



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

(21) **PI 1005070-1 A2**

(22) Data de Depósito: 30/12/2010
(43) Data da Publicação: 16/04/2013
(RPI 2206)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 63/16
C08G 63/66
C08G 63/85
C08J 11/04

(54) **Título:** ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO
RENOVÁVEL, E, USO DO MESMO

(73) **Titular(es):** Ideom Tecnologia Ltda, Universidade Federal do
Rio Grande do Sul - UFRGS

(72) **Inventor(es):** Conrado Longhi, Diego Ivan Petkowicz, João
Henrique Zimnoch dos Santos, Rosina Coimbra

(57) **Resumo:** ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO RENOVÁVEL,
E, USO DO MESMO. A presente invenção refere-se a um novo
produto consistindo em um elastômero termoplástico obtido a partir de
uma fonte natural renovável. Mais especificamente, a presente
invenção diz respeito a um elastômero termoplástico, produzido a
partir de ésteres furânicos de origem natural renovável, bem como ao
uso do mesmo.

“ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO RENOVÁVEL, E, USO DO MESMO”

CAMPO DE INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um novo produto consistindo em um elastômero termoplástico obtido a partir de uma fonte natural renovável. Mais especificamente, a presente invenção diz respeito a um elastômero termoplástico, produzido a partir de ésteres furânicos de origem natural renovável, bem como ao uso do mesmo.

ESTADO DA TÉCNICA

O desenvolvimento da sociedade humana historicamente apoiou-se no aproveitamento das fontes energéticas primárias do tipo fóssil: carvão, petróleo e gás natural. Devido ao incansável aproveitamento dessas fontes energéticas, percebe-se um desgaste do ecossistema mundial. O petróleo, considerado como um recurso natural não renovável e abundante, é hoje a principal matéria-prima energética e industrial do planeta. Apesar de ser uma riqueza natural, ela não está acessível a todos os países em função de sua distribuição geográfica desigual. Devido ao inevitável esgotamento das reservas fósseis (o petróleo e o gás natural nas próximas décadas, e o carvão, em poucos séculos) e às preocupações ambientais, como principal alternativa aos recursos fósseis, tem-se buscado a biomassa, que se apresenta como a principal fonte de matéria-prima para a indústria química.

Dentre os variados produtos obtidos a partir de matéria-prima fóssil, a produção do plástico merece destaque especial. Devido à sua enorme importância aliada ao esgotamento previsto das reservas fósseis e aos problemas ambientais causados pelo uso desses recursos, pesquisas com plásticos obtidos de matérias-primas de fontes renováveis, como por exemplo, compostos furânicos (como o ácido 2,5-furandicarboxílico), vêm cada vez mais ganhando espaço.

Diversos compostos furânicos (aldeídos furânicos, furfural (F)

e 5-hidroximetil-furfural (HMF)) podem ser produzidos biologicamente ou quimicamente a partir de açúcares e convertidos posteriormente em uma variedade de produtos químicos. Um método para a geração destes compostos furânicos, a partir destes carboidratos, consiste em um processo de desidratação catalisado por ácidos, para remoção seletiva de grupos funcionais e formação de componentes básicos definidos, tais como, os já mencionados, aldeídos furânicos, furfural (F) e 5-hidroximetil-furfural (HMF) e, a partir e por oxidação seletiva, obter o ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA). A partir da redução do HMF pode se gerar 2,5-diidroximetila furano e 2,5-bis(hidroximetila) tetraidrofurano, álcoois essenciais para o completo desenvolvimento de polímeros basebio.

Do ponto de vista econômico, uma das classes de plásticos que vem aumentando significativamente o número de aplicações compreende os termoplásticos elastoméricos, mais especificamente, copolímeros em bloco de poliéter-éster (TPEE). Uma das razões para esse sucesso é sua transformação mais simples e barata em comparação com os elastômeros convencionais (borrachas), e também a capacidade de reciclabilidade dos rejeitos de produção.

Os TPEE têm diversas aplicações na indústria automobilística. A sua resistência térmica e resistência ao contato de curto prazo com óleo e combustível permitem seu emprego particularmente em aplicações como na tomada de ar para o motor e sistemas de ventilação (tubos de sucção e conexão). Outras aplicações deste copolímero incluem seu uso em mangueiras, em cabos elétricos, bem como no revestimento de componentes metálicos com o objetivo de redução de ruídos.

Neste âmbito, pesquisadores, como o Busch [(capítulo 12 do livro Biorefineries – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions. Vol. 2 Edited by Birgit Kamm, Patrick R. Gruber, Michael Kamm-)], vem ressaltando a importância do uso de fontes renováveis, e

apontando a forte tendência do uso de fontes renováveis em substituição aos recursos fósseis. Busch comenta sobre a produção de 5-hidroximetilfurano (5-HMF) a partir da glicose ou frutose (energias renováveis) através da oxidação de 5-HMF em ácido 2,5-furandicarboxílico, bem como a preparação de polímeros termoplásticos a partir de energias renováveis. Não se faz nenhuma menção à produção de um elastômero termoplástico a partir de fontes renováveis.

O pesquisador Hachihama [Yoshikazu, et al. Syntheses of Polyesters containing Furan Ring. Technol. Repts. Osaka Univ. 1958, vol. 8, no. 333, p. 475-480] produz poliésteres pela condensação do ácido furandicarboxílico (FDCA) com diversos glicóis. De acordo com este autor, a transesterificação provou ser o método mais conveniente para a síntese de poliésteres, uma vez que o FDCA é difícil de ser purificado. A reação de transesterificação é promovida pela presença de um catalisador como o litargírio, uma forma mineral natural de óxido de chumbo (II). Os polímeros produzidos, no entanto, apresentavam coloração de marrom a branco acinzentado, além de serem polímeros que, à temperatura ambiente, são rígidos e possuem aplicação limitada.

No pedido de patente WO 2007/052847, polímeros são produzidos com uma fração de 2,5-furandicarboxilato dentro da cadeia do polímero e com um grau de polimerização entre 185 e 600. Estes polímeros são produzidos em duas etapas:

- (i) processo de esterificação do 2,5-FDCA com um diol primário; e
- (ii) policondensação através da reação de politransesterificação.

O primeiro passo é realizado cataliticamente com uma temperatura compreendida na faixa de 150 a 180°C, enquanto que a etapa de policondensação é realizada sob vácuo a uma temperatura entre 180 e 230°C.

Um exemplo de um catalisador eficaz em ambas as etapas é o alcóxido de titânio. Nos exemplos apresentados nessa referência, o FDCA reage primeiro com um diol, usando um catalisador de estanho e um catalisador de titânio. O produto intermediário é então purificado por dissolução em hexafluoroisopropanol, reprecipitado e seco, seguido por polimerização em estado sólido a uma temperatura na faixa entre 140 e 180°C. A etapa essencial de purificação, e em particular, o uso do hexafluoroisopropanol, é um grave problema deste processo, limitando a sua comercialização.

Novamente, parece impossível produzir polímeros com alto peso molecular e sem impurezas coloridas contendo o FDCA (2,5-furandicarboxilato) como parte da estrutura do polímero, sem antes passar por uma etapa de purificação.

Na patente EP 0294863 foram divulgados alguns poliésteres aromáticos contendo unidades com dois grupos carbonila e que têm propriedades de cristal líquido. Preferencialmente, estas unidades são derivadas do ácido furandicarboxílico. Estes novos poliésteres aromáticos (derivados do ácido furandicarboxílico) apresentam uma significativa redução na temperatura de fusão, tornando o poliéster mais processável. A unidade de ácido heterocíclico pode ser composta por: 2,5-FDCA, 2,4-FDCA ou 2,3-FDCA ou derivados destes ácidos. De acordo com essa referência, estes poliésteres podem ser preparados via condensação ou esterificação. Preferencialmente, a reação de condensação entre os monômeros é aplicada entre 50 e 350°C, de preferência sob atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio), seguida por uma reação de policondensação, com aumento de temperatura e sob pressão reduzida, resultando em um policondensado com o desejado grau de polimerização. Segundo esta referência, é possível realizar a condensação (ou esterificação) e a reação de policondensação na presença de um catalisador. Acetatos de magnésio, manganês, sódio, potássio e/ou zinco são os mais aconselhados. O polímero obtido é rígido à temperatura ambiente e

tem aplicações limitadas.

O pedido de patente WO 2010/077133 A1 reivindica uma proposta para obtenção de um polímero composto pelo 2,5-furandicarboxilato em sua cadeia principal e de cor clara, sem que haja uma etapa de purificação.

5 A primeira etapa comporta uma reação de transesterificação entre o dimetil-2,5-furandicarboxilato com cerca de 2 equivalentes de um diol, para gerar o pré-polímero. Segundos os inventores, é essencial que o primeiro passo seja realizado através de uma reação de transesterificação, catalisada por um catalisador específico de transesterificação e a temperatura permaneça entre

10 180-200°C. Subsequentemente, é realizada uma etapa de policondensação. Esta etapa é realizada sob pressão reduzida e a temperatura é aumentada em presença de um catalisador adequado. O polímero obtido é então submetido a uma etapa de polimerização em estado sólido, sem a necessidade de prévia purificação. Bons exemplos de catalisadores para esta etapa incluem os sais

15 de estanho (II), óxidos de estanho (II) e oxalato de estanho. O polímero obtido é um poliéster aromático de estrutura rígida cujas propriedades não atendem determinadas aplicações, como por exemplo, quando necessária flexibilidade.

A patente US 4.906.729 comenta a síntese de um elastômero termoplástico de copoliéster-poliéster. Os segmentos flexíveis são formados a

20 partir de um polialquileno éter glicol de cadeia longa contendo 80 a 97% em mol de tetraidrofurano copolimerizado, e de 3 a 20% em mol de óxido de alquileno cíclico copolimerizado, de preferência 3 metiltetraidrofurano. Porém, esse polímero foi obtido a partir de matéria-prima de procedência fóssil.

25 Na patente US 5.128.185 foi apresentado um elastômero termoplástico de copoliéster-poliéster, que contém blocos flexíveis (obtidos a partir do polioxidoalquileno glicol e ácido dibenzóico), e blocos rígidos (10-17% em peso), constituídos entre 95 e 100% de poli-1,3-propilenodibenzoato. Este polímero também é obtido a partir de matéria-prima fóssil.

O objetivo da presente invenção é produzir um elastômero termoplástico obtido a partir de um composto furânico proveniente de fonte renovável e que atenda às propriedades térmicas e mecânicas necessárias para o seu uso. Além disso, o elastômero termoplástico obtido não necessita de purificação para possuir coloração clara e própria para o seu uso.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um novo produto consistindo em um elastômero termoplástico obtido a partir de uma fonte natural renovável.

O elastômero termoplástico renovável da presente invenção pode ser certificado quanto ao seu teor de carbono renovável através de determinação conforme a metodologia descrita pela norma técnica ASTM D 6866-06, "*Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis*".

A síntese desse elastômero termoplástico renovável compreende uma reação de transesterificação envolvendo um éster furânico de origem natural renovável, um diol e um catalisador apropriado. Posteriormente, adiciona-se um segmento flexível ao sistema, de modo a obter-se o elastômero.

O elastômero termoplástico assim obtido apresenta propriedades térmicas e mecânicas apropriadas para as suas principais aplicações, dispensando etapas adicionais de purificação.

A presente invenção refere-se ainda ao uso do elastômero termoplástico renovável em diversas aplicações na indústria automobilística. A sua resistência térmica e resistência ao contato de curto prazo com óleo e combustível permitem seu emprego particularmente em aplicações como na tomada de ar para o motor e sistemas de ventilação (tubos de sucção e conexão). Outras aplicações deste elastômero incluem seu uso em

mangueiras, em cabos elétricos, bem como no revestimento de componentes metálicos com o objetivo de redução de ruídos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 O elastômero termoplástico da presente invenção foi preparado a partir de um composto furânico de origem natural renovável, de modo a resultar em um elastômero termoplástico renovável, o qual pode ser certificado quanto ao seu teor de carbono renovável através de determinação conforme a metodologia descrita pela norma técnica ASTM D 6866-06.

10 A síntese do elastômero termoplástico renovável aqui reivindicado compreende primeiramente uma reação de transesterificação, envolvendo um éster furânico de origem natural renovável, um diol e um catalisador apropriado. Após a adição dos reagentes no reator, um fluxo de nitrogênio é introduzido e, sob agitação, o sistema é aquecido a uma temperatura entre 170-240°C, de modo a iniciar a reação de transesterificação.

15 Um catalisador apropriado para essa primeira etapa de síntese compreende um alcóxido de titânio ou zircônio, ou titânia suportada em zeólita A. O éster furânico de origem natural renovável é selecionado do grupo consistindo em dimetil-2,3-furandicarboxilato, dimetil-2,4-furandicarboxilato, dimetil-3,4-furandicarboxilato e dimetil-2,5-furandicarboxilato.

25 Em uma modalidade preferencial da presente invenção, o sistema é primeiramente aquecido a uma temperatura de 180°C por 30 min e, posteriormente, a temperatura é aumentada para 190°C, permanecendo assim por 90 min adicionais. Após esse período, o sistema é submetido a vácuo (<1bar) por aproximadamente 100 min.

A razão molar entre o éster furânico e o diol empregado deve variar entre 1:1 e 1:2, sendo preferencialmente de 1:1,1.

Através das etapas acima descritas, obtém-se um oligômero de massa molar entre 1000-3000 g mol⁻¹.

Durante essas etapas, não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido.

Posteriormente, adiciona-se um segmento flexível ao sistema, e retoma-se o vácuo (<1bar), preferencialmente por mais 330 min, de modo a obter-se o elastômero.

O sistema flexível adequado para a presente invenção compreende, por exemplo, politetrametileno éter glicol de peso molar de 1000 g mol⁻¹ a 2000 g mol⁻¹.

O elastômero termoplástico renovável assim obtido encontra diversas aplicações, principalmente na indústria automobilística, particularmente em aplicações como na tomada de ar para o motor e sistemas de ventilação (tubos de sucção e conexão), uso em mangueiras, em cabos elétricos, bem como no revestimento de componentes metálicos com o objetivo de redução de ruídos.

O produto obtido por essa metodologia apresenta as seguintes propriedades:

ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO RENOVÁVEL	
Mn	Entre 20.000 e 400.000 g/mol ou mais
Tg	Entre -52 e -11 °C
Tm	Entre 138 e 226 °C
Tc	Entre 68 e 188 °C
Temperatura de decomposição	Entre 370 e 428 °C

EXEMPLOS DA INVENÇÃO

Para melhor ilustrar a presente invenção, alguns exemplos abaixo são apresentados.

As reações foram realizadas em um reator PARR de 20 mL equipado com fluxo de nitrogênio, vácuo e agitação mecânica.

EXEMPLO 1

Síntese do elastômero termoplástico (TPE) de origem renovável dimetil-2,3-

furandicarboxilato.

No reator PARR foram adicionados o dimetil-2,3-furandicarboxilato (3 g), 1,4-butanodiol (2,7 g, razão molar de 1:1,8) e butóxido de titânio como catalisador (10,5 mg, 0,2 % mol). O processo de polimerização pode ser dividido em duas etapas:

(i) No reator PARR foi introduzido nitrogênio, sob agitação, e iniciado o aquecimento, para dar início à reação de transesterificação. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 180°C por 30 min. Então, a temperatura foi aumentada para 190°C por mais 90 min. Após, o sistema foi submetido a vácuo (< 1bar) por 100 min. Com esta metodologia, obtém-se um oligômero polibutileno-2,3-furandicarboxilato (de massa molar entre 1000-3000 g mol⁻¹). Durante esta etapa não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido;

(ii) Em uma etapa subsequente (sem alterar a temperatura de 190°C e sem retirar o PBF formado do reator), é adicionado o segmento flexível ao sistema (Politetrametileno éter glicol de peso molar de 1000 g mol⁻¹). O sistema é submetido novamente ao vácuo (< 1bar) por 330 min, e então é obtido o TPE renovável.

EXEMPLO 2

Síntese do elastômero termoplástico (TPE) de origem renovável a partir do dimetil-2,4-furandicarboxilato

No reator PARR foram adicionados o dimetil-2,4-furandicarboxilato (3 g), 1,4-butanodiol (2,7 g, razão molar de 1:1,8) e butóxido de titânio como catalisador (10,5 mg, 0,2 % mol). O processo de polimerização pode ser dividido em duas etapas:

(i) No reator PARR foi introduzido nitrogênio, sob agitação, e iniciado o aquecimento, para dar início à reação de transesterificação. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 180°C por 30 min. Então, a

temperatura foi aumentada para 190°C por mais 90 min. Após, o sistema foi submetido a vácuo (< 1bar) por 100 min. Com esta metodologia, obtém-se um oligômero polibutileno-2,4-furandicarboxilato (de massa molar entre 1000-3000 g mol⁻¹). Durante esta etapa não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido;

(ii) Em uma etapa subsequente (sem alterar a temperatura de 190°C e sem retirar o PBF formado do reator), é adicionado o segmento flexível ao sistema (Politetrametileno éter glicol de peso molar de 1000 g mol⁻¹). O sistema é submetido novamente ao vácuo (< 1bar) por 330 min, e então é obtido o TPE renovável.

EXEMPLO 3

Síntese do elastômero termoplástico (TPE) de origem renovável a partir do dimetil-2,5-furandicarboxilato

No reator PARR foram adicionados o dimetil-2,5-furandicarboxilato (3 g), 1,4-butanodiol (2,7 g, razão molar de 1:1,8) e butóxido de titânio como catalisador (10,5 mg, 0,2 % mol). O processo de polimerização pode ser dividido em duas etapas:

(i) No reator PARR foi introduzido nitrogênio, sob agitação, e iniciado o aquecimento, para dar início à reação de transesterificação. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 180°C por 30 min. Então, a temperatura foi aumentada para 190°C por mais 90 min. Após, o sistema foi submetido a vácuo (< 1bar) por 100 min. Com esta metodologia, obtém-se um oligômero polibutileno-2,5-furandicarboxilato (de massa molar entre 1000-3000 g mol⁻¹). Durante esta etapa não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido;

(ii) Em uma etapa subsequente (sem alterar a temperatura de 190°C e sem retirar o PBF formado do reator), é adicionado o segmento

flexível ao sistema (Politetrametileno éter glicol de peso molar de 1000 g mol⁻¹). O sistema é submetido novamente ao vácuo (< 1bar) por 330 min, e então é obtido o TPE renovável.

EXEMPLO 4

5 Síntese do elastômero termoplástico (TPE) de origem renovável a partir do dimetil-2,5-furandicarboxilato: o efeito da temperatura

No reator PARR foram adicionados o dimetil-2,5-furandicarboxilato (3 g), 1,4-butanodiol (2,7 g, razão molar de 1:1,8) e butóxido de titânio como catalisador (10,5 mg, 0,2 % mol). O processo de
10 polimerização pode ser dividido em duas etapas:

(i) No reator PARR foi introduzido nitrogênio, sob agitação, e iniciado o aquecimento, para dar início à reação de transesterificação. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 230°C por mais 90 min. Após, o sistema foi submetido a vácuo (< 1bar) por 60 min. Com esta metodologia,
15 obtém-se um oligômero polibutileno-2,5-furandicarboxilato (de massa molar entre 1000-3000 g mol⁻¹). Durante esta etapa não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido;

(ii) Em uma etapa subsequente (sem alterar a temperatura de
20 230°C e sem retirar o PBF formado do reator), é adicionado o segmento flexível ao sistema (Politetrametileno éter glicol de peso molar de 1000 g mol⁻¹). O sistema é submetido novamente ao vácuo (< 1bar) por 330 min, e então é obtido o TPE renovável.

EXEMPLO 5

25 Síntese do elastômero termoplástico (TPE) de origem renovável a partir do dimetil-2,5-furandicarboxilato (FDMe) com baixa razão molar entre FDMe e o 1,4-butanodiol

No reator PARR foram adicionados o dimetil-2,5-furandicarboxilato (3 g), 1,4-butanodiol (1,6 g, razão molar de 1:1,1) e

butóxido de titânio como catalisador (10,5 mg, 0,2 % mol). O processo de polimerização pode ser dividido em duas etapas:

(i) No reator PARR foi introduzido nitrogênio, sob agitação, e iniciado o aquecimento, para dar início à reação de transesterificação. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 180°C por 30 min. Então, a temperatura foi aumentada para 190°C por mais 90 min. Após, o sistema foi submetido a vácuo (< 1bar) por 100 min. Com esta metodologia, obtém-se um oligômero polibutileno-2,5-furandicarboxilato (de massa molar entre 1000-3000 g mol⁻¹). Durante esta etapa não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido;

(ii) Em uma etapa subsequente (sem alterar a temperatura de 190°C e sem retirar o PBF formado do reator), é adicionado o segmento flexível ao sistema (Politetrametileno éter glicol de peso molar de 1000 g mol⁻¹). O sistema é submetido novamente ao vácuo (< 1bar) por 330 min, e então é obtido o TPE renovável.

EXEMPLO 6

Síntese do elastômero termoplástico (TPE) de origem renovável a partir do dimetil-2,5-furandicarboxilato usando como segmento flexível o PTMO-2000

No reator PARR foram adicionados o dimetil-2,5-furandicarboxilato (3 g), 1,4-butanodiol (2,7 g, razão molar de 1:1,8) e butóxido de titânio como catalisador (10,5 mg, 0,2 % mol). O processo de polimerização pode ser dividido em duas etapas:

(i) No reator PARR foi introduzido nitrogênio, sob agitação, e iniciado o aquecimento, para dar início à reação de transesterificação. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 180°C por 30 min. Então, a temperatura foi aumentada para 190°C por mais 90 min. Após, o sistema foi submetido a vácuo (< 1bar) por 100 min. Com esta metodologia, obtém-se um oligômero polibutileno-2,5-furandicarboxilato (de massa molar entre 1000-

3000 g mol⁻¹). Durante esta etapa não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido;

(ii) Em uma etapa subsequente (sem alterar a temperatura de 190°C e sem retirar o PBF formado do reator), é adicionado o segmento flexível ao sistema (Politetrametileno éter glicol de peso molar de 2000 g mol⁻¹). O sistema é submetido novamente ao vácuo (< 1bar) por 330 min, e então é obtido o TPE renovável.

EXEMPLO 7

Síntese do elastômero termoplástico (TPE) de origem renovável a partir do dimetil-2,5-furandicarboxilato usando como catalisador de titânia suportado em uma zeólita A

No reator PARR foi adicionado o dimetil-2,5-furandicarboxilato (3 g), 1,4-butanodiol (2,7 g, razão molar de 1:1,8) e titânia suportada em zeólita A (25 mg, 0,2 % mol de titânia). O processo de polimerização pode ser dividido em duas etapas:

(i) No reator PARR foi introduzido nitrogênio, sob agitação, e iniciado o aquecimento, para dar início à reação de transesterificação. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 180°C por 30 min. Então, a temperatura foi aumentada para 190°C por mais 90 min. Após, o sistema foi submetido a vácuo (< 1bar) por 100 min. Com esta metodologia, obtém-se um oligômero polibutileno-2,5-furandicarboxilato (de massa molar entre 1000-3000 g mol⁻¹). Durante esta etapa não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido;

(ii) Em uma etapa subsequente (sem alterar a temperatura de 190°C e sem retirar o PBF formado do reator), é adicionado o segmento flexível ao sistema (Politetrametileno éter glicol de peso molar de 1000 g mol⁻¹). O sistema é submetido novamente ao vácuo (< 1bar) por 330 min, e

então é obtido o TPE renovável.

EXEMPLO 8

Síntese do elastômero termoplástico (TPE) de origem renovável a partir do dimetil-2,5-furandicarboxilato usando como catalisador um alcóxido de zircônio

No reator PARR foi adicionado o dimetil-2,5-furandicarboxilato (3 g), 1,4-butanodiol (2,7 g, razão molar de 1:1,8) e n-tetrapropóxido de zircônio (10,6 mg 0,2% mol). O processo de polimerização pode ser dividido em duas etapas:

(i) No reator PARR foi introduzido nitrogênio, sob agitação, e iniciado o aquecimento, para dar início à reação de transesterificação. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 180°C por 30 min. Então, a temperatura foi aumentada para 190°C por mais 90 min. Após, o sistema foi submetido a vácuo (< 1bar) por 100 min. Com esta metodologia, obtém-se um oligômero polibutileno-2,5-furandicarboxilato (de massa molar entre 1000-3000g mol⁻¹). Durante esta etapa não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido;

(ii) Em uma etapa subsequente (sem alterar a temperatura de 190°C e sem retirar o PBF formado do reator), é adicionado o segmento flexível ao sistema (Politetrametileno éter glicol de peso molar de 1000 g mol⁻¹). O sistema é submetido novamente ao vácuo (< 1bar) por 330 min, e então é obtido o TPE renovável.

EXEMPLO 9

Síntese do elastômero termoplástico (TPE) de origem renovável a partir do dimetil-2,5-furandicarboxilato usando como catalisador o isopropóxido de titânio

No reator PARR foi adicionado o dimetil-2,5-furandicarboxilato (3 g), 1,4-butanodiol (2,7 g, razão molar de 1:1,8) e

isopropóxido de titânio (9,3 mg 0,2% mol). O processo de polimerização pode ser dividido em duas etapas:

(i) No reator PARR foi introduzido nitrogênio, sob agitação, e iniciado o aquecimento, para dar início à reação de transesterificação. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 180°C por 30 min. Então, a temperatura foi aumentada para 190°C por mais 90 min. Após, o sistema foi submetido a vácuo (< 1bar) por 100 min. Com esta metodologia, obtém-se um oligômero polibutileno-2,5-furandicarboxilato (de massa molar entre 1000-3000g mol⁻¹). Durante esta etapa não é adicionado nenhum catalisador suplementar, nem o polímero obtido é submetido a qualquer processo de polimerização em estado sólido;

(ii) Em uma etapa subsequente (sem alterar a temperatura de 190°C e sem retirar o PBF formado do reator), é adicionado o segmento flexível ao sistema (Politetrametileno éter glicol de peso molar de 1000 g mol⁻¹). O sistema é submetido novamente ao vácuo (< 1bar) por 330 min, e então é obtido o TPE renovável.

EXEMPLO 11

Caracterizações dos elastômeros termoplásticos renováveis

A partir dos exemplos acima citados foi obtido um elastômero termoplástico renovável com ótimas propriedades. A Figura 1 apresenta o resultado de identificação de um elastômero termoplástico obtido a partir do dimetil-2,5-furandicarboxilato por RMN ¹H. Através desta análise é possível observar que o composto polimérico foi obtido.

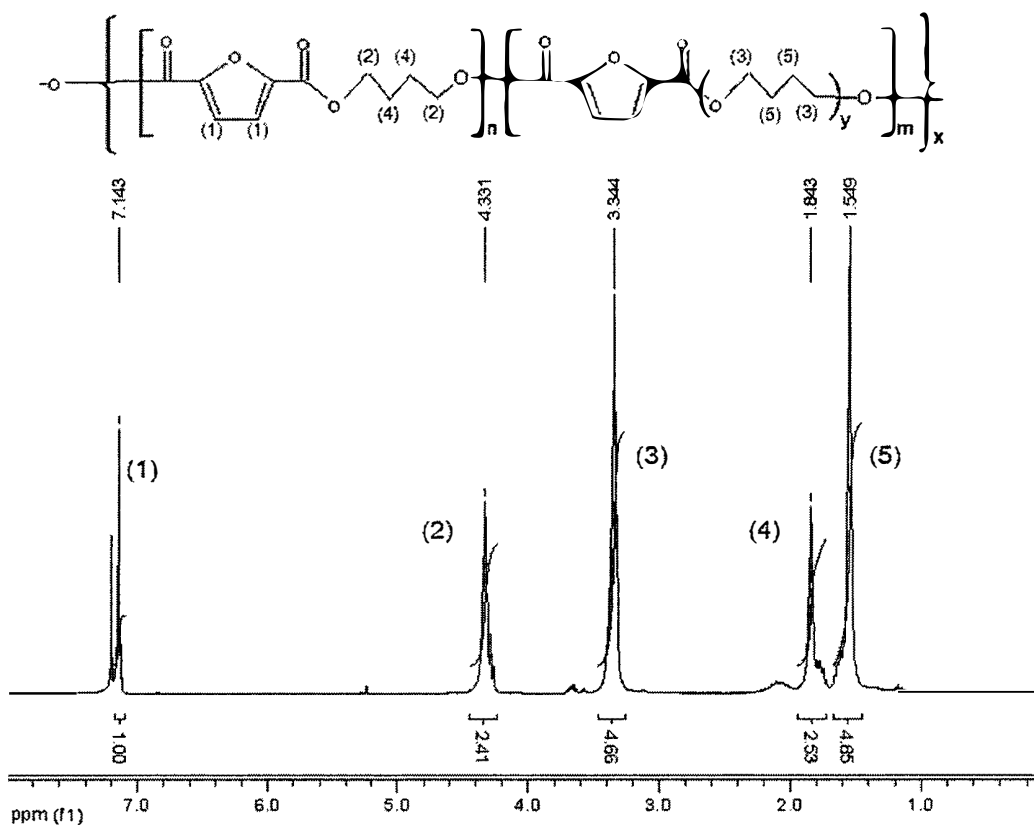


Figura 1. RMN ^1H do TPE renovável. Solvente: CDCl_3 .

A Tabela 1 apresenta os resultados de M_n , T_g , T_m , T_c e temperatura de decomposição do elastômero termoplástico renovável obtido a partir dos exemplos acima citados.

Tabela 1: Peso molecular e propriedades térmicas dos TPE renováveis obtidos.

ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO RENOVÁVEL	
M_n	40.000 g mol^{-1} ou mais
T_g	-54°C
T_m	153°C
T_c	188°C
Temperatura de decomposição	383°C

REIVINDICAÇÕES

1. Elastômero termoplástico renovável, caracterizado pelo fato de ser obtido a partir de um composto furânico de origem natural renovável.

2. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de apresentar peso molecular (Mn) entre 20.000 e 400.000 g mol⁻¹.

3. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de apresentar as seguintes propriedades térmicas: Tg entre -52 e -11°C, Tm entre 138 e 226°C, Tc entre 68 e 188°C e temperatura de decomposição entre 370 e 428°C.

4. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de ser passível de certificação quanto ao seu teor de carbono renovável através de determinação conforme a metodologia descrita pela norma técnica ASTM D 6866-06.

5. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser obtido a partir da reação de transesterificação de um éster furânico de origem natural renovável, um diol e um catalisador.

6. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o dito éster furânico é selecionado do grupo consistindo em dimetil-2,3-furandicarboxilato, dimetil-2,4-furandicarboxilato, dimetil-3,4-furandicarboxilato e dimetil-2,5-furandicarboxilato.

7. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um alcóxido de titânio ou zircônio, ou titânia suportada em zeólita A.

8. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a razão molar entre o éster

furânico e o diol varia entre 1:1 e 1:2, sendo preferencialmente de 1:1,1.

9. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o éster furânico e o diol reagem na presença do catalisador a uma temperatura de 180°C por 30 min e, posteriormente, por 90 min adicionais a uma temperatura de 190°C.

10. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o sistema é posteriormente submetido a vácuo (<1bar) por 100 min, obtendo-se um oligômero de peso molar entre 1000-3000 g mol⁻¹.

11. Elastômero termoplástico renovável, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que um segmento flexível é posteriormente adicionado ao sistema, retomando-se o vácuo (<1bar) por 330 min, de modo a obter-se o elastômero.

12. Uso do elastômero termoplástico renovável como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de ser na indústria automobilística, tais como em aplicações como na tomada de ar para o motor e sistemas de ventilação, em mangueiras, em cabos elétricos e revestimento de componentes metálicos.

RESUMO

“ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO RENOVÁVEL, E, USO DO MESMO”

5 A presente invenção refere-se a um novo produto consistindo em um elastômero termoplástico obtido a partir de uma fonte natural renovável. Mais especificamente, a presente invenção diz respeito a um elastômero termoplástico, produzido a partir de ésteres furânicos de origem natural renovável, bem como ao uso do mesmo.