(11) Número de Publicação: **PT 106563 B**

(51) Classificação Internacional:
C08G 18/00 (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2012.10.04**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2014.04.04**

(45) Data e BPI da concessão: **2014.11.28**
233/2014

(73) Titular(es):
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO **PT**
AVENIDA ROVISCO PAIS, Nº 1 1049-001 LISBOA
CABOPOL - POLYMER COMPOUNDS, S.A. **PT**

(72) Inventor(es):
JOÃO CARLOS MOURA BORDADO **PT**
JOÃO FRANCISCO COUTINHO **PT**
ANTÓNIO ALEXANDRE SOARES **PT**
RITA ALEXANDRA ASCENSO MENESES SALVADA **PT**
HELENA ISABEL VILELA MOTA **PT**

(74) Mandatário:
ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **POLIÉSTERES BIOCOMPOSTÁVEIS E PROCESSO MELHORADO PARA A SUA PRODUÇÃO**

(57) Resumo:
UM PROCESSO MELHORADO PARA A PRODUÇÃO DE RESINAS DE POLIÉSTER BIOCOMPOSTÁVEL CARACTERIZADO POR UM DISPOSITIVO ANTI-RETORNO (ANTI- FLASH-BACK) INSTALADO NO REACTOR E UMA MONITORIZAÇÃO CONTÍNUA DO PROGRESSO DA REACÇÃO ATRAVÉS DA MEDIÇÃO DA VISCOSIDADE E MONITORIZAÇÃO CONTÍNUA DO BALANÇO ESTEQUIOMÉTRICO ATRAVÉS DO ÍNDICE DE REFRACÇÃO DO DESTILADO EM FORMAÇÃO. AS RESINAS DE POLIÉSTER BIOCOMPOSTÁVEL, COM UM PESO MOLECULAR MÉDIO IGUAL OU SUPERIOR A 10 000 DE ACORDO COM A PRESENTE INVENÇÃO, SÃO OBTIDAS A PARTIR DE UM OU MAIS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS OU DIÉSTERES ALIFÁTICOS E/OU AROMÁTICOS DOS MESMOS, E UM OU MAIS DIÓIS ALIFÁTICOS LINEARES OU RAMIFICADOS.

RESUMO

"DISPOSITIVO E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLIÉSTERES BIOCOMPOSTÁVEIS"

Um processo melhorado para a produção de resinas de Poliéster Biocompostável caracterizado por um dispositivo anti-retorno (anti-"flash-back") instalado no reactor e uma monitorização contínua do progresso da reacção através da medição da viscosidade e monitorização contínua do balanço estequiométrico através do índice de refracção do destilado em formação. As resinas de poliéster biocompostável, com um peso molecular médio igual ou superior a 10 000 de acordo com a presente invenção, são obtidas a partir de um ou mais ácidos dicarboxílicos ou diésteres alifáticos e/ou aromáticos dos mesmos, e um ou mais dióis alifáticos lineares ou ramificados.

DESCRIÇÃO

"DISPOSITIVO E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLIÉSTERES BIOCOMPOSTÁVEIS"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um método para produzir resinas de poliéster biocompostáveis utilizáveis em várias aplicações através de um novo dispositivo anti-retorno instalado no reactor. Mais especificamente, a presente invenção refere-se portanto a resinas de poliéster biocompostáveis e um processo produtivo, no qual as resinas de poliéster obtidas possuem boas propriedades de transformação por processos de extrusão e injecção.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A maioria dos termoplásticos usados na produção de filme e em processos de injecção e extrusão são não-biodegradáveis e não-compostáveis. Este facto leva muito frequentemente ao não cumprimento das directivas ambientais. Sob tais circunstâncias, a pesquisa e desenvolvimento de polímeros alternativos com um desempenho comparável está a ser levada a cabo.

Os poliésteres são polímeros relativamente fáceis de hidrolisar em pequenos oligómeros, e estas reacções de

hidrólise têm lugar facilmente tanto em meios básicos como ácidos. Os oligómeros podem igualmente ser divididos em moléculas individuais de monómeros, tanto por via química como biológica. Tanto os monómeros como os pequenos oligómeros podem posteriormente sofrer degradação biológica e metabolização em diferentes metabolitos mais pequenos dando origem a formação de dióxido de carbono através dos mecanismos de respiração convencionais. Apesar de, em domínios pequenos e pouco agitados, predominar o processo anaeróbico, é sabido que os processos elementares aeróbicos são favorecidos numa instalação biológica, tanto na fase de compostagem como na desinfecção.

É sabido que uma resina de poliéster alifática representa uma classe de polímeros biodegradáveis, apesar de não ter aplicação prática enquanto plástico biodegradável devido às suas fracas propriedades térmicas e de processamento em moldagem. Para além disso, tem a desvantagem de ter um ponto de fusão demasiado baixo e como tal uma resistência térmica inadequada.

Na literatura pesquisada, foram tentados vários métodos para alcançar propriedades semelhantes aos termoplásticos convencionais.

A utilização de diisocianatos enquanto extensores de cadeia em pequenas quantidades é uma boa via de aumentar o peso molecular e de reproduzir a biodegradabilidade do polímero. Na U.S Pat. No. 5,306,787 o uso de diisocianatos

como extensores de cadeia no polímero fundido é descrito. A Patente WO 89/11497 revela poliésteres obtidos a partir de monómeros ciclo alifáticos e aromáticos estendidos com poliisocianatos. Estes poliésteres podem ser processados em filme mas não são termoplásticos. Por outro lado, a U.S. Pat. No. 6,120,895 revela poliésteres alifáticos/aromáticos biodegradáveis estendidos com isocianuratos de dois, três ou quatro grupos funcionais que podem ser processados em filme obtendo uma superfície de boa qualidade. Apesar destes sucessos, os poliésteres biodegradáveis revelados até à data ainda não cumprem todos os requisitos. É objecto da presente invenção o desenvolvimento de poliésteres biodegradáveis com boas propriedades para injecção e moldagem cujas propriedades se assemelhem às dos termoplásticos convencionais.

Por outro lado, os poliésteres são produzidos à escala industrial há mais de 80 anos e a protecção industrial sobre os processos produtivos convencionais encontra-se expirada há muito tempo. Estes processos produtivos industriais encaixam em duas classes globais: processos de fusão ("melt") e processos azeotrópicos ou por solventes (W. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 51: 2548-2559 (1921)).

Nos processos por "melt" não são usados solventes e durante o aquecimento inicial os dióis são as únicas fases líquidas no reactor. Um ligeiro excesso molar de 4 a 12% de diol é usado para compensar as perdas por

aprisionamento na fase de água destilada. No processo azeotrópico, um solvente que tenha uma mistura azeotrópica com água é usado para acelerar a remoção da água, e é continuamente reciclado ao reactor até se atingir a conversão desejada. Em ambos os tipos de processo a reacção principal é uma reacção reversível de segunda ordem e, como tal, o rácio global depende da eficiência na remoção da água no topo da coluna e também da concentração de grupos hidróxidos e carboxílicos, no meio da reacção. A altas conversões, ambas estas concentrações são relativamente pequenas, e a cinética global torna-se muito lenta. Para acelerar o processo nesta fase, é aplicado vácuo ao vaso receptor e a redução da pressão daí resultante acelera a remoção da água, excesso de glicol e, em caso de processo azeotrópico, também da maior parte do solvente usado para aprisionamento da água. A utilização de solventes orgânicos, maioritariamente aromáticos, é frequente no processo azeotrópico, o que pode ser uma desvantagem no caso da produção de poliésteres biodegradáveis.

Na produção de poliésteres de alto peso molecular para aplicação em processos de injecção ou extrusão, bem como na produção de polióis poliésteres com grau de acidez inferior a 1mgKOH/g a pressões muito elevadas, tempos de produção superiores a 24 horas são comuns, e raramente superiores a 48 horas.

À parte da cinética lenta a altas conversões, um grande problema conhecido como retorno ("flash-back")

ocorre na superfície livre do líquido dentro do reactor. A superfície do líquido está a cerca de 220ºC - 225ºC durante a maior parte da produção, mas a temperaturas muito mais baixas, tipicamente 180ºC ou próximo do ponto de ebulição da mistura de glicol, o refluxo de glicol condensado da coluna de enchimento para o reactor. Quando esta mistura de glicol goteja para a superfície do líquido, parte dela vaporiza instantaneamente e devido à formação do vapor de glicol, e o reduzido volume disponível acima da superfície do líquido, a maior parte do vapor formado retorna de imediato à coluna. Este fenómeno aumenta ligeiramente a pressão no interior do reactor e reduz drasticamente o aprisionamento da água pelo vapor de glicol, reduzindo consequentemente a cinética global. Por outro lado, para altas conversões, o glicol em excesso remanescente é determinante para a cinética global e parece importante a cuidadosa monitorização das perdas de glicol. É sabido que, devido ao equilíbrio líquido-vapor, o conteúdo de glicol no fluxo de água em destilação pode ser correlacionado. No entanto as diferenças que ocorrem durante a queda de pressão ao longo da coluna de enchimento, condensador vertical e/ou horizontal e sistema receptor, não permitem uma correlação precisa que se consiga provar útil em condições industriais. Para prevenir a ocorrência destes fenómenos, foram testadas várias geometrias para a entrada de refluxo no reactor e uma delas, que de certa forma inesperadamente demonstrou reduzir eficientemente o "flash-back" foi seleccionada, e uma grande redução do tempo de produção, muito frequentemente de 60 até 65% foi observada na presente invenção.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 consiste num desenho representando o dispositivo de condução do refluxo em forma de meio-tubo usado na presente invenção, que representa esquematicamente a direcção predominante do líquido no interior do reactor assim como a sua importância para assegurar que a corrente de refluxo é imediatamente misturada e não sofre "flash-back" na superfície do líquido quente.

A Figura 2 consiste num gráfico representativo de uma curva típica do grau de acidez vs. viscosidade usado no controlo da poliesterificação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo melhorado para a produção de resinas de poliéster biocompostáveis com boas propriedades de processamento por injecção e extrusão utilizando um novo dispositivo anti-"flash-back" instalado no reactor.

Para resolver os problemas supra mencionados, os inventores da presente invenção estudaram diligentemente diversas geometrias para a entrada de refluxo no reactor como forma de reduzir o fenómeno de "flash-back". Foi encontrado um dispositivo que pode conduzir o refluxo de glicol directamente ao vórtice descendente sem afectar a

vaporização da água formada na reacção (FIG. 1). Com este novo dispositivo anti-"flash-back" instalado no reactor foi observada uma grande redução do tempo de produção, muito frequentemente de 60 a 65%.

Um novo sistema baseado na medição do índice de refracção do fluxo condensado do destilado foi testado com inesperado sucesso, apesar de algumas flutuações na temperatura e fluxo do condensado. O índice de refracção da mistura água/glicol segue de perto a composição molar e, como tal, a medição do índice de refracção fornece uma indicação precisa da concentração de glicol.

Para processos de transformação por injecção e extrusão são necessárias conversões consideravelmente elevadas. A conversões consideravelmente elevadas, um processo baseado em policondensação/eliminação tem de ser usado muito frequentemente para aumentar o peso molecular, e isto é usualmente designado por polimerização em estado sólido, mas os inventores da presente invenção fizeram uma tentativa de usar extensão da cadeia de uretano para promover a formação de polímeros de alto peso molecular neste novo processo produtivo. Uma vez que um processo azeotrópico requer o uso de solventes orgânicos, maioritariamente aromáticos, foi decidido optar por usar apenas os processos de "melt" e de polimerização em estado sólido para a produção dos poliésteres biocompostáveis.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção é possível preparar resinas de poliéster biocompostáveis, com um peso molecular médio igual ou superior a 10,000, utilizáveis para aplicações em filme, extrusão e injecção através de um novo dispositivo anti "flash-back" instalado no reactor. O dispositivo na forma de meio-tubo representado na FIG. 1 conduz o refluxo de glicol directamente ao vórtice descendente e não afecta a vaporização da água formada na reacção. De modo a assegurar que o fluxo de refluxo é largado próximo do eixo do agitador, o novo dispositivo anti "flash-back" é composto por um meio-tubo com um ângulo de inclinação de 10 a 30 graus com a horizontal que conduz o refluxo descendente do condensador vertical e da coluna de enchimento. O dispositivo, de acordo com a invenção, possibilita um controlo preciso da concentração do destilado através da medição do índice de refracção. Uma vez que o processo azeotrópico requer o uso de solventes orgânicos, foi tomada a opção de usar apenas os processos de "melt" e polimerização em estado sólido para a produção dos poliésteres biocompostáveis. Como resultado da energia de activação consideravelmente elevada e consequente cinética da reacção de poliesterificação, é obrigatório operar a uma temperatura de reacção na ordem dos 210 a 260ºC, preferencialmente entre 220 e 225ºC para evitar uma reacção paralela de descarboxilação.

Objectos da Invenção

Constitui um primeiro objecto da invenção um dispositivo anti-retorno (anti-"flash-back") para a produção de resinas de poliéster biocompostáveis, que consiste numa configuração de topo contendo uma coluna de enchimento, um condensador vertical no topo da coluna e um canal de refluxo em forma de meio-tubo com um ângulo de inclinação de 10 até 30 graus com o tubo horizontal que transporta o refluxo que desce do condensador vertical e coluna para evitar o retorno do refluxo de água e glicol.

Constitui um segundo objecto da invenção um processo para a produção de resinas de poliéster biocompostáveis que compreende:

i) a utilização de materiais de partida seleccionados a partir de um ou mais ácidos dicarboxílicos aromáticos e/ou alifáticos ou diésteres dos mesmos ácidos e um ou mais dióis alifáticos lineares ou ramificados;

ii) a reacção de esterificação entre os referidos materiais de partida, em atmosfera inerte de azoto, a uma temperatura entre 210 e 260ºC, utilizando o dispositivo anti-retorno da reivindicação 1, instalado no reactor, para evitar o retorno do refluxo de água e glicol;

iii) uma monitorização contínua do progresso da reacção através da medição da viscosidade; e

iv) uma monitorização contínua do balanço estequiométrico através do índice de refracção do destilado em formação.

As resinas de poliéster biocompostável obtidas pelo processo da invenção têm boas propriedades para transformação através de processos de extrusão e injecção

As matérias-primas utilizadas são consideradas biocompostáveis de acordo com indicadores reconhecidos.

O destilado condensado passa normalmente por um refractómetro em linha antes de atingir o repouso; o índice de refracção do destilado límpido correlaciona bem com a concentração de glicol no destilado e permite uma estimativa preliminar das perdas de glicol, e uma correcção atempada sempre que necessário.

Preferencialmente, as resinas de poliéster biocompostável têm um peso molecular médio de 10 000 ou superior.

Numa forma de realização da invenção, as resinas de poliéster biocompostáveis são obtidas a partir de 50 mol% de um ácido dicarboxílico e 50 mol% com um excesso de 10 mol% de pelo menos um ou mais dióis alifáticos lineares ou ramificados.

O ácido dicarboxílico usado poderá ser uma

mistura compreendendo pelo menos 85-95 mol% de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático ou seu derivado de éster, preferencialmente ácido succínico ou ácido adípico, e 5-15 mol% de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático, ou seu derivado de éster, preferencialmente ácido tereftálico.

Os poliésteres preferidos têm na sua cadeia principal extensões com segmentos rígidos de diuretano.

Um diisocianato, numa quantidade de 0,01-5% em peso, baseado no peso total dos componentes mencionados, que é adicionado na fase em que um peso molecular desejado é atingido.

Um catalisador é adicionado em quantidades entre $0,5x10^{-4}$ e $5x10^{-3}$ mol de catalisador/mol de ácido dicarboxílico, preferencialmente no início do processo de polimerização.

Noutra forma de realização da invenção as resinas de poliéster biocompostáveis são obtidas a partir de monómeros seleccionados a partir de um grupo de matérias-primas renováveis tais como açúcar, derivados do açúcar, e outros derivados de hidratos de carbono.

Um extensor de cadeia pode ser adicionado às resinas de poliéster de modo a aumentar a sua cadeia principal.

Preferencialmente, o extensor de cadeia contém

segmentos rígidos de um diisocianato, numa quantidade de 0,01-5% em peso, baseado no peso total dos componentes mencionados, que é adicionado na fase em que um peso molecular desejado é atingido.

As resinas de poliéster biodegradáveis podem ser posteriormente granuladas, compostas e processadas em compostos termoplásticos.

No processo da invenção, dentro da gama de temperaturas usadas, a quantidade de azoto é determinante na descoloração observada no poliéster final, e portanto para evitar uma descoloração extensa o conteúdo de oxigénio no azoto utilizado terá de ser inferior a 5 ppm e, preferencialmente, a 2 ppm.

Os poliésteres sofrem hidrólise facilmente e preenchem os requisitos aceites para serem considerados biocompostáveis quando presentes em resíduos domésticos.

No processo da invenção, o tempo total de reacção é mais de 50% inferior ao tempo de reacção necessário para produção num reactor convencional.

Parte Experimental

A. Monitorização do progresso da reacção

O seguimento do progresso da reacção de

poliesterificação pode ser feito pela medição do torque no veio do agitador ou *off-line* através de amostras retiradas pela válvula de amostragem situada no fundo do reactor. No entanto esta operação de amostragem apenas pode ser efectuada quando o reactor se encontra a pressão reduzida se estiver instalado um sistema de válvula dupla revestido por camisa.

Assim que a viscosidade se encontre a 50% do valor da especificação final, deve ser efectuada amostragem com intervalos de meia hora para determinar o grau de acidez (por titulação), o índice de hidroxilo aproximado (por espectroscopia) e a viscosidade do fluido (viscosímetro ICI de cone e placa).

Uma vez que o número de grupos funcionais carboxílicos e hidroxilos vai diminuindo à medida que a conversão progride, a cinética de segunda ordem da poliesterificação resulta numa reacção relativamente lenta na ordem das conversões altas.

O fluxo de vapor de água formado na reacção reduz drasticamente e sempre que as perdas de calor na coluna de enchimento e no condensador vertical são superiores ao calor latente de vaporização, ocorre condensação total. Visto que a paragem da esterificação é reversível isto irá para a reacção subsequente.

Para evitar isto, vários passos terão de ser tomados previamente:

Primeiro: Logo que o fluxo da destilação baixe para poucos litros por minuto ou a temperatura da cabeça da coluna baixe de 102ºC para 100ºC, a água de arrefecimento para o condensador vertical deverá ser isolada e a respectiva camisa drenada.

Segundo: Se a redução no fluxo do destilado for notória ou a temperatura da cabeça estiver entre 99 e 101ºC, o aumento progressivo do fluxo de azoto é obrigatório. O tubo de entrada do azoto tem uma área considerável submersa e as bolhas de azoto chegam ao topo a uma temperatura próxima das temperaturas do poliéster, logo contribuindo para compensar as perdas de calor do topo da coluna. Adicionalmente, o azoto flui para o reactor em condições secas e progride através da coluna saturada por uma mistura de água e glicol, contribuindo para a eficiência na remoção da água.

Terceiro: Quando o fluxo de azoto atinge a ordem de 20 a 30 m^3/h e a temperatura da cabeça recomeça a baixar, torna-se necessário aplicar vácuo. Condições para operação sob pressão reduzida:

- Reduzir o fluxo de azoto para entre 0,5 e 1 m^3/h
- Ligar a bomba de vácuo
- Fechar as válvulas de respiro dos recipientes
- Aplicar vácuo lentamente de forma a controlar a subida da espuma por controlo visual através do visor da porta de acesso.

B. Seguimento da reacção

Uma curva característica do grau de acidez vs. viscosidade é apresentada na FIG. 1 e é bastante útil para o controlo da reacção. Pontos fora da curva podem indicar que a especificação final para a viscosidade não será atingida e tem de ser feita uma correcção logo que exista um segundo ponto fora da curva. Um grau de acidez alto e uma viscosidade baixa significam um baixo peso molecular e um excesso de glicol consideravelmente elevado. Isto significa que o sistema pode ser operado durante períodos de cerca de meia hora com uma temperatura na cabeça de até 103ºC. Um grau de acidez baixo e uma viscosidade alta significam perda de glicol e um peso molecular demasiado alto. Nestas condições, tem de ser efectuada adição de glicol.

A determinação do peso molecular pode ser feita pela análise dos grupos terminais e o peso molecular médio pode ser estimado através da seguinte equação:

$$\overline{PM} = \frac{f \times 56100}{\text{Grau de acidez} + \text{Índice de hidroxilo}}$$

A determinação do grau de acidez por titulação é fácil e rápida, mas a determinação do índice de hidroxilo é mais trabalhosa e tem normalmente uma incerteza intrínseca devido à reversibilidade das reacções envolvidas.

O seguimento da reacção no reactor industrial é normalmente baseada na determinação do grau de acidez e da viscosidade do "melt" utilizando, por exemplo, um viscosímetro de "melt" como o ICI de cone e placa com placa termostática.

Mantendo a coluna de enchimento não-inundada e o condensador vertical, a temperatura da cabeça pode ser facilmente mantida a 102 ± 1ºC, com poucos milímetros de coluna de água. Nestas condições é esperada uma perda de glicol muito baixa.

Para conversões altas, o excesso de glicol remanescente é determinante na cinética global e afigura-se importante uma cuidadosa monitorização das perdas de glicol.

Um novo sistema baseado na medição do índice de refracção no fluxo condensado do destilado permite uma medição precisa da concentração de glicol na mistura água/glicol.

C. Selecção dos Monómeros

Os poliésteres são o único tipo de polímeros onde é amplamente reconhecido que os primeiros passos da degradação da cadeia principal conduzem directamente aos monómeros.

A hidrólise catalisada por ácidos, bases ou enzimas (lípases e outros tipos de enzimas) conduzem à formação de oligómeros mais curtos e eventualmente de monómeros. É portanto importante utilizar monómeros que sejam até certo ponto biodegradáveis e biocompostáveis. No entanto, os dados disponíveis sobre a biocompostabilidade dos produtos químicos normalmente utilizados como monómeros são muito escassos. A selecção dos monómeros para a produção dos poliésteres biocompostáveis tem de ser feita com base em indicadores. Químicos com conhecida acção fungicida ou bactericida ou qualquer outra acção microbicida dentro das concentrações médias esperadas na mistura biocompostável foram excluídos e não foram testados como matérias-primas.

Muita da informação publicada sobre biodegradabilidade e biocompostabildade poderia ser usada como indicador, mas visto que as suas origens e métodos de determinação são diversos tal poderia levar a inconsistências. Para evitar estas possíveis discrepâncias foi decidido utilizar igualmente como indicadores os valores para o LD 50, que se encontram disponíveis na literatura para a maioria dos produtos químicos e, como é amplamente conhecido, são obtidos através de procedimentos normalizados. Monómeros com grupos funcionais apropriados e valores de LD 50 relativamente baixos, com peso corporal inferior a 5g/kg não foram usados e aqueles com valores mais altos de LD 50 foram testados como matérias-primas, depois de rastreados por teste respirométrico.

Resinas de poliéster biocompostáveis produzidas de acordo com o método da invenção são obtidos a partir de:

a) 50 mol% de um ácido dicarboxílico, uma mistura contendo pelo menos 85-95 mol% de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático ou seu éster derivado, preferencialmente ácido succínico, ácido adípico, e 5-15 mol% de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático ou seu éster derivado, preferencialmente ácido tereftálico.

b) 50 mol% com um excesso de 10 mol% de pelo menos um ou mais dióis alifáticos lineares ou ramificados, preferencialmente 1,4-butanodiol, 1,3-dipropanoglicol ou 1,6-hexanodiol.

c) Uma quantidade desejada de diisocianato é adicionada na etapa onde o peso molecular requerido é atingido, preferencialmente 0,01-5% em peso baseado no peso total dos componentes mencionados. A adição do extensor de cadeia à resina de poliéster alifático/aromático num estado fundido ocorre a uma temperatura não inferior ao ponto de fusão por conseguinte, onde a resina de poliéster mencionada é obtida.

O processo de polimerização do poliéster pode ser levada a cabo vantajosamente na presença de um catalisador indicado. Os catalisadores indicados são, *e.g.*, compostos de estanho organometálicos. O catalisador é adicionado em

quantidades entre $0,5\text{-}10^{-4}$ e $5\text{-}10^{-3}$ mol de catalisador/mol de ácido dicarboxílico e pode ser adicionado, preferencialmente, no início do processo de polimerização.

D. Biocompostabilidade dos poliésteres

A maioria dos processos de biocompostagem são predominantemente aeróbicos, envolvendo culturas mistas e tempos de residência relativamente longos.

A biodegradação dos poliésteres, num meio de compostagem, começa pela etapa de hidrólise com a conversão da cadeia molecular principal em pequenos oligómeros e mais tarde em monómeros. Tanto a hidrólise ácida como básica têm lugar, e em alguns domínios restritos também pode ocorrer hidrólise enzimática. A biocompostabilidade irá então depender principalmente da biodegradabilidade de cada um dos monómeros usados na síntese.

Foram realizados testes à biodegradabilidade de cada monómero num respirómetro convencional usando uma amostra de cultura mista recolhida numa instalação de biocompostagem (ETVO-Valorsul). Todos os monómeros de difícil biodegradação foram rejeitados e não foram utilizados na síntese.

Exemplos

Os métodos da presente invenção são ilustrados

fazendo referência aos exemplos apresentados, mas não se pretende que a invenção esteja limitada apenas a estes exemplos.

Exemplo 1

Uma resina de poliéster linear foi produzida com as seguintes proporções de matérias-primas: ácido adípico (1 mol), ácido tetra-hidroftálico (1 mol), neopentilglicol (2 mol), ortotitanato de tetraisopropilo (0,005 mol) e propilenoglicol (0,3 mol). O processo de reacção foi seguido usando a medição do torque bem como a monitorização do índice de refracção.

A reacção foi interrompida quando o grau de acidez baixou do valor de 5 mgKOH/g e a viscosidade do "melt" a 150ºC chegou acima de 4 Pa·s.

A extensão da cadeia foi efectuada a 120ºC com isocianato de hexametileno (0,1 mol) e a mistura reactiva foi vertida para um tabuleiro de borracha de silicone para arrefecimento. O peso molecular médio foi calculado por GPC e foi de cerca de 13 000 Dalton

Adicionalmente, a formulação convencional com amido e adição de um pigmento cor-de-rosa fluorescente resultou em material suficiente para a produção de filme calandrado com cerca de 300 mícron de espessura.

O filme de amostra foi misturado com material de

compostagem, moído e peneirado numa proporção de 0,2% em peso.

Plaquetas de filme cor-de-rosa visíveis a olho nu eram facilmente localizadas nesta mistura de compostagem. Após 17 dias de compostagem e desinfecção num ciclo produtivo de compostagem convencional, as plaquetas de filme cor-de-rosa não eram detectáveis, mesmo após revolver repetidamente a mistura, mas as plaquetas (brancas) de poliolefina eram ainda visíveis.

Exemplo 2

Tal como no Exemplo 1 mas com as seguintes proporções de matérias-primas para o poliéster: ácido succínico (10 mol), ácido mesitilacético (1 mol), etileno-glicol (1 mol), propilenoglicol (12 mol) e acetato de lítio (0,002 mol).

Após reacção tal como no Exemplo 1 a extensão de cadeia foi efectuada com diisocianato de isoforona (0,1 mol).

O tempo de produção global no reactor foi de 14 horas, comparado com 32 horas quando o dispositivo de condução do refluxo não foi usado na produção do poliéster a partir da mesma formulação.

Exemplo 3

Correlação de cores

É amplamente sabido que a presença de pequenas concentrações de oxigénio (O_2) residual no azoto usado na camisa do reactor tem um efeito nefasto na descoloração do poliéster. Até agora, este efeito não foi quantificado e portanto a especificação para a compra industrial normalmente exige menos de 5 ppm de oxigénio residual.

Foram efectuados ensaios produtivos de modo a averiguar quantitativamente o efeito na descoloração de um poliéster biocompostável baseado em ácido adípico, ácido tereftálico e glicóis derivados do açúcar.

Nove ensaios produtivos foram feitos com a mesma formulação, temperatura máxima de reacção 220ºC ± 2ºC, peso molecular médio de 8000 ± 400 com controlo de conversão através da viscosidade do "melt".

Foram usadas diversas concentrações de oxigénio no fluxo de entrada de azoto (medição do caudal mássico de gás) e a determinação da cor do poliéster final foi feita através de absorção de luz no espectro do visível (média). Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1

Nº do Lote	Concentração de O_2 no N_2 (ppm)	% Absorção Luz
1 (Branco)	Inferior a 0,1 ppm	6
2	0,5	7
3	1	9
4	1,5	12
5	2	16
6	2,5	23
7	3	34
8	3,5	46
9	4	59

Uma descoloração ligeira é observada para concentrações de oxigénio inferiores a 2 ppm e um aumento consideravelmente rápido da descoloração é observado para níveis de oxigénio residual superiores a 2 ppm.

Lisbos, 9 de outubro de 2014

REIVINDICAÇÕES

1. Dispositivo anti-retorno para a produção de resinas de poliéster biocompostáveis, caracterizado por consistir numa configuração de topo contendo uma coluna de enchimento, um condensador vertical no topo da coluna e um canal de refluxo em forma de meio-tubo com um ângulo de inclinação de 10 até 30 graus com o tubo horizontal que transporta o refluxo que desce do condensador vertical e coluna para evitar o retorno do refluxo de água e glicol.

2. Processo para a produção de resinas de poliéster biocompostáveis caracterizado por compreender:

i) a utilização de materiais de partida seleccionados a partir de um ou mais ácidos dicarboxílicos aromáticos e/ou alifáticos ou diésteres dos mesmos ácidos e um ou mais dióis alifáticos lineares ou ramificados;

ii) a reacção de esterificação entre os referidos materiais de partida, em atmosfera inerte de azoto, a uma temperatura entre 210 e 260ºC, utilizando o dispositivo anti-retorno da reivindicação 1, instalado no reactor, para evitar o retorno do refluxo de água e glicol;

iii) uma monitorização contínua do progresso da reacção através da medição da viscosidade; e

iv) uma monitorização contínua do balanço estequiométrico através do índice de refracção do destilado em formação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o destilado condensado passar por um refractómetro em linha.

4. Processo de acordo com as reivindicações 2 ou 3, caracterizado por as resinas de poliéster biocompostável terem um peso molecular médio de 10 000 ou superior.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizado por as resinas de poliéster biocompostáveis serem obtidas a partir de 50 mol% de um ácido dicarboxílico e 50 mol% com um excesso de 10 mol% de pelo menos um ou mais dióis alifáticos lineares ou ramificados.

6. Processo de acordo com a a reivindicação 5, caracterizado por o ácido dicarboxílico ser uma mistura compreendendo pelo menos 85-95 mol% de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático ou seu derivado de éster, e 5-15 mol% de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático ou seu derivado de éster.

7. Um processo de acordo com a reivindicação 6,

caracterizado por o ácido dicarboxílico alifático ser ácido succínico ou ácido adípico, e o ácido dicarboxílico aromático ser ácido tereftálico.

8. Um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 7, caracterizado por os dióis alifáticos lineares ou ramificados serem seleccionados a partir de 1,4-butanodiol, 1,3-dipropanoglicol e 1,6-hexanodiol.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 8, caracterizado por um extensor de cadeia ser adicionado às resinas de poliéster de modo a aumentar a sua cadeia principal.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o extensor de cadeia conter segmentos rígidos de um diisocianato, numa quantidade de 0,01-5% em peso, baseado no peso total dos componentes mencionados, que é adicionado na fase em que um peso molecular desejado é atingido.

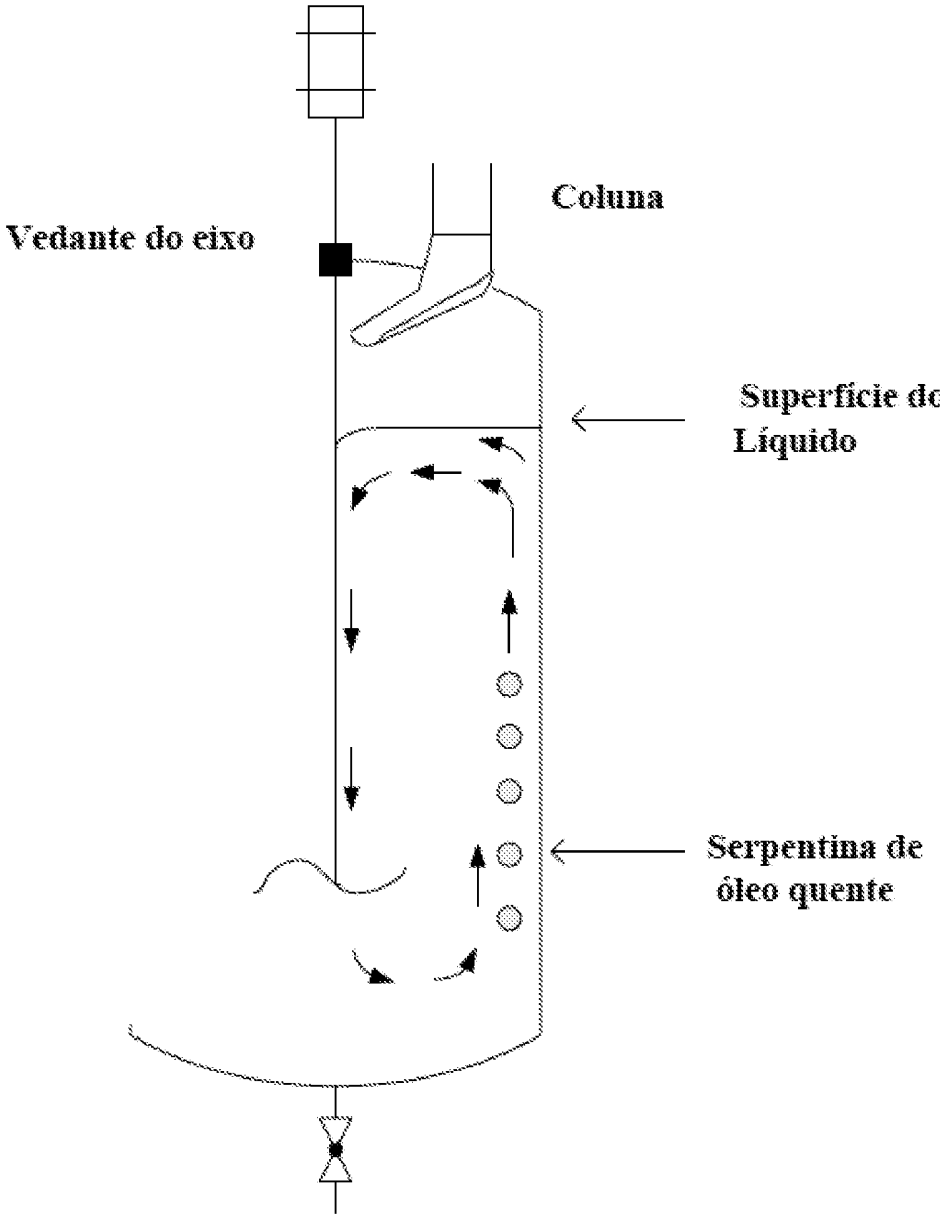
11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 10, caracterizado por um catalisador ser adicionado em quantidades entre $0,5x10^{-4}$ e $5x10^{-3}$ mol de catalisador/mol de ácido dicarboxílico.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o catalisador ser adicionado no início do processo de polimerização.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 12, caracterizado por as resinas de poliéster biodegradáveis serem posteriormente granuladas, compostas e processadas em compostos termoplásticos.

Lisbos, 9 de outubro de 2014

FIG. 1


Vedante do eixo
Coluna
Superfície do
Líquido
Serpentina de
óleo quente

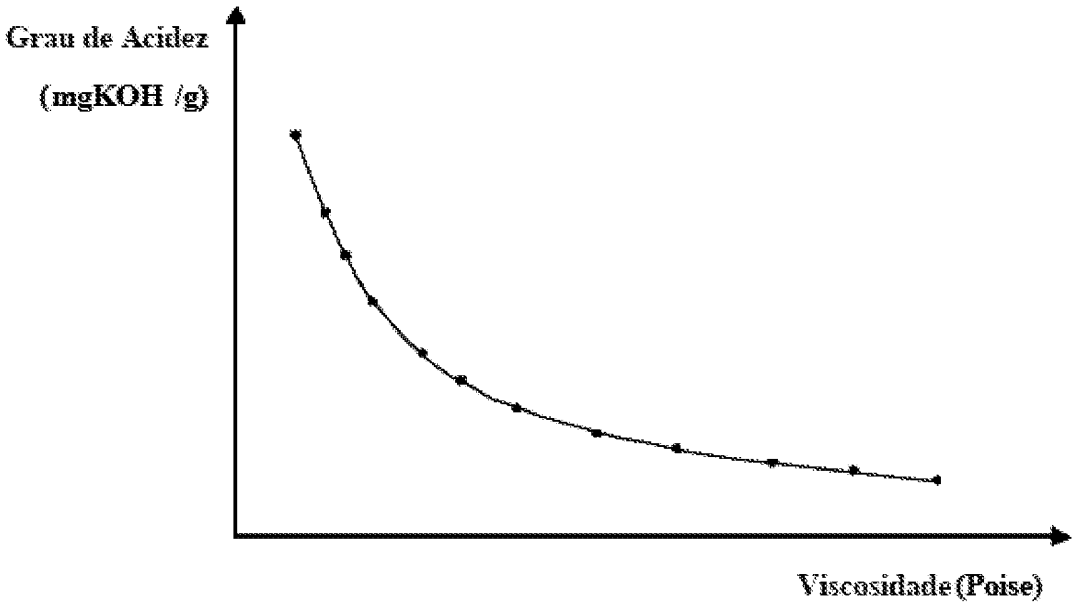



FIG. 2