 ppm, o teor de germânio entre 10 e 150 ppm, o teor de alumínio entre 10 e 200 ppm ou o teor de titânio entre 5 e 200 ppm.

Uma execução especial da invenção presente prevê que é adicionado ao poliéster um catalisador de esterificação, como por exemplo, uma liga metálica com base em manganês, cobalto, zinco ou cálcio, para aceleração das reações de esterificação. Em muitos casos, no entanto estas substâncias devem ser explicitamente excluídas, já que por estes catalisadores também são promovidas reações laterais indesejadas.

A invenção se baseia no reconhecimento, que um poliéster com propriedades de fusão melhoradas e propriedades de cristalização melhoradas pode ser produzido, quando as condições de partida do pré-polímero e as condições de processo na policondensação de fase sólida são escolhidas de forma que o aumento do peso molecular se dá com objetivo principal pela reação de esterificação.

As propriedades melhoradas de fusão ficam visíveis por um ponto de fusão comparativamente baixo e uma entalpia de

fusão comparativamente baixa, medidos por DSC na primeira corrida (1. Run).

As propriedades de cristalização melhoradas ficam visíveis por um ponto de cristalização comparativamente
5 alto, medido por DSC na segunda corrida (2. Run).

Para caracterização do produto o poliéster é utilizado após a policondensação de fase sólida.

Dois tipos diferentes de propriedades podem ser determinados por meio de uma Calorimetria de Differential
10 Scanning (DSC):

1. As propriedades térmicas que se dão por conta do tratamento do produto, são determinadas na primeira
 corrida da medição DSC. Nisto o ponto de fusão DSC e a entalpia de fusão dão informação sobre as
15 condições e a necessidade de energia que é necessária em um processo de fusão para trabalhar-se o poliéster.

2. As propriedades térmicas que se dão por conta da estrutura do produto (composição química, peso
20 molecular, distribuição de peso molecular) são determinadas na segunda corrida de uma medição DSC.
 Nisto o ponto de cristalização de DSC dá informações sobre as condições que levam em um processo de
 resfriamento à cristalização.

25 Para determinação dos pontos de fusão DSC e dos pontos de cristalização DSC se procede na primeira corrida com um
 aquecimento de 10°C/min à 310°C. Após um tempo de permanência de 1 minuto se procede com um resfriamento de
 taxa máxima de resfriamento. Na segunda corrida se procede
30 por sua vez com um aquecimento de 10°C/min à 310°C.

O ponto de cristalização DSC corresponde à temperatura na qual um pico de cristalização exotérmico apresenta seu valor máximo.

O poliéster deve basicamente apresentar um único pico
5 de cristalização.

O pico de cristalização DSC na segunda corrida de um tereftalato de polietileno homopolímero deve ficar, por exemplo, acima de 145°C, preferencialmente acima de 155°C. Para tereftalatos de polietileno com teor de comonômero
10 elevado, o ponto de cristalização se eleva correspondentemente aos contextos conhecidos no estado da arte.

O ponto de fusão DSC corresponde à temperatura na qual o pico de fusão endotérmico apresenta seu valor máximo.

15 O poliéster deve apresentar basicamente um único pico de fusão, no que no poliéster com um pico duplo ou pico lateral (também conhecido como ombro ou ombro encoberto) que atinge mais que 5% da altura do pico principal, é considerado o pico na temperatura mais alta. Um ombro ou
20 ombro encoberto se torna visível por uma etapa adicional, bem definida, ou por um máximo adicional na primeira derivação do pico de fusão.

O pico de fusão DSC na primeira corrida do tereftalato de polietileno homopolímero deve ficar, por exemplo, abaixo
25 de 260°C, especialmente abaixo de 255°C. Para tereftalatos de polietileno com teor de comonômero elevado o ponto de cristalização se reduz correspondentemente aos contextos conhecidos no estado da arte. A temperatura de fusão de um tereftalato de polietileno padrão dependente do teor de
30 comonômeros é descrito, por exemplo, em EP 0532 955,

Thiele.

A entalpia de fusão corresponde a uma área entre a linha base e o pico de fusão, limitada pelo limite direito e esquerdo do pico, no que um pico duplo ou pico lateral também é considerado. A entalpia de fusão na primeira 5 corrida de um tereftalato de polietileno homopolímero deve ficar, por exemplo, abaixo de 75 J/g, especialmente abaixo de 70 J/g. Para tereftalatos de polietileno com teor de comônômeros elevado a entalpia de fusão se reduz 10 correspondentemente aos contextos conhecidos no estado da arte.

Quando é medido o desenvolvimento do grupo terminal de poliéster antes e depois da policondensação de fase sólida, deixa-se determinar o numero de reações de esterificação 15 (E) e reações de transesterificação (T) por tonelada de material.

$$E = C_{\text{COOH}} \text{ Start} - C_{\text{COOH}} \text{ FIM}$$

$$T = (COH \text{ Start} - COH \text{ Fim} - E) / 2$$

Por conta das parcelas resultantes fica visível se a 20 reação ocorreu majoritariamente por uma reação de esterificação $E/(E+T) > 0.5$ ou majoritariamente por uma reação de transesterificação $E/(E+T) < 0.5$, no que a reação de acordo com a invenção deve ocorrer em mais de 50%, especificamente em mais de 65% e mais especificamente em 25 mais de 80%, por uma reação de esterificação.

O tratamento térmico de policondensação deve se proceder basicamente em atmosfera inerte, especialmente sob 30 adição de uma corrente de gás inerte. Como gases inertes são considerados, por exemplo, nitrogênio, CO₂ ou gases nobres, assim como misturas de gases de processo.

Preferencialmente o gás de processo é conduzido pelo menos parcialmente em um ciclo. Para diminuir uma desvantagem da reação de policondensação, o gás de processo deve ser purificado de produtos indesejáveis, especialmente de produtos de cisão das reações de policondensação, como água, etilenoglicol ou aldeídos de cadeia curta (p.ex. acetaldeído). A purificação pode se proceder por sistemas de purificação conhecidos no estado da arte, como por exemplo, sistemas catalíticos de combustão, lavadores de gás, sistemas de absorção ou armadilhas frias.

De acordo com a invenção, a condução das reações de policondensação não deve se proceder por adição de produtos de cisão de baixo peso molecular das reações de policondensação.

Correspondentemente esta concentração de água no gás inerte deve ser mantida baixa a tal ponto que a reação de esterificação fundamentalmente não seja inibida. Preferencialmente a concentração de água no poliéster na condução do gás inerte fica abaixo de 50%, preferencialmente abaixo de 30% da concentração, que pode ser formada teoricamente dos grupos terminais do poliéster em seu peso molecular final.

Igualmente a concentração dos produtos de cisão alcanodiol de baixo peso molecular da reação de policondensação deve ser mantida tão baixa no gás inerte que a reação de transesterificação fundamentalmente não seja inibida. De forma preferencial a concentração de alcanodiol no poliéster na condução de gases inertes fica abaixo de 30%, especificamente abaixo de 10%, que pode ser formado teoricamente dos grupos terminais do poliéster em

seu peso molecular final.

A concentração teórica da água que pode ser formada teoricamente pelos grupos terminais do poliéster em seu peso molecular final se dá a partir da concentração de 5 grupos terminais carboxila no fim da policondensação de fase sólida ($C_{\text{COOH Fim}}$)

$$C_{\text{H}_2\text{O th}} = C_{\text{OH Fim}}, \text{ quando } C_{\text{COOH Fim}} \leq C_{\text{OH FIM}}$$

Quando existe um excesso de grupos terminais carboxila, resulta a concentração teórica de água, que 10 teoricamente pode ser formada de grupos terminais deste poliéster em seu peso molecular final, de concentração de grupos terminais hidroxila no fim da policondensação de fase sólida

$$C_{\text{H}_2\text{O th}} = C_{\text{OH Fim}}, \text{ quando } C_{\text{COOH Fim}} > C_{\text{OH Fim}}$$

15 A concentração da água que é conduzida de fora com o gás inerte, com relação ao poliéster, se dá a partir da quantidade de água conduzida por unidade de tempo $m^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ e da quantidade de poliéster a ser trabalhada por unidade de tempo m°_{PET} , no qual uma divisão pelo peso molecular da água 20 deve se proceder, para obter como unidade também mol/t.

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = m^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} / m^{\circ}_{\text{PET}} / M_{\text{W}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

A concentração teórica de alcanodiol, que pode ser formada teoricamente dos grupos terminais do poliéster em seu peso molecular terminal, se dá a partir da concentração 25 de grupos terminais hidroxila no final da condensação de fase sólida (termino C_{OH})

$$C_{\text{AD th}} = \text{termino } C_{\text{OH}} / 2$$

A concentração do alcanodiol, que é conduzida de fora junto com o gás inerte, com relação ao poliéster, se dá a 30 partir da quantidade de alcanodiol conduzida por unidade de

tempo e da quantidade de poliéster a ser trabalhada por unidade de tempo, no qual uma divisão pelo peso molecular do diol deve se proceder, para obter como unidade também mol/t.

$$5 \quad \text{CAD} = m^{\circ}_{\text{AD}} / M_{\text{WAD}} / m^{\circ}_{\text{PET}}$$

Nisto todas as concentrações se dão em mol/t.

Na produção do tereftalato de polietileno o qual deve ser policondensado a um peso molecular de 20000 g/mol até 28000 g/mol, a composição preferida de gás de processo na
10 entrada do reator de policondensação fica em um teor de H₂O de menos de 300 ppm (w), especialmente menor que 100 ppm (w) e em um teor EG de menos de 300 ppm (w), especialmente menor que 100 ppm(w), quando é trabalhado com uma relação quantidade de gás para quantidade de produto menor que 1.

15 **Exemplo 1**

Uma fusão de homopolímero de tereftalato de polietileno cujo componente diol constituída de mais de 97% molar de etanodiol e cujo componente de ácido dicarbônico é constituído de mais de 99% de ácido tereftálico, com um
20 teor de catalisador de 480 ppm de antimônio foi formada, solidificada e resfriada a granulados de forma parecida com esferas.

Os granulados tinham um diâmetro médio entre 2 e 3 mm.

O peso molecular valia $M_n = 4715$ g/mol. O produto
25 tinha uma concentração de grupos terminais de carboxila de 166 mol/t e assim um teor de grupos terminais de carboxila de 0.39.

Os granulados foram primeiro cristalizados em um reator de leito fluidizado por 20 minutos a 140°C, então
30 tratados durante 28.5 horas a 225°C em uma corrente de

nitrogênio purificada cataliticamente com ponto de condensação abaixo de -40°C .

O produto tratado tem um peso molecular $M_n = 22675$ g/mol e uma concentração de grupo terminal de carboxila de 72 mol/t.

A policondensação ocorreu, portanto em 55.8% por uma esterificação.

O ponto de fusão DSC, medido a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}/\text{min}$ vale 259.4°C , o calor de fusão 68.7J/g .

10 Exemplo de comparação 1

O exemplo 1 foi repetido, mas com o produto de partida com um teor de grupo terminal de carboxila inferior de 0.29.

15 A policondensação ocorreu neste caso apenas em 44.5% por uma esterificação.

O ponto de fusão DSC, medido a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}/\text{min}$ vale 264.1°C , o calor de fusão 69.5J/g .

Os resultados estão resumidos na tabela 1.

Tabela 1

	Exemplo 1	Exemplo de Comparação 1
MN Start [g/mol]	4715	4795
EGN	424	417
cCOOH Start	166	121
% cCOOH Start	39.1	29.0
T/tSSP [$^{\circ}\text{C}/\text{h}$]	225/28.5	225/24.5
M_n End [mol/t]	22675	23810
cCOOH End [mol/t]	72.2	46.9
Parcela de esterificação (E/(E+T))	55.8%	44.5%

Ponto de fusão DSC [°C]	259.4	264.1
Entalpia de fusão DSC [J/g]	68.7	69.5
DSC pico de cristalização 2ª. Corrida [°C]	172.5	169.0
DSC ponto de fusão 2ª. Corrida [°C]	255.3	254.4

Exemplo 2

Uma fusão de homopolímero de tereftalato de polietileno cujo componente diol constituída de mais de 97% molar de etanodiol e cujo componente de ácido dicarbônico é constituído de mais de 99% de ácido tereftálico, com um teor de catalisador de 480 ppm de antimônio foi formada, solidificada e resfriada a granulados de forma parecida com esferas.

Os granulados tinham um diâmetro médio entre 0.8 e 1 mm.

O peso molecular valia $M_n = 4955$ g/mol. O produto tinha uma concentração de grupos terminais de carboxila de 161 mol/t e assim um teor de grupos terminais de carboxila de 0.40.

Os granulados foram primeiro cristalizados em um reator de leito fixo por 30 minutos a 140°C, então tratados durante 28 horas a 215°C em uma corrente de nitrogênio puro com ponto de condensação < - 60°C.

O produto tratado tem um peso molecular $M_n = 17832$ g/mol e uma concentração de grupo terminal de carboxila de 42 mol/t.

A policondensação ocorreu, portanto em 85% por uma esterificação.

O ponto de fusão DSC, medido a uma taxa de aquecimento de 10°/min vale 253.2°C, o calor de fusão 70.2J/g.

5 **Exemplo 3**

O exemplo 2 foi repetido, mas com o produto de partida com um teor de grupo terminal de carboxila inferior de 0.29. Os resultados são apresentados na tabela 2.

Exemplo de Comparação 2

10 O exemplo 2 foi repetido, mas com o produto de partida com um teor de grupo terminal de carboxila inferior de 0.08. Os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2

	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo de Comparação 2
MN Start [g/mol]	4955	4795	3245
EGN	404	417	616
cCOOH Start	161	121	46.2
% cCOOH Start	39.9	29.0	7.5
T/tSSP [°C/h]	215/28	215/28	215/28
Mn End [mol/t]	17832	19023	12548
cCOOH End [mol/t]	42.1	26.4	14.1
Parcela de esterificação (E/(E+T))	85%	60.6%	14%
Ponto de fusão DSC	253.2	254.6	257.1

[°C]			
Entalpia de fusão DSC [J/g]	70.2	72.8	76.1
DSC pico de cristalização 2ª. Corrida [°C]	164.2	159.2	149.9

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de um poliéster com propriedades de fusão e cristalização melhoradas compreendendo as etapas:

5 a. produção de uma fusão pré-poliéster com pesos moleculares (M_n) médios de 2000 a 16000 g/mol,

b. endurecimento e formação das partículas pré-poliéster,

10 c. tratamento térmico das partículas pré-poliéster na fase sólida, na presença de catalisadores de transesterificação, sendo que se procede um aumento de peso molecular (ΔM_n) de mais de 2000 g/mol,

caracterizado pelo fato que as partículas pré-poliéster apresentam um teor de grupo terminal carboxila 15 (X_{COOH}) entre 0.25 e 0.6 antes da etapa c., e que durante o tratamento térmico na etapa c. o teor de reações de esterificação (E) nas reações de policondensação (E+T) fica entre 0.5 e 1.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, 20 caracterizado pelo fato que na etapa a. é produzida uma fusão pré-polímero com um peso molecular médio (M_n) de mais de 4000 g/mol, especificamente mais de 7000 g/mol.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato que na etapa 25 a. é produzida uma fusão pré-polímero com um peso molecular médio (M_n) de menos que 14000 g/mol, especificamente menos de 9900 g/mol.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato que na 30 etapa c. é proporcionado um aumento de peso molecular

(delta Mn) de mais de 4000 g/mol.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato que na etapa c. é proporcionado um aumento de peso molecular a um valor (Mn) entre 16000 e 34000 g/mol, especificamente a um valor entre 20000 g/mol e 28000 g/mol.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato que as partículas pré-poliéster apresentam antes da etapa c. um teor de grupos terminais carboxila (X_{COOH}) entre 0.30 e 0.55.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato que as partículas pré-poliéster apresentam antes da etapa c. um teor de grupos terminais de carboxila (X_{COOH}) maior que 0.35, especificamente maior que 0.40.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato que durante o tratamento térmico na etapa c. a parcela de reações de esterificação (E) nas reações de policondensação (E+T) fica em mais 0.65, especificamente em mais que 0.80.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato que se trata no catalisador de transesterificação de uma ou mais substâncias com base em elementos metálicos, com, por exemplo, antimônio, germânio, alumínio ou titânio e que o teor do elemento metálico no poliéster fica entre 5 e 400 ppm, sendo que é preferido um teor de antimônio entre 20 e 300 ppm, um teor de germânio de entre 10 e 150 ppm, um

teor de alumínio entre 10 e 200 ppm ou um teor de titânio entre 5 e 20 ppm.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato que as partículas são granulados de forma definida como, por exemplo, forma de esfera, forma similar de esfera, forma de cilindro etc.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato que no poliéster trata-se de um tereftalato de polietileno ou um de seus copolímeros.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato que o tratamento térmico na etapa c. se procede de forma geral a uma temperatura na faixa de 180°C ate 230°C, especialmente entre 190°C e 220°C.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizado pelo fato que no início do tratamento térmico se procede um aquecimento a uma temperatura elevada entre 220°C e o ponto de fusão do poliéster, especialmente entre 230°C e 245°C, sendo que o tempo de permanência nesta faixa elevada de temperatura é de no máximo 2 horas, especialmente no máximo 30 minutos.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato que o tratamento térmico na etapa c. ocorre em atmosfera inerte, especialmente sob adição de uma corrente de gás inerte.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato que a concentração de água no

gás inerte é mantida tão baixa que esta concentração no poliéster na adição do gás inerte fica abaixo de 50%, especialmente abaixo de 30%, que pode ser formada teoricamente dos grupos terminais deste poliéster neste
5 peso molecular final.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizado pelo fato que a concentração dos produtos de cisão de alcanodiol de baixo peso molecular no
10 gás inerte é mantida tão baixa, que sua concentração no poliéster na adição de gás inerte fique abaixo de 30%, especialmente abaixo de 10% que pode ser formado teoricamente dos grupos terminais deste poliéster neste peso molecular final.

15 17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato que é adicionado um catalisador de esterificação para aceleração da reação de esterificação, como por exemplo, uma liga metálica com base
20 em manganês, cobalto, zinco ou cálcio.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ou 17, caracterizado pelo fato que a entalpia de fusão DSC do poliéster fica abaixo de 75 J/g.

25 19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18, caracterizado pelo fato que a temperatura de pico de cristalização DSC fica acima de 155°C na segunda corrida do poliéster.

30 20. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 ou 19, caracterizado pelo fato que sua temperatura de pico de cristalização DSC fica acima de 155°C na segunda corrida.

5 21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ou 20, caracterizado pelo fato que sua entalpia de fusão DSC do poliéster fica abaixo de 75 J/g.

10 22. Poliéster caracterizado pelo fato de ser produzido de acordo com um processo de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21.

PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UM POLIÉSTER COM PROPRIEDADES DE
FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO MELHORADAS

A presente invenção relata um processo para produção de um poliéster com propriedades de fusão e cristalização
5 melhoradas compreendendo as etapas: a) produção de uma fusão pré-poliéster com pesos moleculares (M_n) médios de 2000 a 16000 g/mol, b) endurecimento e formação das partículas pré-poliéster, c) tratamento térmico das partículas pré-poliéster na fase sólida, na presença de
10 catalisadores de transesterificação, sendo que se procede um aumento de peso molecular (ΔM_n) de mais de 2000 g/mol, as partículas pré-poliéster apresentam um teor de grupo terminal carboxila (X_{COOH}) entre 0.25 e 0.6 antes da etapa c., e que durante o tratamento térmico na etapa c. o
15 teor de reações de esterificação (E) nas reações de policondensação (E+T) fica entre 0.5 e 1.