REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
Ministério da Indústria, do Comércio e do Turismo
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) PI 9505948-2 A

(51) Int. Cl.:
C08F 8/50
C08F 8/00

(22) Data de Depósito: 19/12/95
(43) Data de Publicação: 23/12/97 (RPI 1409)

C E D I N
SECRETARIA CENTRAL
BANCO DE PATENTES

(54) Título: Processo para despolimerização de politereftalatos provenientes de materiais recicláveis, misturas de polióis baseadas no poliéster-éter obtido no processo de despolimerização e processo para produção de espumas rígidas de poliuretana a partir da dita mistura.

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ (BR/RJ)

(72) Inventor(es): David Tabak; Denise Maria Menezes de Lima

(74) Procurador: Nilza Xavier Kovar

(57) Resumo: Patente de Invenção de "PROCESSO PARA DESPOLIMERIZAÇÃO DE POLITEREFTALATOS PROVENIENTES DE MATERAIS RECICLÁVEIS, MISTURAS DE POLIÓIS BASEADAS NO POLIÉSTER-ÉTER OBTIDO NO PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANA A PARTIR DA DITA MISTURA". Politereftalatos, especialmente o poli(tereftalato de etileno) proveniente de garrafas descartáveis de refrigerantes foi despolimerizado por glicólise com polióteres oligométricos comerciais à base de poli(óxido de etileno ou propileno), cujos índices de hidroxilas variaram entre 110 e 750. O referido processo consiste na adição do PET moído na faixa granulométrica de 1-3 mm, do poliéter poliol, de um catalisador- o acetato de zinco- e de um diluente, preferencialmente o tolueno, o qual é removido por destilação após um refluxo de 30 minutos. Ao mesmo tempo é promovida a elevação da temperatura do meio reacional até 190-240°C, a qual é mantida por um período de 6 horas. O poliéster-éter obtido na despolimerização foi usado no preparo de uma mistura de polióis, em proporções inferiores a 50% em peso, sendo empregado como poliol principal o poliéter DESMOPHEN 4034B/BR. Os demais componentes da mistura são a água, o TEGOSTAB 4804B, a dimetil-ciclohexilamina, o fosfato de tricloroetila e o CFC-11. Esta mistura de polióis foi empregada em um processo de produção de espuma rígida de poliuretana, no qual o poliisocianato é, preferencialmente, um MDI polimérico. As espumas obtidas a partir da referida mistura de polióis apresentaram propriedades isolantes comparáveis às de uma formulação comercial

# Relatório Descritivo da Patente de Invenção de "PROCESSO PARA DESPOLIMERIZAÇÃO DE POLITEREFTALATOS PROVENIENTES DE MATERIAIS RECICLÁVEIS, MISTURAS DE POLIÓIS BASEADAS NO POLIÉSTER-ÉTER OBTIDO NO PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANA A PARTIR DA DITA MISTURA"

A presente invenção trata do desenvolvimento de um processo de despolimerização de polímeros recicláveis, preferencialmente o poli(tereftalato de etileno) [PET] proveniente de garrafas descartáveis de refrigerante, de filmes fotográficos, de fibras e de aparas produzidas durante o processamento do polímero, com glicóis oligoméricos à base de poli(óxidos de propileno) [PPG] ou poli(óxidos de etileno) [PEG], utilizando-se baixos tempos e temperaturas de reação. Os poliésteres-éteres obtidos na despolimerização foram utilizados no preparo de misturas reativas de polióis. Estas misturas foram empregadas na produção de espumas rígidas de poliuretana, as quais apresentaram boas propriedades isolantes, mostrando-se adequadas para utilização no isolamento de refrigeradores e "freezers".

— O estado da técnica

A reciclagem de materiais, especialmente plásticos, tem sido objeto de grande interesse na atualidade devido, entre outros fatores, à possibilidade de diminuir custos de produção através da utilização de matéria-prima mais barata e de reduzir o volume de rejeitos despejados no meio ambiente.

DESCRIÇÃO

Dentre os polímeros, os politereftalatos e, em especial o poli(tereftalato de etileno) — PET — são alguns dos materiais de maior interesse para a reciclagem, pois aliam excelentes propriedades mecânicas e óticas a alto valor agregado.

O poli(tereftalato de etileno) pode ser recuperado através de duas fontes principais: a partir dos resíduos do processo de produção do próprio PET ou, ainda, de artefatos descartados após o uso, tais como garrafas de refrigerante e filmes fotográficos.

A reciclagem mecânica do PET leva a uma perda considerável das propriedades originais do material, devido à degradação das cadeias poliméricas, provocada pelo atrito entre as moléculas e pelas altas temperaturas utilizadas na extrusão do poli(tereftalato de etileno)[1].

O PET também pode ser reciclado por via química, ou seja, pela diminuição do peso molecular provocada pela reação entre os grupamentos funcionais éster do PET com diversas substâncias químicas, tais com água, álcoois, aminas, etc. Os produtos de reciclagem química podem ser utilizados na repolimerização do PET, na produção de copoliésteres, de resinas de poliéster insaturado, de espumas de poliuretana e outros.

Um dos processos de reciclagem química mais utilizados tem sido a glicólise, que propicia a formação de um polímero telequélico, com terminações hidroxílicas, que podem reagir com anidridos, isocianatos, etc. Entretanto, os agentes de glicólise normalmente usados são glicóis de baixo peso molecular, como o etilenoglicol, o dietilenoglicol, o propilenoglicol e o dipropilenoglicol.

A utilização destes materiais de baixo peso molecular acarreta dois problemas sérios. O primeiro deles é que, devido à baixa densidade do PET, o material reciclado moído ocupa um volume muito maior que o do glicol, quando quantidades estequiométricas são utilizadas.

DESCRIPTION

O outro problema verificado refere-se à elevada viscosidade dos produtos de glicólise do PET com glicóis de baixo peso molecular — que são, em geral, sólidos à temperatura ambiente. Esta característica freqüentemente dificulta o manuseio e a utilização destes produtos, inviabilizando sua aplicação em determinadas áreas.

Em geral, estes problemas têm sido contornados pela utilização de grandes excessos de glicol para a reação. Estas quantidades são calculadas de forma a manter uma razão volumétrica entre os dois componentes de, aproximadamente, 1:1. Ao final da reação, o glicol livre (não-reagido) não é separado do produto, a fim de reduzir a viscosidade do mesmo.

No entanto, regra geral, a presença de glicóis de baixo peso molecular em uma formulação para espumas rígidas de poliuretana não é desejada. Isto porque estes glicóis funcionam como extensores de cadeia, uma vez que eles reagem com os poliisocianatos gerando segmentos rígidos de poliuretana e, além disso, diminuem a densidade de reticulação da mesma. Estes dois fatores levam à produção de espumas mais rígidas e frágeis, reduzindo assim sua resistência mecânica.

Uma solução recente para os problemas relatados tem sido a utilização de glicóis, ou polióis, oligoméricos como agentes da glicólise. Tais reagentes ocupam volumes bem maiores que os glicóis de baixo peso molecular, eliminando, ou ao menos reduzindo, a necessidade de excesso dos mesmos na reação.

A copolimerização do PET com poliéteres oligoméricos flexíveis diminui a regularidade e a rigidez da cadeia do produto final, dificultando a interação entre os segmentos de politereftalato. Isto afeta a viscosidade do produto final já que a intensidade das forças intermoleculares é o principal determinante desta propriedade.

Além disso, a possibilidade de utilização de menores quantidades de glicol oligomérico deve, pelo menos, reduzir a percentagem de poliéter livre no produto. Dessa forma, quando o material é aplicado em uma for-

BIBLIOTECA

mulação para espumas rígidas de poliuretana, são formados segmentos de poliuretana mais flexíveis, aumentando a tenacidade da espuma. Dependendo do poliol utilizado na glicólise e de sua quantidade livre no produto, as propriedades mecânicas da espuma poderão ser adversamente afetadas.

Nos casos em que o aumento do peso molecular do poliol leva a uma diminuição da resistência mecânica da espuma existem alternativas para compensar este efeito. Uma delas é a utilização de poliéteres poli-hidroxilados, escolhidos de modo a manter a densidade de reticulação aproximadamente constante. Outra alternativa é usar o poliisocianato de polifenilmetano ou, como é mais conhecido, o MDI polimérico. Este material é polifuncional e fornece vários pontos para reticulação na espuma.

Entretanto, foi verificado que os processos de despolimerização do PET com glicóis oligoméricos têm empregado temperaturas muito elevadas — superiores a 250° C — quando comparados àquelas utilizadas nas reações com glicois de baixo peso molecular. Esta elevação da temperatura está diretamente ligada ao aumento do peso molecular do glicol. Através do trabalho de Chen e Colaboradores (J. Appl. Polym. Sci. 42 (6), 1501-7, 1991) foi constatado que tanto a velocidade quanto a extensão da reação são afetadas pela concentração do glicol, ou seja, pela concentração de grupos hidroxila reativos.

Considerando que o aumento do peso molecular do poliéter irá provocar uma diminuição da concentração dos grupamentos hidroxila, pode-se prever que as reações sejam realizadas em tempos extremamente longos e que sejam observadas conversões consideravelmente baixas. Sendo assim, o efeito adverso do aumento do peso molecular deve ser compensado pelo aumento da temperatura de reação.

Uma das principais aplicações dos polióis tem sido na produção de espumas rígidas de poliuretana, adequadas para isolamento

BLOCKED

térmico. O procedimento base para a produção de poliuretanas consiste na reação de polióis com poliisocianatos.

Dentre os polióis mais empregados no preparo de espumas rígidas de poliuretana, encontram-se os poliéteres à base de óxido de etileno e, principalmente, óxido de propileno. Estes polióis possuem a desvantagem de produzir uma rede polimérica final de alta condutividade térmica, de maneira que o gás CFC-11 (tricloro fluoro metano), responsável pela capacidade de isolamento da espuma, tem sua eficiência diminuída.

Há vários anos a utilização do PET no preparo de espumas isolantes de poliuretana tem despertado interesse. Isto porque os oligômeros de PET apresentam uma baixa condutividade térmica, em relação aos poliéteres, aliado a uma alta resistência mecânica. Dessa forma a rede polimérica produzida apresenta uma menor condutividade térmica em relação à daquelas provenientes de polióis poliéteres apenas. Como conseqüência há um aumento da eficiência isolante do CFC-11, permitindo que as espumas à base de PET tenham menor espessura, ou mesmo, que seja utilizada uma menor porcentagem de gás refrigerante.

No entanto, existem dois problemas na sua utilização. O emprego de oligômeros de PET provenientes de matéria-prima virgem eleva consideravelmente o custo de produção da espuma, destruindo a sua competitividade frente àquelas à base de poliéteres.

Outro problema sério, já discutido aqui, tem sido o da elevada viscosidade dos oligômeros de poli(tereftalato de etileno). No caso em que o PET provém de material virgem, a solução encontrada tem sido a copolimerização, sendo utilizados dois ou mais glicóis e diácidos. No caso em que o poli(tereftalato de etileno) provém de rejeitos a formação do copoliésteres é mais complexa, exigindo pelo menos duas etapas. No entanto é possível produzir poliésteres-éteres, a partir de poliéteres oligoméricos, utilizando-se processos com uma etapa apenas.

Dentre os poliisocianatos mais empregados no preparo de espumas rígidas de poliuretana encontram-se o TDI — diisocianato de tolileno — e os *MDI's* monomérico e polimérico — diisocianato de difenilmetano e poliisocianato de polifenilmetano, respectivamente. Este último se diferencia dos demais por ser polifuncional e não difuncional.

A quantidade destas duas matérias-primas é calculada tendo por base o índice de hidroxilas do poliol e o teor de NCO do poliisocianato. Sendo, em geral, mantida uma razão OH/NCO de aproximadamente 1/1,1. As quantidades dos demais componentes — catalisador, agente de expansão, estabilizador e agente anti-chama — são determinadas experimentalmente.

— Descrição detalhada da invenção

A presente invenção é constituída de três aspectos distintos : o processo de despolimerização do material reciclável, a preparação de misturas de polióis a partir dos poliésteres-éteres obtidos no referido processo e o processo de produção de espumas rígidas de poliuretana adequadas para o isolamento térmico de refrigerdores e "freezers", tendo por base as ditas misturas de polióis.

No processo de despolimerização são utilizados, preferencialmente, o poli(tereftalato de etileno) proveniente de garrafas descartáveis de refrigerantes. Nesta etapa são apresentadas soluções simples e econômicas para os problemas de grande diferença entre os volumes do poliéster e do glicol, de elevada viscosidade dos produtos de despolimerização do PET e das altas temperaturas do processo empregadas.

Conforme já foi dito, a utilização de excesso de glicol de baixo peso molecular na despolimerização do PET, embora solucione os problemas de diferença entre os volumes dos dois reagentes e de viscosidade do produto final, leva à produção de espumas rígidas compropriedades indesejáveis.

A opção por glicóis oligoméricos visa reduzir a viscosidade do produto na extensão desejada, utilizando-se quantidades de poliol-base menores que a estequiométrica. Dessa forma podem ser produzidos poliésteres-éteres com segmentos de poliéster com mais de um mero, mantendo a viscosidade e a percentagem de poliol-base não-reagido mais baixas.

Na presente invenção foi dada preferência à utilização de poliéteres comerciais à base de óxidos de etileno ou propileno, cujos índices de hidroxilas variaram entre 110 e 750 mg KOH/g. No entanto, deve ser ressaltado que quanto maior a funcionalidade do poliéter utilizado, melhores deverão ser as propriedades isolantes das espumas produzidas.

No referido processo são empregadas razões estequiométricas em que há deficiência de grupamentos hidroxila em relação as carboxilas do poliéster, a fim de produzir poliésteres-éteres que apresentem segmentos de poliéster contendo mais de um mero. Além disso, a utilização de razões estequiométricas deficientes visa reduzir a quantidade de poliéter não-reagido livre no produto final.

Embora o aumento do peso molecular do glicol tenha aumentado o volume ocupado por mol de poliéter, em alguns casos este volume ainda não foi suficiente para suplantar o do PET. Para solucionar este problema, evitando gastos excessivos com equipamentos de mistura, foram adotadas as seguintes condições:

1) o PET foi moído em moinho de facas dotado de tamis com malha de 3 mm. Dessa forma o volume ocupado pelo PET será menor que o normalmente empregado;

2) foi utilizado um diluente para dispersar o glicol sobre toda a superfície do PET;

DESCRIPTION

3) foi empregado como catalisador o acetato de zinco, nas concentrações de 0,5 a 1,6% sobre a massa de PET, dependendo do poliéter-base usado.

No que diz respeito às condições citadas, vale ressaltar que o diluente é empregado apenas na fase inicial do processo, sendo removido quase completamente antes do início da reação entre o PET e o poliéter, a fim de não afetar a velocidade da reação.

Para garantir sua eficácia, este diluente deve ser um composto orgânico, inerte, que apresente pouca interação com o PET, e que tenha ponto de ebulição entre 100 e 160° C. Foi adotado nesta invenção, preferencialmente, o tolueno — não obstante em alguns casos o xileno também possa ser usado.

Embora já tenham sido relatados processos de despolimerização do PET com poliéteres oligoméricos, em todos eles são empregados os pontos de ebulição do glicol como temperatura de reação. Considerando que o glicol oligomérico de menor peso molecular seja o trietilenoglicol, as temperaturas do processo utilizadas seriam em torno de 250° C.

Na presente invenção, o conjunto de condições adotadas permite que o processo seja realizado a temperaturas inferiores à 250° C, preferencialmente entre 190 e 240° C.

Este fato é inesperado uma vez que o aumento do peso molecular do glicol provoca uma diminuição da concentração dos grupos reativos, que afeta diretamente a velocidade da reação. Além disso, foi constatado que todos os processos que empregam glicóis oligoméricos, descritos anteriormente, usam temperaturas superiores à 250° C.

Como conseqüência da redução da temperatura de processo, são observadas duas vantagens relativas à presente invenção. A primeira vantagem encontra-se no fato que há um menor consumo de energia durante o processo — uma vez que a quantidade de calor fornecida por unidade de tempo é menor.

DESCRIÇÃO

A segunda vantagem diz respeito à degradação do produto. A utilização de menores temperaturas do processo diminui a extensão da degradação térmica dos produtos. Esta degradação é particularmente importante nos segmentos de poliéter do oligômero resultante da despolimerização. Isto equivale a dizer que o produto apresentará uma coloração menos intensa e um menor índice de acidez.

Em alguns processos são adotados anti-oxidantes para inibir a degradação térmica. No entanto no presente processo este expediente é dispensável, uma vez que os produtos obtidos, apesar de coloridos, não interferem na tonalidade da espuma produzida e os valores de índice de acidez foram suficientemente baixos para que não haja corrosão significativa do equipamento.

Outra constatação surpreendente em relação à presente invenção refere-se às propriedades reológicas dos produtos de despolimerização do PET com glicóis à base de poli(glicóis propilênicos) quando comparadas às daquelas à base de poli(glicóis etilênicos). Foi observado que é necessário usar um poli(glicol etilênico) de peso molecular aproximadamente igual a duas vezes o peso molecular de um poli(glicol propilênico) para que os produtos de despolimerização do PET tenham características semelhantes — por exemplo, aspecto físico. Ou seja, os poli(glicóis propilênicos) apresentam um efeito de flexibilização da cadeia muito mais pronunciado que os poli(glicóis etilênicos).

Em resumo, o processo de despolimerização consiste em moer o PET, lavá-lo e secá-lo. Adicionar ao mesmo o poliéter, o catalisador — o acetato de zinco — e o diluente orgânico — o tolueno. Inertizar e aquecer o meio reacional para promover o refluxo do diluente orgânico. Após 30 minutos de refluxo a aparelhagem é trocada para permitir a destilação do diluente. Ao mesmo tempo é promovido um aumento da temperatura do meio reacional, que é elevada até que se alcance a temperatura desejada. A qual é mantida por um período de 6 horas.

Tendo em vista as características dos reagentes, dos produtos e do processo de despolimerização, foi elaborado um esquema prelimi-

nar para o referido processo, o qual deverá ser constituído dos seguintes sistemas:

1. Unidade de lavagem e trituração de matéria-prima.
2. Unidade de secagem da matéria-prima.
3. Unidade de moagem, utilizando preferencialmente moinhos de facas.
4. Sistema de reação, com alimentação automática ou manual da matéria-prima, solventes, aditivos e catalisadores (FIG-1).
5. Sistema de recuperação de solvente.
6. Sistema de resfriamento da massa reacional (FIG-2).
7. Sistema de estocagem e entamboramento do produto final.

O sistema de reação compreende um ou mais vasos, em série ou em paralelo, preferencialmente encamisados, providos de agitação. Sendo que o encamisamento tem por finalidade o aquecimento da massa reacional, podendo ser constituído de .

- um conjunto de resistências elétricas e/ou
- uma jaqueta metálica, que permita a circulação de fluidos de aquecimento, tais como, vapor d'água, óleo térmico, etc.
- trocador(es) de calor, externo(s), visando tanto elevar a temperatura da massa reacional, quanto a manutenção da sua temperatura, compensando as perdas de energia ao longo do sistema.

O sistema de recuperação de solvente deve ser constituído por um condensador (por exemplo bitubular ou multitubular), acoplado ao reator, com refluxo ou não de solvente para o reator, e por um vaso de recolhimento de solvente.

O sistema de resfriamento compreende um ou mais vasos metálicos, chamados de vasos pulmão, operando em série ou em paralelo (dependendo da capacidade da unidade), bomba(s) de circulação e de transferência de produto e trocadores de calor (resfriadores), de modo a permitir que o produto final seja armazenado e/ou entamborado em temperaturas preferencia abaixo de 50° C.

De acordo com a capacidade da unidade, os sistemas (4) e (6) acima descritos, podem ser englobados, conforme mostra a FIG-3. Neste caso, o reator desempenha também o papel de vaso pulmão, enjaquetado, preferencialmente com dois trocadores de calor externos, um para aquecimento e o outro para resfriamento, de modo a evitar choques térmicos.

*Dentro da unidade de processamento, a mistura dos* componentes da formulação deverá ser efetuada durante ou após a etapa de resfriamento, ainda no vaso pulmão, sendo opcional a adição do gás de expansão principal — o CFC-11.

Os produtos de despolimerização foram caracterizados *segundo seus índices de hidroxilas e teores de água antes de sua utilização no* preparo das misturas de polióis. Conforme já foi dito, existe uma razão NCO/OH ideal para a produção de espumas rígidas de poliuretana, que se situa entre 0,9-1,1/1,0 — razão molar.

O controle da concentração de água de uma mistura *de polióis para poliuretanas também é desejado uma vez que ela reage com grupa*mentos isocianato, funcionando como um agente de expansão e ao mesmo tempo enrigecendo a espuma e tornando-a mais quebradiça. Ou seja, embora a água torne a espuma mais leve, ela prejudica a resistência mecânica da mesma e, em alguns casos também pode afetar a capacidade de isolamento térmico do artefato.

Os produtos de despolimerização foram empregados nas proporções de 10, 20, 30 e 40% em peso, na mistura de polióis. Como poliol principal foi utilizado o poliéter comercial DESMOPHEN 4034B/BR. Além dos polióis foram usados alguns aditivos. A água, como agente de expansão auxiliar; a dimetil ciclohexil amina que é um catalisador para reações de formação de poliuretanas; o TEGOSTAB 8404B que é um estabilizador de espumas; o fosfato de tricloro etila que é um agente anti-chama e o tricloro fluoro metano como agente de expansão principal.

REVISADO

Os exemplos 1-4 mostram o procedimento de despolimerização do PET representativos dentro do escopo das presentes reivindicações, sendo apresentadas algumas propriedades dos produtos obtidos na Tabela I. Os exemplos 5-14 mostram a preparação das formulações de espumas de poliuretanas que são baseadas nos produtos da glicólise. As espumas produzidas tiveram suas densidades, condutividades térmicas no sentido de menor isolamento e resistências a 10% de compressão determinadas após um período de três meses a contar da data de sua confecção, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela II. Todas as partes citadas nos exemplos são em peso, exceto no caso do diluente — a qual é em volume.

EXEMPLO 1

Um vaso de reação provido com uma entrada de nitrogênio, agitador, termômetro e condensador de refluxo resfriado a água foi carregado com 100 partes de PET moído e lavado, 80 partes de um PPG com índice de hidroxilas de aproximadamente 200, 0,6 partes de $Zn(OAc)_2.2H_2O$ e 200 ml de tolueno. Esta mistura foi aquecida ao ponto de ebulição, sendo mantido o refluxo por um período de 30 minutos. A seguir o condensador de refluxo foi trocado por uma aparelhagem de destilação simples, resfriada a água. O tolueno destilado foi recolhido, sendo promovida, ao mesmo tempo, a elevação da temperatura do meio reacional até 190° C. Esta temperatura foi mantida por um período de 6 horas. Foi obtido um material pastoso, marrom-claro, quando à temperatura ambiente. Este produto apresentou um índice de hidroxilas de aproximadamente 225 mgKOH/g e um índice de acidez de 1-2 mgKOH/g.

EXEMPLO 2

Um vaso de reação provido com uma entrada de nitrogênio, agitador, termômetro e condensador de refluxo resfriado a água foi carregado com 100 partes de PET moído e lavado, 365 partes de um PPG com índice de hidroxilas de aproximadamente 100, 1,6 partes de $Zn(OAc)_2.2H_2O$ e 50 ml de tolueno. Esta mistura foi aquecida ao ponto de ebulição, sendo mantido o refluxo por um perío-

do de 30 minutos. A seguir o condensador de refluxo foi trocado por uma aparelhagem de destilação simples, resfriada a água. O tolueno destilado foi recolhido, sendo promovida, ao mesmo tempo, a elevação da temperatura do meio reacional até 240° C. Esta temperatura foi mantida por um período de 6 horas. Foi obtido um líquido-viscoso, amarelado, quando à temperatura ambiente. Este produto apresentou índices de hidroxilas e de acidez de, aproximadamente, 66 e 1-2 mgKOH/g, respectivamente.

EXEMPLO 3

Um vaso de reação provido com uma entrada de nitrogênio, agitador, termômetro e condensador de refluxo resfriado a água foi carregado com 100 partes de PET moído e lavado, 55 partes de trietilenoglicol, 0,54 partes de $Zn(OAc)_2.2H_2O$ e 200 ml de tolueno. Esta mistura foi aquecida ao ponto de ebulição, sendo mantido o refluxo por um período de 30 minutos. A seguir o condensador de refluxo foi trocado por uma aparelhagem de destilação simples, resfriada a água. O tolueno destilado foi recolhido, sendo promovida, ao mesmo tempo, a elevação da temperatura do meio reacional até 190° C. Esta temperatura foi mantida por um período de 6 horas. Foi obtido um material ceroso, marrom-claro, quando à temperatura ambiente. Este produto apresentou um índice de hidroxilas de aproximadamente 920 mgKOH/g e um índice de acidez de 1-2 mgKOH/g.

EXEMPLO 4

Um vaso de reação provido com uma entrada de nitrogênio, agitador, termômetro e condensador de refluxo resfriado a água foi carregado com 100 partes de PET moído e lavado, 140 partes de um PEG com índice de hidroxilas de aproximadamente 400, 0,84 partes de $Zn(OAc)_2.2H_2O$ e 200 ml de tolueno. Esta mistura foi aquecida ao ponto de ebulição, sendo mantido o refluxo por um período de 30 minutos. A seguir o condensador de refluxo foi trocado por uma aparelhagem de destilação simples, resfriada a água. O tolueno destilado foi recolhido, sendo promovida, ao mesmo tempo, a elevação da temperatura do meio reacional até 190° C. Esta temperatura foi mantida por um período de 6 horas. Foi obtido um

material pastoso, marrom, quando à temperatura ambiente. Este produto apresentou um índice de hidroxilas de aproximadamente 115 mgKOH/g e um índice de acidez de 3-5 mgKOH/g.

EXEMPLO 5

Em um reator dotado de agitação foram alimentados 8,5 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 225 (exemplo 1), 76 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,37 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL, 3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 93 partes de DESMODUR 44V20, previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm, revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 16 e 105±1 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 26 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,02 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 160 e 90 kPa, respectivamente.

EXEMPLO 6

Em um reator dotado de agitação foram alimentados 17 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 225 (exemplo 1), 67 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,28 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL, 3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 89 partes de DESMODUR 44V20, previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm,

PIOSINELLI

revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 15 e 96±2 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 25 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,019 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 165 e 85 kPa, respectivamente.

EXEMPLO 7

Em um reator dotado de agitação foram alimentados 26 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 225 (exemplo 1), 59 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,19 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL, 3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 83 partes de DESMODUR 44V20, previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm, revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 15 e 85±2 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 25 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,019 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 160 e 80 kPa, respectivamente.

EXEMPLO 8

Em um reator dotado de agitação foram alimentados 34 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 225 (exemplo 1), 50 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,1 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL, 3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 79 partes de DESMODUR 44V20,

previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm, revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 11 e 80±2 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 25 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,018 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 160 e 80 kPa, respectivamente.

EXEMPLO 9

Em um reator dotado de agitação foram alimentados 8,5 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 115 (exemplo 4), 76 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,37 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL, 3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 91 partes de DESMODUR 44V20, previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm, revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 14 e 106±2 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 24 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,022 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 140 e 80 kPa, respectivamente.

EXEMPLO 10

Em um reator dotado de agitação foram alimentados 17 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 115 (exemplo 4), 67 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,29 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL, 3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de

PI9515016

FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 84 partes de DESMODUR 44V20, previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm, revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 14 e 93±2 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 24 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,02 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 140 e 70 kPa, respectivamente.

EXEMPLO 11

Em um reator dotado de agitação foram alimentados 26 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 115 (exemplo 4), 59 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,21 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL, 3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 77 partes de DESMODUR 44V20, previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm, revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 12 e 79±2 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 24 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,027 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 120 e 70 kPa, respectivamente.

EXEMPLO 12

Em um reator dotado de agitação foram alimentados 34 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 115 (exemplo 4), 51 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,12 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL,

PIGOUSOLS

3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 70 partes de DESMODUR 44V20, previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm, revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 10 e 69±2 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 24 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,029 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 120 e 80 kPa, respectivamente.

EXEMPLO 13

Em um reator dotado de agitação foram alimentados 8,5 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 66 (exemplo 2), 76 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,42 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL, 3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 90 partes de DESMODUR 44V20, previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm, revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 15 e 120±2 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 26 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,022 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 140 e 70 kPa, respectivamente.

EXEMPLO 14

Em um reator dotado de agitação foram alimenta-

dos 17 partes do poliéster-éter de índice de hidroxilas igual a 66 (exemplo 2), 67 partes de DESMOPHEN 4034B/BR, 0,38 partes de água, 9,5 partes de GENOMOLL, 3,5 partes de TEGOSTAB 8404B e 2,34 partes de POLICAT T8. Os componentes foram misturados durante alguns minutos e, a seguir, foram adicionados 35 partes de FRIGEN R-11. A mistura foi novamente homogeneizada e teve sua temperatura controlada em 22±1° C. A seguir foram adicionadas 82 partes de DESMODUR 44V20, previamente resfriado a 22±1° C e a mistura foi homogeneizada através de agitação a 2000 rpm, por 10 segundos e transferida para um molde de madeira de 20x20x10 cm, revestido com caixa de papel pardo. Os tempos de creme e de gel da espuma foram de 16 e 127±2 seg, respectivamente. A densidade aparente foi igual a 26 kg/m³, a condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses foi igual a 0,022 kcal/h.m.°C e as resistências a 10% de compressão, nos sentidos paralelo e perpendicular ao do crescimento da espuma, foram de 125 e 60 kPa, respectivamente.

Tabela I

| Exemplo | % de Poliéster | Índice de Acidez (mgKOH/g) | Cor |
|---|---|---|---|
| 1 | 62 | 1-2 | marrom-claro |
| 2 | 36 | 1-2 | amarelo |
| 3 | 73 | 1-2 | marrom-claro |
| 4 | 55 | 3-5 | marrom |

Tabela II

| Exemplo | Densidade (kg/m³) | Fator K[a] (kcal/h.m.°C) | Resistência a 10% Compressão (kPa) Paralelo[b] | Perpendicular |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 26 | 0,020 | 160 | 90 |
| 6 | 25 | 0,019 | 165 | 85 |
| 7 | 25 | 0,019 | 160 | 80 |
| 8 | 25 | 0,018 | 160 | 80 |
| 9 | 24 | 0,022 | 140 | 80 |
| 10 | 24 | 0,020 | 140 | 70 |
| 11 | 24 | 0,027 | 120 | 70 |
| 12 | 24 | 0,029 | 120 | 80 |
| 13 | 26 | 0,022 | 140 | 70 |
| 14 | 26 | 0,022 | 125 | 60 |

(a) - condutividade térmica, no sentido de menor isolamento, após três meses da confecção.
(b) - sentido de aplicação da força.

Surpreendentemente foi possível verificar que nas espumas em que se utilizou o produto da reação entre o PET e o poliéter de índice de hidroxilas de aproximadamente 225 mgKOH/g, as propriedades isolantes da mesma foram muito semelhantes à de uma BAYTHERM X-53, à base de poliol poliéteres, e que contém 50% menos água em sua formulação. Sabe-se que o aumento do teor de água em uma formulação de poliuretana leva a uma diminuição da densidade e da resistência à compressão da espuma.

Portanto, na presente invenção foi possível obter espumas isolantes de menor densidade — 25 kg/m³ contra 27 kg/m³ do BAYTHERM X-53

— mantendo suas propriedades isolantes. Isto significa que, além da redução dos custos, proveniente do uso de material reciclado, há ainda uma economia adicional, pois para produzir um determinado artefato, a formulação desenvolvida utiliza menor quantidade de matérias-primas que uma baseada em poliol poliéteres apenas.

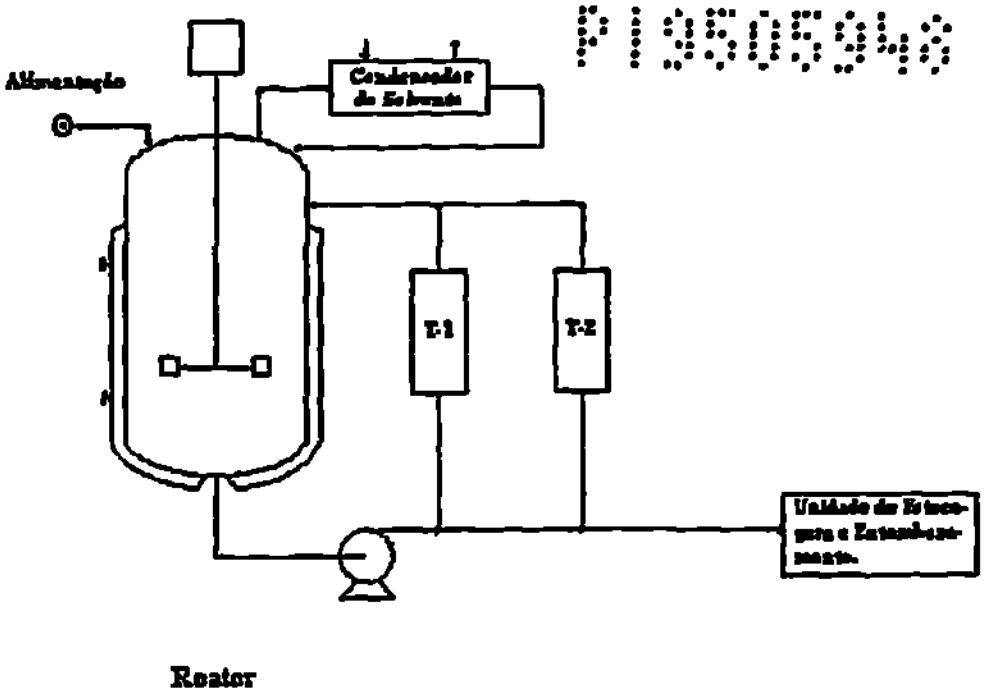


**FIGURA 1:** *Fluxograma do processo de despolimerização de poliésteres, sem sistema de resfriamento da massa reacional.*

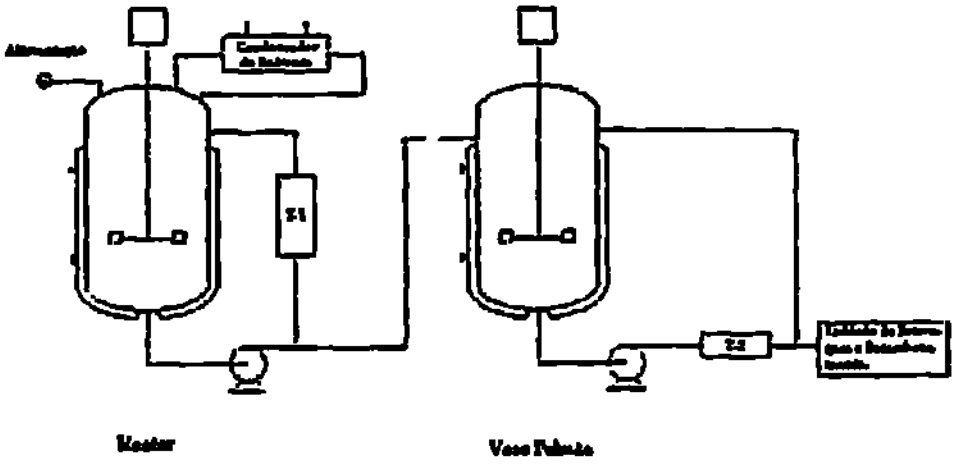


**FIGURA 2:** *Fluxograma do processo de despolimerização de poliésteres, com sistema de resfriamento da massa reacional.*

PI9505946

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para despolimerização de politereftalatos, especialmente o poli(tereftalato de etileno) proveniente de material reciclável, com poliéteres oligoméricos caracterizado pelo fato de que os politereftalatos, moídos na faixa granulométrica 1-3 mm, é submetido à glicólise com um poliéter oligomérico, que é um poli(óxido de etileno ou propileno) cujo índice de hidroxilas varia entre 110 e 750 mgKOH/g, em presença de 0,5-1,6%, sobre a massa de PET, de acetato de zinco; na fase inicial do processo é adicionado um diluente orgânico inerte — na proporção de 15-150 ml para cada 100 g de PET alimentado — o qual é removido por destilação antes que a reação comece, ao mesmo tempo a temperatura do meio reacional é elevada, sendo mantida em um nível inferior a 250° C, por um período de 6 horas.

2. Processo, segundo a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material reciclável são garrafas descartáveis de refrigerantes.

3. Processo, segundo a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o diluente orgânico inerte apresenta ponto de ebulição entre 100 e 160° C.

4. Processo, segundo a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o diluente orgânico inerte é o tolueno.

5. Processo, segundo a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura de reação é de 190-240° C.

PI9504594

6. Mistura de polióis baseada no poliéster-éter produzido segundo a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mesma é obtida pela homogeinização de 10-40 partes (em peso) do poliéster-éter obtido na glicólise do PET, 90-60 partes do poliéter poliol comercial DESMOPHEN 4034B/BR, 0,1-0,42 partes de água, 11,3 partes de fosfato de tricloro etila, 4,2 partes de TEGOSTAB 8404b, 2,8 partes de dimetil-ciclo-hexil amina e 41,6 partes de tricloro fluoro metano.

7. Processo para produção de espumas rígidas de poliuretana, adequadas para o isolamento térmico de refrigeradores, baseado na mistura de polióis descrita na reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que 135 partes da referida mistura são resfriadas até 22±1° C, 70-95 partes de DESMODUR 44V20, também à 22±1° C, são adicionados à mesma e, imediatamente, homogeneizados pela agitação à 2000 rpm durante 10 segundos sendo, a seguir, transferidas para o molde para permitir a cura.

## RESUMO

Patente de Invenção de "PROCESSO PARA DESPOLIMERIZAÇÃO DE POLITEREFTALATOS PROVENIENTES DE MATERIAIS RECICLÁVEIS, MISTURAS DE POLIÓIS BASEADAS NO POLIÉSTER-ÉTER OBTIDO NO PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANA A PARTIR DA DITA MISTURA".

Politereftalatos, especialmente o poli(tereftalato de etileno) proveniente de garrafas descartáveis de refrigerante foi despolimerizado por glicólise com poliéteres oligoméricos comerciais à base de poli(óxidos de etileno ou propileno), cujos índices de hidroxilas variaram entre 110 e 750. O referido processo consiste na adição do PET moído na faixa granulométrica de 1-3 mm, do poliéter poliol, de um catalisador — o acetato de zinco — e de um diluente, preferencialmente o tolueno, o qual é removido por destilação após um refluxo de 30 minutos. Ao mesmo tempo é promovida a elevação da temperatura do meio reacional até 190-240 °C, a qual é mantida por um período de 6 horas. O poliéster-éter obtido na despolimerização foi usado no preparo de uma mistura de polióis, em proporções inferiores a 50% em peso, sendo empregado como poliol principal o poliéter DESMOPHEN 4034B/BR. Os demais componentes da mistura são a água, o TEGOSTAB 4804B, a dimetil-ciclohexilamina, o fosfato de tricloroctila e o CFC-11. Esta mistura de polióis foi empregada em um processo de produção de espumas rígidas de poliuretana, no qual o polisocianato é, preferencialmente, um MDI polimérico. As espumas obtidas a partir da referida mistura de polióis apresentaram propriedades isolantes comparáveis às de uma formulação comercial.