INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

20/04/2018 870180032376 15:38

0000221609705321

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2018 008060 1

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO
Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica
CPF/CNPJ: 48031918000124
Nacionalidade: Brasileira
Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa
Endereço: Rua Quirino de Andrade, 215
Cidade: São Paulo
Estado: SP
CEP: 01049-010
País: Brasil
Telefone: 11 56270217
Fax: 11 56270103
Email: auin@unesp.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): SÍNTESE DE UM NOVO ADESIVO ACRÍLICO A PARTIR DE ÉSTER GLICEROLADO POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO

Resumo: É descrita a patente de invenção pertencente ao campo dos polímeros sintéticos constituída pela produção de um polímero utilizando reagentes de baixo custo como glicerol proveniente da reação de biodiesel, bem como ácido acrílico e anidridos, como o anidrido maleico (composto quimicamente verde). A síntese possui duração inferior a 10 minutos e não utiliza qualquer solvente orgânico, além de possuir baixíssimo gasto energético, pois utilizam-se LEDs no processo reacional.

Figura a publicar: 15

Dados do Procurador

Procurador:

Nome ou Razão Social: Sérgio Victor Mastrorocco

Numero OAB: 296946SP

Numero API: 1705

CPF/CNPJ: 02990560823

Endereço: Rua Amaral Gama, 333 - Conjunto 164 - Santana

Cidade: São Paulo

Estado: SP

CEP: 02018-001

Telefone: (11) 2639-7200

Fax: (11) 2973-5032

Email: sergio@mastrorocco.com.br

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 3

Nome: GILBERT BANNACH

CPF: 02349605906

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua Joaquim de Souza 3-22, Altos da Cidade

Cidade: Bauru

Estado: SP

CEP: 17014-120

País: BRASIL

Telefone: (11) 562 70217

Fax: (11) 562 70103

Email: auin@unesp.br

Inventor 2 de 3

Nome: RAFAEL TURRA ALARCON

CPF: 38602285876

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rua José Salmen 4-57, Jardim Estoril

Cidade: Bauru

Estado: SP

CEP: 17014-150

País: BRASIL

Telefone: (11) 262 70217

Fax: (11) 562 70103

Email: auin@unesp.br

Inventor 3 de 3

Nome: ARTHUR ROSSI DE OLIVEIRA

CPF: 45340337880

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rua Antônio Lamino, 55, Jardim Fernanda

Cidade: Santa Cruz do Rio Pardo

Estado: SP

CEP: 18900-000

País: BRASIL

Telefone: (11) 262 70217

Fax: (11) 562 70103

Email: auin@unesp.br

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Comprovante de pagamento de GRU 200	GRU INPI 17AUIN033.pdf
Procuração	procuracao FUNDUNESP para o INPI.pdf
Documento de Cessão	17AUIN033 - Termo de cessão.pdf
DECLARAÇÃO NEGATIVA DE ACESSO	17AUIN033_Declaração negativa.pdf
Relatório Descritivo	relatorio descritivo.pdf
Reivindicação	reivindicacao.pdf
Desenho	desenhos.pdf
Resumo	resumo.pdf

Acesso ao Patrimônio Genético

☑ Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

☑ Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

GUIA UTILIZADA NO DEPÓSITO DA 17AUIN033

BANCO DO BRASIL | **001-9** | **RECIBO DO SACADO**

Local de Pagamento
Pagável em qualquer Banco

Vencimento
Contra-apresentação

Cedente
INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial

Agência/Código Cedente
2234-9/333.028-1

Data do Documento	*Nº. documento*	*Espécie doc.*	*Aceite*	*Data Proces.*	*Nosso Número*
01/12/2016	**1609705321**	**RC**	**N**	**01/12/2016**	**00.000.2.2.16.0970532.1**

Uso Banco	*Carteira*	*Espécie*	*Quantidade*	*Valor*	*(=)Valor Documento*
	18/027	**R$**			**R$ 70,00**

Número: *NN Complementar:* *Peticionamento: Eletrônico*

Natureza: 20 - Modelo de

Cod	*Serviço*	*Petição Vinculada*	*RPI*	*Valor*
200 - Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT		-	-	*R$ 70,00*

(-)Desconto/Abatimento

(-) Outras deduções

(+)Mora/Multa

(+)Outros Acréscimos

OAB: 235031SP *Procurador: Leopoldo Campos Zuaneti*

(=)Valor Cobrado
R$ 70,00

Governo Federal - Guia de Recolhimento da União. GRU - Cobrança

Sacado
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO
Rua Quirino de Andrade, 215, São Paulo, BR/SP, 01049-010

Sacador/Avalista

Corte na linha pontilhada

Autenticação mecânica - Controle Cedente

BANCO DO BRASIL | **001-9** | **00199.53637 10000.022169 09705.321215 7 00000000007000**

Local de Pagamento
Pagável em qualquer Banco

Vencimento
Contra-apresentação

Cedente
INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial

Agência/Código Cedente
2234-9/333.028-1

Data do Documento	*Nº. documento*	*Espécie doc.*	*Aceite*	*Data Proces.*	*Nosso Número*
01/12/2016	**1609705321**	**RC**	**N**	**01/12/2016**	**00.000.2.2.16.0970532.1**

Uso Banco	*Carteira*	*Espécie*	*Quantidade*	*Valor*	*(=)Valor Documento*
	18/027	**R$**			**R$ 70,00**

Instruções:
1. Valores expressos em reais.
2. Pagamento em cheque, anotar no verso o 'Nosso Número'
3. Pagamento via SIAFI(OB-FATURA): Identificar na 'ob' o 'Nosso Número'
4. Vencimento contra apresentação.

(-)Desconto/Abatimento

(-) Outras deduções

(+)Mora/Multa

(+)Outros Acréscimos

OAB: 235031SP *Procurador: Leopoldo Campos Zuaneti*

(=)Valor Cobrado
R$ 70,00

Governo Federal - Guia de Recolhimento da União. GRU - Cobrança

Sacado
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO
Rua Quirino de Andrade, 215, São Paulo, BR/SP, 01049-010

Sacador/Avalista

Autenticação mecânica - Ficha de Compensação

Corte na linha pontilhada

- GRU ÚNICA: a GRU apresentada ao INPI, como comprovante da retribuição, deve ser única. Não utilize cópias desta GRU para outro pagamento.- PAGAMENTO: o pagamento da GRU deve ser providenciado no PRAZO ADMINISTRATIVO, regulamentado em lei ou Ato Normativo próprio.

FUNDACAO PARA O DESENVOLVIMENTO DA UNESP **Agência:** 0239 **Conta Corrente:** 13-002549-6

DETALHE DO COMPROMISSO

Convênio:	0033-0239-004900019792	**Conta de Débito:**	0239-000130027340
Tipo do Documento:		**CPF/CNPJ do Fornecedor:**	
Nome do Fornecedor:	000009853INPI - INST. NACIONAL		
No. compromisso banco:	1024121000100003	**No. compromisso cliente:**	970532/DS1 1011
Tipo de Pagamento:	BLQ Outros		
Código de Barras:	00199536371000002216909705321215700000000007000		
Valor Nominal:	70,00		
Desc./Abat.:	0,00	**Juros:**	0,00
Data de Vencimento:	20/12/2016		
Data de Pagamento:	20/12/2016		
Situação:	Efetivado		
No. Lista de Débito:		**No. Protocolo:**	PGTFORNB2017[illegible]6900117248
Autenticação:	11CBC4E670A106EF8261CC5		

Valor a Pagar: 70,00

retornar

Central de Atendimento Santander Empresarial 4004-2125 (Regiões Metropolitanas) 0800 726 2125 (Demais Localidades)

SAC 0800 762 7777
Ouvidoria 0800 726 0322

PROCURAÇÃO

Por este instrumento, a **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"**, autarquia estadual de regime especial, criada pela Lei nº 952 de 30/01/1976, com sede na Rua Quirino de Andrade, 215, Centro, CEP 01049-010, São Paulo/SP, inscrita no CNPJ do MF sob o nº 48.031.918/0001-24, doravante designada simplesmente **UNESP**, neste ato, representada por seu Magnífico Reitor, de acordo com o Art. 34, I de seu Estatuto, Prof. Dr. **SANDRO ROBERTO VALENTINI**, brasileiro, professor universitário, portador do RG nº 10.289.419-X SSP/SP, inscrito no CPF/MF sob o nº 083.891.058-02, ou quem legalmente o substitua, nomeia e constitui seus procuradores, **1) LEOPOLDO CAMPOS ZUANETI**, brasileiro, advogado, devidamente inscrito na Ordem dos Advogados do Brasil Secção de São Paulo sob o número 235.031; **2) SÉRGIO VICTOR MASTROROCCO**, brasileiro, advogado, devidamente inscrito na Ordem dos Advogados do Brasil Secção de São Paulo sob o número 296.946, e **3) VITOR GARCIA KOPP**, brasileiro, engenheiro, portador do RG nº 36.688.444-X SSP/SP, inscrito no CPF/MF sob o nº 375.214.338-07, outorgando-lhes poderes para representá-la perante o Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI, para o fim de requerer e processar direitos de propriedade intelectual, tais como patentes de invenção, de modelos de utilidade, desenhos industriais, registros de marcas de produto, de serviço, coletivas ou de certificação, de indicações geográficas, cultivares, direitos de autor, de programas de computador e mantê-los em vigor com amplos e ilimitados poderes para assinar petições, autorizações para cópia, termos de cessão de direitos, acordos de gestão e compartilhamento de propriedade intelectual, documentos diversos relacionados ao processo administrativo de proteção de direitos de propriedade industrial, incluindo, mas não se limitando aos documentos já utilizados pelo INPI, bem como àqueles que vierem a ser adotados e utilizados para instrução processual de patentes, modelos de utilidades, marcas, desenhos industriais e programas de computador, pagar taxas, retribuições, impostos, fazer prova de uso das invenções patenteadas ou das marcas registradas, efetuar pagamentos e receber restituições, dando as respectivas quitações, apresentar oposições, recursos, réplicas, desistir, renunciar, anotar, averbar contratos de licença e transferências de tecnologia, elaborar notificações extrajudiciais, requerer prorrogação dos prazos de proteção, fazer declarações, opor, protestar, impugnar, recorrer, pedir reconsideração, manifestar-se sobre oposições e recursos, obter vista de processos, cumprir exigências, apresentar defesas escritas ou orais, desistir, replicar, transigir, receber, juntar e retirar documentos, requerer caducidade e contestar pedido de caducidade, requerer e contestar nulidade administrativa e licença compulsória, preencher qualquer tipo de formalidade, requerer anotação e averbação de cessão, alterações de nome e de sede, proceder à publicação de editais de chamamento para instruir, elaborar, firmar e acompanhar contratos de transferência de tecnologia e/ou licenciamento com exclusividade ou não, e praticar para o fim mencionado todos os atos necessários perante as autoridades administrativas competentes no Brasil em benefício da Outorgante.

Este instrumento é válido até 30 de junho de 2018.

São Paulo, 27 de junho de 2017.

SANDRO ROBERTO VALENTINI

TERMO DE CESSÃO DE DIREITOS SOBRE PROPRIEDADE INTELECTUAL

Cedentes: 1. GILBERT BANNACH, brasileiro, casado, professor, inscrito no CPF/MF sob o nº 023.496.059-06, portador do documento de identidade RG nº 63.572.470, SSP/PR, residente em Bauru (SP), na Rua Joaquim de Souza 3-22, Altos da Cidade, CEP 17014-120; **2. RAFAEL TURRA ALARCON**, brasileiro, solteiro, estudante, inscrito no CPF/MF sob o nº 386.022.858.76, portador do documento de identidade RG nº 36.292.509-4, SSP/SP, residente em Bauru (SP), na Rua José Salmen 4-57, Jardim Estoril, CEP 17014-150; **3. ARTHUR ROSSI DE OLIVEIRA**, brasileiro, solteiro, estudante, inscrito no CPF/MF sob o nº 453.403.378-80, portador do documento de identidade RG nº 46.037.609-6, SSP/SP, residente em Santa Cruz do Rio Pardo (SP), Rua Antônio Lamino, nº 55, Jardim Fernanda, CEP 18900-000.

Cessionária: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP, autarquia estadual de regime especial, criada pela Lei nº 952 de 30.01.1976, devidamente inscrita no CNPJ/MF sob o nº 48.031.918/0001-24, com sede na Rua Quirino de Andrade, 215, Centro, São Paulo (SP), CEP 01.049-010.

Pelo presente instrumento, nesta e na melhor forma de direito, os Cedentes autorizam a Cessionária a depositar o pedido de patente intitulado **"Síntese de um novo adesivo acrílico a partir de éster glicerolado por fotopolimerização"** junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial, cedendo todos os direitos patrimoniais a ele relativos na forma e para os fins do disposto na Lei 9.279 de 14.05.1996 e Lei 8.666 de 21.06.1993, Artigo 111, a título gratuito, sem qualquer restrição quanto à forma, tempo ou lugar, desde já ficando autorizadas quaisquer alterações que venham a ser consubstanciadas em futuras atualizações, modificações ou derivações tecnológicas.

Por ser a expressão da verdade, este documento é firmado na presença de duas testemunhas que também o assinam.

Bauru, 26 de Outubro de 2017.

Cedentes:

GILBERT BANNACH

RAFAEL TURRA ALARCON

ARTHUR ROSSI DE OLIVEIRA

Cessionária:

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" – UNESP

SERGIO ROBERTO NOBRE
VICE-REITOR

Testemunhas:

1. Keyla Santos Bento
CPF/MF: 323.669.268-55

2. Sabrina Paduan
CPF/MF: 389.723.218-93

17AUIN033

Petição 870180032376, de 20/04/2018, pág. 8/35

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
AGÊNCIA UNESP DE INOVAÇÃO

DECLARAÇÃO NEGATIVA DE ACESSO A RECURSOS DO PATRIMÔNIO GENÉTICO

Título:	Síntese de um novo adesivo acrílico a partir de éster glicerolado por fotopolimerização
Titulares:	Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho"
Inventores:	Gilbert Bannach, Rafael Turra Alarcon e Arthur Rossi de Oliveira

Nós, inventores abaixo assinados, declaramos que, nos termos da Resolução nº 34, de 12 de fevereiro de 2009, do Conselho de Gestão do Patrimônio Genético – CGEN, e da Resolução nº 207, de 24 de abril de 2009, do Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI, o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso a amostra de componente do patrimônio genético nacional, realizado a partir de 30 de junho de 2000.

Bauru, 17 de janeiro de 2018.

Gilbert Bannach

Rafael Turra Alarcon

Arthur Rossi de Oliveira

SÍNTESE DE UM NOVO ADESIVO ACRÍLICO A PARTIR DE ÉSTER GLICEROLADO POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO

[001] CAMPO DE APLICAÇÃO

[002] Trata o presente relatório descritivo da patente de invenção de um polímero que utiliza reagentes de baixo custo como glicerol proveniente da reação de biodiesel, bem como ácido acrílico e anidridos, como o anidrido maleico com o objetivo de ser utilizado como um adesivo acrílico. Há a busca de aplicação de éster glicerolado com ácido acrílico na formação de polímeros com propriedades adesivas (dupla face), estas sintetizadas por fotopolimerização com LEDs que emitem luz na faixa do azul, e diferentes compostos cromóforos fotoiniciadores. Tais polímeros utilizam reagentes de fácil acesso e baratos a síntese por sua vez é rápida e limpa.

[003] ANTECEDENTES DA PRESENTE INVENÇÃO

[004] Atualmente, a produção e aprimoramento dos polímeros vêm ganhando destaque na área tecnológica, visando principalmente questões ambientais e sustentáveis. Dentre os recursos que devem ser estudados encontra-se o glicerol, proveniente da produção de biodiesel. O mesmo é considerado econômica e tecnologicamente estratégico devido ao baixo custo de produção e ao fato de ser uma alternativa de aproveitamento do glicerol que já é considerado um problema ambiental. O mesmo tem propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes. Já o anidrido maleico é muito utilizado em síntese de polímeros e é considerado um reagente verde, isto porque teve sua rota modificada em 1990, tendo economia de átomos, ou seja, não há liberação de CO_2 e não usa mais o benzeno como solvente.

[005] Além disso, é empregado como plastificante em certos

polímeros e copolímeros e na síntese de novos monômeros. O ácido acrílico é considerado um monômero barato e de fácil acesso, sendo que muitos trabalhos mostram polímeros acrílicos que são solúveis em água ou que absorvem água quanto copolimerizados com acrilato de sódio, bem como copolimerização do mesmo com acrilamida e estireno; pode-se formar hidrogéis de ácido acrílico com polissacarídeos como quitosana e amido é também muito utilizado na formação de novos monômeros e adesivos sensíveis ao toque.

[006] ESTADO DA TÉCNICA

[007] O documento de patente WO2013172302 depositado em 21/11/2013 descreve uma composição compreendendo uma resina fotossensível, contendo um polímero aglutinante alifático que contenha um grupo carboxila e um grupo etilicamente insaturado em cada molécula.

[008] O documento de patente CN103314023 depositado em 18/09/2013 descreve uma composição de resina que serve como adesivo de precisão em materiais plásticos ou metálicos, exibindo alta adesão inicial ao material.

[009] O documento de patente JP2004059435 depositado em 26/02/2004 descreve um composto de dioxolano de alta pureza com baixa irritação à pele, possuindo alto rendimento e capacidade de proteção contra raios ultravioleta.

[010] É, pois, um dos objetivos da presente patente sintetizar polímeros utilizando reagentes baratos e de baixa toxicidade por fotopolimerização e obter matérias com características adesivas e alto valor agregado.

[011] O processo elaborado pode ser dividido em duas etapas. A primeira delas compreende a síntese dos polímeros utilizados. A segunda etapa do processo compreende a caracterização destes

polímeros. Para o processo, os reagentes utilizados foram glicerol (filtrado e destilado proveniente da indústria de biodiesel), anidrido maleico (99%) e ácido acrílico (P.A).

[012] A etapa de síntese dos polímeros inicia-se com o delineamento experimental. Primeiramente fez-se a reação de esterificação entre o glicerol e o anidrido maleico, sem utilização de catalisadores, entretanto todos os polióis podem ser utilizados seguindo a regra estequiométrica com os mesmos rendimentos. Para uma síntese com rendimento próximo de 100%, a proporção estequiométrica ideal é de 2 mols de glicerol para 3 mols de anidrido maleico podendo-se fazer em outras estequiometrias seguindo a proporção. Destaca-se, no entanto, que outros valores de proporção estequiométricas de glicerol ou outros poliois (como etileno glicol, Inositol, pentaeritriol, mesoeritriol, D-Ribose, D-Arabinose, D-Sorbitol, entre outros e incluindo os isômeros dos polióis mencionados e não mencionados) compreendidos entre 0,001 mol à 12 mols e para o anidrido maleico e outros anidridos cíclicos ou multifuncionais bem como substâncias com duas ou mais funções de ácido carboxílico presentes em sua estrutura compreendidos entre 0,001 mol e 16 mols. Evidencia-se ainda a possibilidade de obtenção dos polímeros em outras proporções estequiométricas molares, porem com quedas de rendimento diretamente proporcionais ao aumento ou diminuição de ambos os reagentes.

[013] Após a formação do éster glicerolado, adiciona-se ácido acrílico, este pode ser substituído por outros compostos como ácido metacrílico ou seus ésteres como o metacrilato de metila, por derivados do ácido acrílico e seus ésteres, por acrilamida e derivados, por dimetacrilatos, trimetacrilatos e outros compostos com vários grupos acrílicos e metacrílicos, pode-se usar também ácido sórbico e

seus derivados e qualquer outro composto que tenha grupo carbonílico α,β-insaturado. Todos esses compostos podem ser usados em qualquer porcentagem (m/m) no éster glicerolado (100% até 0,00001%)

[014] Posteriormente é realizada a síntese do éster glicerolado (GA). Para a síntese do éster entre o glicerol e o anidrido maleico (99%). Primeiramente pesaram-se juntamente em um béquer 18,418 g de glicerol e 29,418 g de anidrido maleico. Posteriormente, a mistura foi deixada a 100 ºC em uma chapa de aquecimento sob agitação constante durante 5 minutos, até o total desaparecimento do anidrido maleico e a obtenção de um liquido de coloração levemente amarelada. O produto formado foi deixado esfriar em temperatura ambiente, resultando um polímero altamente viscoso.

[015] Após este passo, é realizado o preparo das misturas entre ácido acrílico e o éster glicerolado. Em 4 diferentes frascos foram adicionadas diferentes proporções entre o ácido acrílico (AA, Vetec P.A) e a o éster glicerolado (GA). No primeiro frasco foi adicionado 1,0000 g de AA, juntamente com 1% em massa de CQ e Etil-p-dimetilaminobenzoato sem qualquer adição de GA (PAA 100), no segundo frasco adicionou-se 0,75 g de AA e 0,25 g de GA (PAA 75) com a mencionada quantidade de iniciador. No terceiro frasco adicionou-se 0,50 g de AA e 0,50 g de GA (PAA 50). Por fim no ultimo frasco foram adicionados somente 0,25 g de AA e 0,75 g de GA (PAA 25).

[016] O processo prossegue com a síntese dos polímeros AA:GA. Cada mistura foi inserida em um pequeno molde de teflon circular de 1,5 mm de profundidade e 3 mm de diâmetro. A polimerização teve início a partir da luz azul. Desta forma, utilizou-se o equipamento D-200 (DMC. Ltda) que utiliza um LED para emitir a luz com

comprimento de onda entre 430nm - 490nm (luz Azul). A polimerização ocorreu durante 400 segundos, após percorrido tal tempo, obteve-se os polímeros que foram utilizados para as medidas termoanalíticas (TG-DTA e DSC) bem como para o estudo morfológico no MEV.

[017] A próxima etapa compreende a caracterização dos polímeros, enquanto que a mesma inicia-se com a análise ermogravimétrica e a análise térmica diferencial (TG-DTA). O teor de solventes, comportamento térmico, etapas de oxidação e de decomposição, foram obtidos por meio da associação das técnicas TG-DTA. Utilizando-se cadinhos de alfa-alumina 70 µL com massas de amostra próximas a 15 mg e razão de aquecimento de 10 ºC min^{-1} em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} no intervalo de temperatura de 30,0 a 800,0 ºC. A ferramenta matemática da derivada (DTG) foi utilizada na curva TG, no intuito de facilitar o entendimento referente às etapas de perda de massa.

[018] Posteriormente é realizada a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Utilizando-se cadinhos fechados (tampas perfuradas) de alumínio 40 µL com massas de amostra próximas a 10 mg e razão de aquecimento de 10 ºC min-1 em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min-1, no intervalo de -35,0 °C até estabilidade térmica de cada polímero em estudo com isotermas de 10 minutos em -35,0°C.

[019] Para o cálculo do grau de conversão, obteve-se um espectro a cada 10 segundos durante 400 segundos, dando um total de 40 espectros para cada polímero fotocurado. Por conseguinte, foi possível calcular o grau de conversão dos monômeros para os polímeros a partir da Equação 1:

$$GC = \{1 - [(T_{t=0}\,(1637cm^{-1}) / T_{t=x}\,(1637cm^{-1})]\} \times (-1000) \quad (1)$$

[020] O princípio sintético para obtenção dos polímeros com ácido

acrílico e o éster de glicerol foi o mesmo da obtenção dos demais polímeros já mencionados em outros trabalhos por Alarcon et al. (2017) e Oliveira et al. (2017). Entretanto o intuito deste sistema é obter um crosslink entre as cadeias do éster glicerolado (GA) com a ajuda do ácido acrílico em diferentes porcentagens, com o objetivo de se conseguir um sistema com o mínimo possível de AA.

[021] Pela curva TG/DTG do GA, foi possível verificar que o composto tem cinco etapas de perda de massa e uma estabilidade térmica até a temperatura de 285,9 ºC. A primeira etapa de perda de massa se dá no intervalo de temperatura de 30,0-106,6 ºC e está associada a evaporação de água residual da síntese de esterificação (Δm= 1,72 %). A segunda etapa de perda de massa tem início na temperatura de 126,7 ºC até a temperatura de 217,2 ºC com Δm= 9,40 %, já a terceira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 217,2-285,9 ºC (Δm= 9,67 %), estas duas etapas de perda de massa estão associadas a evaporação de glicerol não reagido. A quarta e quinta perda de massa estão relacionadas a decomposição térmica do material com intervalos de temperatura de 285,9-455,4 ºC (Δm= 59,04 %) e 455,4-673,6 ºC (Δm= 20,17 %) respectivamente.

[022] A amostra PAA 100 apresenta estabilidade térmica até 192,7 ºC, a mesma tem quatro etapas de perda de massa sendo a primeira referente a perda de voláteis como ácido acrílico não reagido e outras três referentes a decomposição do polímero. A partir da DTG foi determinado a taxa de decomposição térmica máxima de 4,12 % min-1 para a primeira etapa de decomposição. Não é observado resíduo após o final da análise.

[023] Pela curva TG/DTG do PAA 75 é observado que a amostra é estável até a temperatura de 231,0 ºC, apresentando quatro etapas de perda de massa, com a primeira referindo-se a volatilização de ácido

acrílico residual e as demais três sendo decomposição do polímero.

[024] O PAA 25 mostrou ter uma estabilidade térmica até 248,4 ºC e quatro etapas de perda de massa, sendo destas, duas referentes a evaporação de compostos não reagidos na síntese de fotopolimerização e as últimas duas etapas são referentes a decomposição térmica do polímero.

[025] Após determinar as estabilidades térmicas de todos os polímeros contendo GA, foi calculado a estabilidade térmica média dos polímeros e o desvio padrão dos mesmos, onde se encontrou o seguinte resultado de temperatura 239,0 ºC±8,77.

[026] Observam-se na primeira etapa de aquecimento dois picos endotérmicos nas de temperaturas de 50,2 ºC ($\Delta H = 17,28\ g^{-1}$) e 85,0 ºC ($\Delta H = 32,14\ J\ g^{-1}$) referentes à pequena evaporação de ácido acrílico residual, entretanto também é observado que o segundo evento endotérmico é seguido por um evento altamente exotérmico com temperatura de pico em 126,65 ºC ($\Delta H = 86,42\ J\ g^{-1}$), este evento exotérmico por sua vez está associado a polimerização térmica do ácido acrílico residual não fotopolimerizado. Na segunda etapa de resfriamento (185,0 ºC até -35,0ºC) é observado uma sutil transição vítrea (Tg) com *onset* em 104,7 ºC e ponto médio segundo a ASTM E1356 em 90,7 ºC, esta mesma transição pode ser observada novamente no terceiro resfriamento. No segundo aquecimento pode-se observar também uma Tg com temperatura *onset* em 88,0 ºC e ponto médio na temperatura de 96,8 ºC; no terceiro resfriamento também observa-se o mesmo evento (Tg), entretanto com deslocamento para temperatura um pouco maior (*onse*t = 96,5 ºC e ponto médio =103,5 ºC).

[027] A curva DSC para o PAA 75 mostra no primeiro aquecimento dois eventos térmicos o primeiro um Tg que não foi possível calcular

suas temperaturas pelo mesmo estar sobreposto ao evento endotérmico conseguinte, este por sua vez tem temperatura de pico em 86,0 ºC com ΔH = 29,03 J g^1 e é referente a evaporação dos reagentes não fotopolimerizados. No ciclo de resfriamento observa-se uma pequena Tg com *onset* em 63,9 ºC e ponto médio na temperatura de 51,1 ºC, este mesmo evento se repete nas seguintes etapas de resfriamento. Na segunda etapa de aquecimento não é mais observado o evento endotérmico referente a volatilização, por conseguinte, é possível calcular as temperaturas referentes da Tg; a mesma tem *onset* na temperatura de 16,2 ºC e ponto médio em 35,2 ºC; nota-se que a temperatura de Tg do PAA 100 para o PAA 75 modificou, tendo assim uma temperatura inferior. Na terceira etapa de aquecimento, como no PAA 100, também é observado o deslocamento da Tg para maiores temperaturas, desta forma a temperatura *onset* encontra-se em 32,1 ºC e ponto médio em 50,4 ºC.

[028] Como descrito para a amostra anterior, no primeiro ciclo de aquecimento para o PAA 50 é observado dois eventos sobrepostos (Tg e volatilização), não sendo possível determinar com exatidão as temperaturas da Tg, entretanto o evento endotérmico referente a volatilização tem temperatura de pico em 147,1 ºC (ΔH = 15,77 J g^{-1}). O segundo ciclo de resfriamento (185,0 ºC até -35 ºC) não apresentou a transição vítrea como as amostras anteriores, entretanto na terceira etapa de resfriamento é possível observar a transição vítrea com temperatura *onset* em 60,8 ºC e temperatura de ponto médio em 46,1 ºC. Os ciclos de aquecimento restantes (segundo e terceiro ciclo) apresentam transição vítrea com temperatura *onset* em 26,6 ºC e ponto médio na temperatura de 42,7 ºC.

[029] Por fim o a curva cíclica de DSC para a amostra PAA 25 apresenta no primeiro ciclo de aquecimento o evento endotérmico

referente a volatilização, com temperatura de pico em 120,5 ºC (ΔH = 130,43 J g^{-1}), como observado a entalpia relacionada a volatilização foi superior para essa amostra do que para as demais, isso pode ser explicado pela menor conversão ocorrida nesse sistema como será mostrada no próximo tópico. O segundo ciclo de resfriamento não apresenta a transição vítrea, porém no terceiro ciclo de resfriamento é observado uma sutil transição com temperatura *onset* em 68,1 ºC e ponto médio na temperatura de 46,2 ºC. O segundo ciclo de aquecimento apresenta uma Tg como as demais amostras, entretanto com *onset* em 15,5 ºC e ponto médio na temperatura de 25,8 ºC; esta mesma transição vítrea é observada no terceiro ciclo de aquecimento, porém com um leve deslocamento de temperatura, ou seja, com temperatura *onset* em 25,2 ºC e ponto médio em 38,2 ºC, esses deslocamentos observados na temperatura de Tg podem estar associados a pequenas curas térmicas nos polímeros durante o ciclo, um teor maior de intercruzamento nas cadeias poliméricas faz com que ocorra Tg em temperaturas mais elevadas.

[030] A comparação dos espectros MIR dos componentes puros glicerol, anidrido maleico e do éster de glicerol/anidrido maleico (GA), foi usada para fornecer informações sobre os grupos funcionais onde ocorrem as reações para formação do GA. A preparação do éster envolve a reação do glicerol com o anidrido maleico. A reação envolve pelo menos duas hidroxilas do glicerol, sendo assim, observa-se a diminuição na intensidade na banda de νOH (3273 cm^{-1}) quando comparando aos espectros do glicerol com o do GA (marcação em vermelho). Outra mudança observada, é no estiramento assimétrico $\nu C{=}O_{assim}$ em 1855 cm^{-1} e simétrico $\nu C{=}O_{sim}$ em 1774 cm^{-1} do anidrido maleico (marcação em azul). A reação entre esses dois componentes produz um éster conjugado, o qual pode ser comprovado pela banda

de estiramento da carbonila (1706 cm^{-1}), pelo surgimento de duas bandas de estiramento C-C(C=O)-O dos ésteres de ácidos α,β-insaturados em 1208 e 1165 cm^{-1} (marcações do GA em verde), além do desparecimento da banda $\nu C{=}O_{assim}$ em 1855 cm^{-1}.

[031] Os espectros de MIR do ácido acrílico e do PAA 100 possuem as bandas mais significativas evidenciadas no espectro. Observa-se no espectro do ácido acrílico a banda em 1695 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico da carbonila $\nu C{=}O_{sim}$ (marcação em vermelho), outras duas bandas em 1633 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} são observadas, estas são referentes ao estiramento simétrico $\nu C{=}C_{sim}$ e estiramento assimétrico $\nu C{=}O_{assim}$ respectivamente (marcação em azul), o estiramento assimétrico ocorre devido ao ácido carboxílico ser um composto carbonílico α,β-insaturado, formando-se assim conjugação entre o C=O e o C=C. O espectro de MIR do PAA 100 apresenta o estiramento simétrico da carbonila $\nu C{=}O_{sim}$ em 1706 cm^{-1}, o deslocamento dessa banda quanto comparada ao ácido acrílico puro é devido à falta de conjugação, devido a clivagem das ligações $\pi C{=}C$; as bandas em 1633 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} também são observadas, entretanto como esperado com menor intensidade, devido a monômeros residuais não fotopolimerizados.

[032] Para as análises dos espectros de MIR dos polímeros contendo GA apenas uma mistura foi selecionada, isto pela similaridade entre elas, desta forma foi escolhido o sistema que contem a menor quantidade de ácido acrílico e consequentemente o maior teor de GA. Com relação à mistura monomérica contendo 25% de ácido acrílico observa-se como discutido anteriormente os estiramentos simétrico e assimétrico $\nu C{=}C$ em 1633 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} (marcação em azul); nota-se também o estiramento da carbonila C=O em 1698 cm^{-1}

(marcação em vermelho). Para o espectro de MIR do PAA 25 não observa-se mais o estiramento assimétrico C=C em 1615 cm^{-1} e observa-se uma diminuição da banda referente ao estiramento simétrico C=C, isto de fato é esperado devido a conversão dos monômeros para polímeros durante o *crosslink* por fotopolimerização.

[033] O sistema para a formação do PAA 100 mostrou uma grande conversão total ao final dos 400 s de irradiação da luz azul (80,93 %); nos primeiros 10 segundos observa-se uma conversão bem significativa de 44,97 %; aos 50 segundos (65,32 %) forma-se um patamar de conversão para esse sistema. O PAA 75 mostrou ter uma conversão menor que o primeiro sistema nos 10 primeiros segundos (25,85%), entretanto aos 20 segundos de fotopolimerização as conversões de ambos os sistemas praticamente se igualam, sendo o PAA 75 um pouco superior com 57,42 % enquanto que o PAA 100 teve 55,02 %; como no sistema anterior ocorre um patamar de conversão aos 50 segundos (66,92 %) e ao final da síntese obteve-se uma conversão total de 75,05 %, pouca coisa inferior ao primeiro sistema.

[034] O sistema PAA 50 mostrou uma conversão similar aos já mencionados sistemas nos primeiros 50 segundos, ocorrendo uma conversão de 47,65 % em 10 segundos, 58,84 % em 20 segundos e 61,56 % em 50 segundos, onde o mesmo estabiliza, tendo pouca variação até o final em 400 segundos com 64,24 % de conversão, observa-se uma tendência a se diminuir a conversão quando adiciona-se o GA no sistema.

[035] A conversão total para o sistema PAA 25 foi a menor, com apenas 31,51 %, e apenas 3,62 % de conversão nos 10 primeiros segundos, entretanto a baixa conversão do sistema lhe conferiu características únicas e diferentes dos demais, o mesmo não se

tornou um sólido rígido e borrachoso, mas sim um sólido gelatinoso com aspecto adesivo, ou seja, apesar da baixa conversão é o mais aplicável dentre os sistemas como será comentado no próximo tópico.

[036] BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[037] Para complementar a presente descrição, de modo a obter uma melhor compreensão das características da presente patente, e de acordo com uma preferencial realização prática da mesma, acompanha a descrição, em anexo, um conjunto de figuras, onde de maneira exemplificada embora não limitativa, se representa o seguinte:

[038] A figura 1 apresenta a reação entre o anidrido maleico e o glicerol.

[039] A figura 2 representa o mecanismo de reação sugerido para o *crosslink*.

[040] As figuras de 3, 4, 5, 6 e 7 representam as curvas TGG/DTG-DTA do éster de glicerol/anidrido maleico (GA) e dos polímeros PAA 100, PAA 75, PAA 50 e PAA 25 respectivamente.

[041] As figuras 8, 9, 10 e 11 apresentam as curvas DSC. A curva DSC cíclica (-35,0-185,0 ºC) para os polímeros PAA 100, PAA 75, PAA 50 e PAA 25 respectivamente.

[042] A figura 12 apresenta a comparação dos espectros MIR dos componentes puros glicerol, anidrido maleico e do éster de glicerol/anidrido maleico (GA).

[043] Os espectros de MIR do ácido acrílico e do PAA 100 podem ser vistos na figura 13. A figura 13a representa o espectro do ácido acrílico, enquanto que a figura 13b representa o espectro de MIR do PAA 100.

[044] A mistura monomérica contendo 25% de ácido acrílico pode ser vista na figura 14a. O espectro de MIR do PAA 25 é representado pela

figura 14b.

[045] A Figura 15 mostra a conversão dos quatro polímeros desse sistema (PAA 100, PAA 75, PAA 50 e PAA 25).

[046] A Figura 16 representa o fluxograma do processo.

[047] Tendo sido descrita e ilustrada a presente invenção, é para ser compreendido que a mesma pode sofrer inúmeras modificações e variações em sua forma de realização, desde que tais modificações e variações não se afastem a partir do espírito e escopo da invenção, tal como definido no quadro reivindicatório.

REIVINDICAÇÕES

1 – ADESIVO ACRÍLICO A PARTIR DE ÉSTER GLICEROLADO POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO caracterizado por utilizar glicerol, anidrido maleico (de 98,5% a 99,5%) e ácido acrílico como reagentes.

2 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ADESIVO ACRÍLICO A PARTIR DE ÉSTER GLICEROLADO POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, caracterizado por ser constituído por agitação dos reagentes, resfriamento, adição de 0,3% a 0,8% de fotoiniciador e caracterização polimérica.

3 – ADESIVO ACRÍLICO A PARTIR DE ÉSTER GLICEROLADO POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, de acordo com reivindicação 1, caracterizado por possuir taxa de conversão entre 43% e 46% nos primeiros 10 segundos de irradiação de luz.

4 – ADESIVO ACRÍLICO A PARTIR DE ÉSTER GLICEROLADO POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO, de acordo com reivindicação 1, caracterizado por possuir taxa de conversão entre 62% e 68% nos primeiros 50 segundos de irradiação de luz.

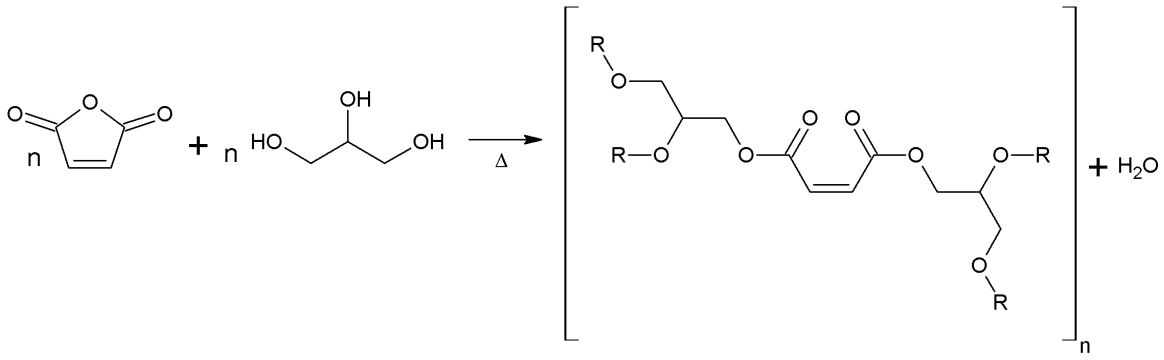


Fig. 1

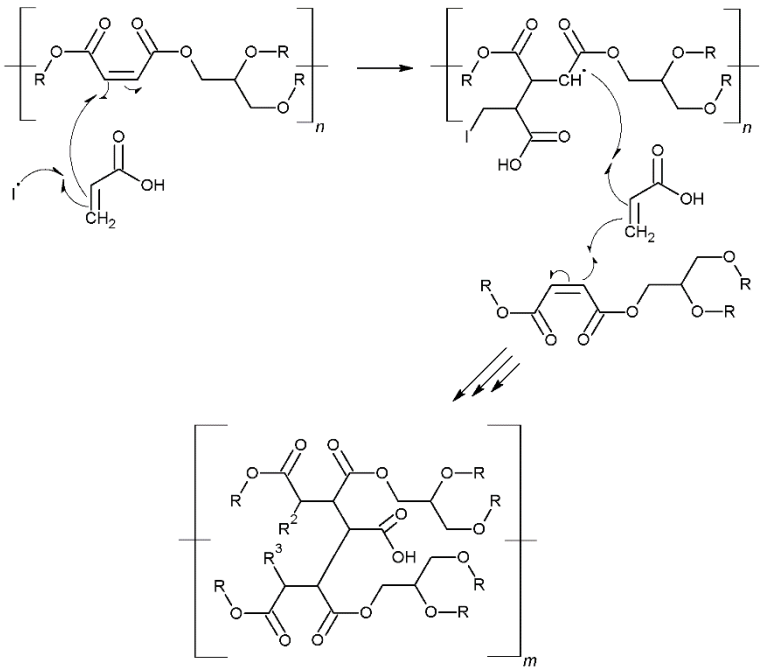


Fig. 2

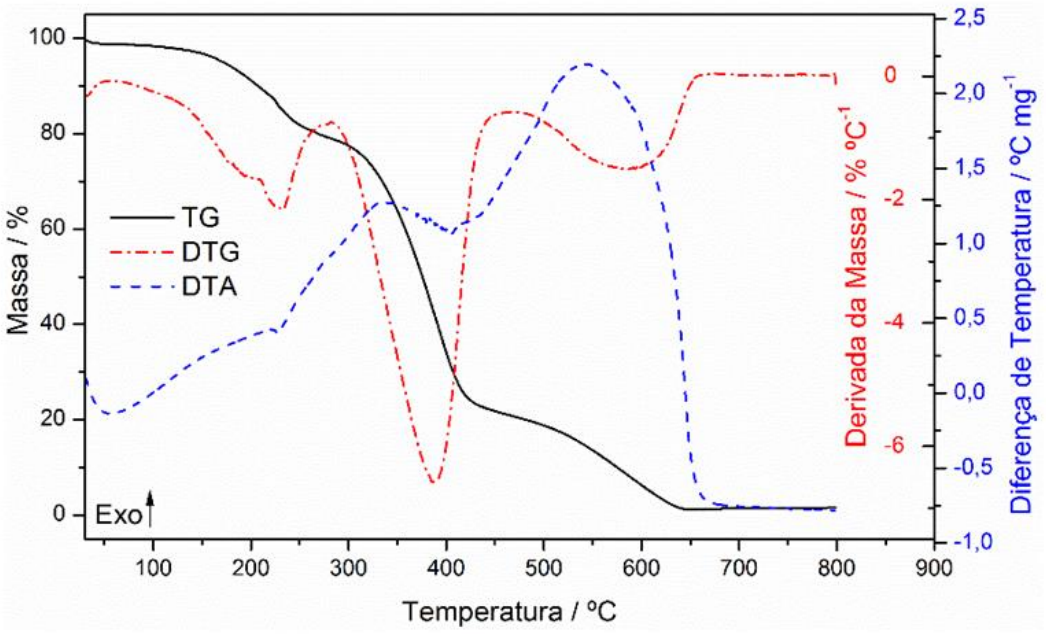

Massa / %
Derivada da Massa / % °C-1
Diferença de Temperatura / °C mg-1
Temperatura / °C
TG
DTG
DTA
Exo

Fig. 3

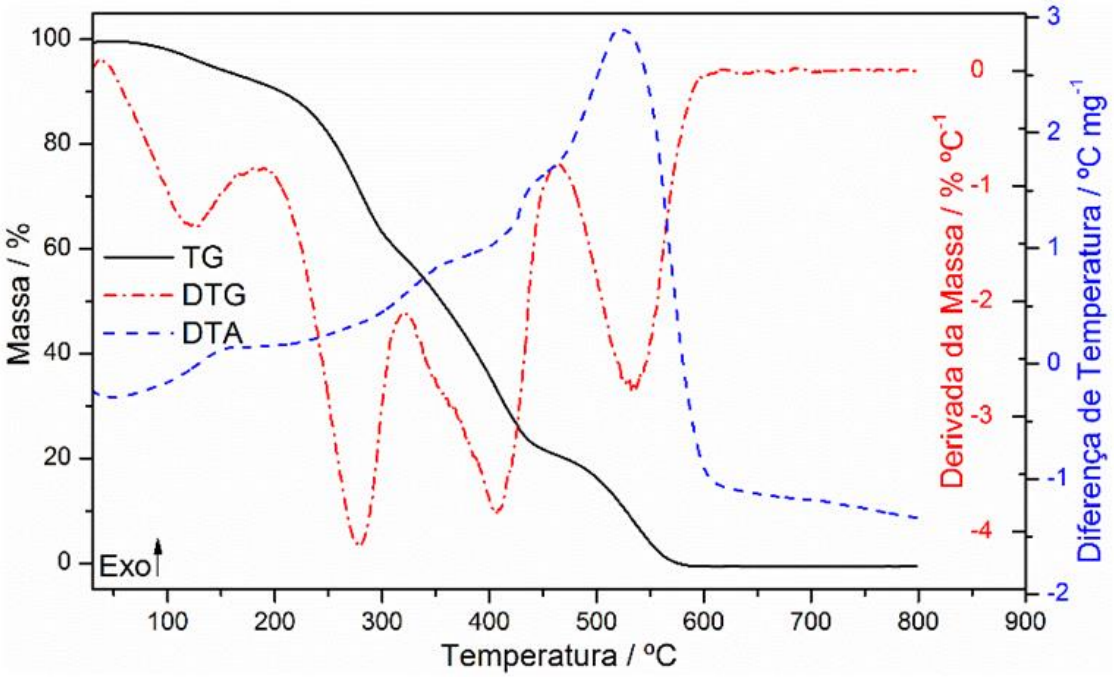

Massa / %
Derivada da Massa / % °C-1
Diferença de Temperatura / °C mg-1
Temperatura / °C
TG
DTG
DTA
Exo

Fig. 4

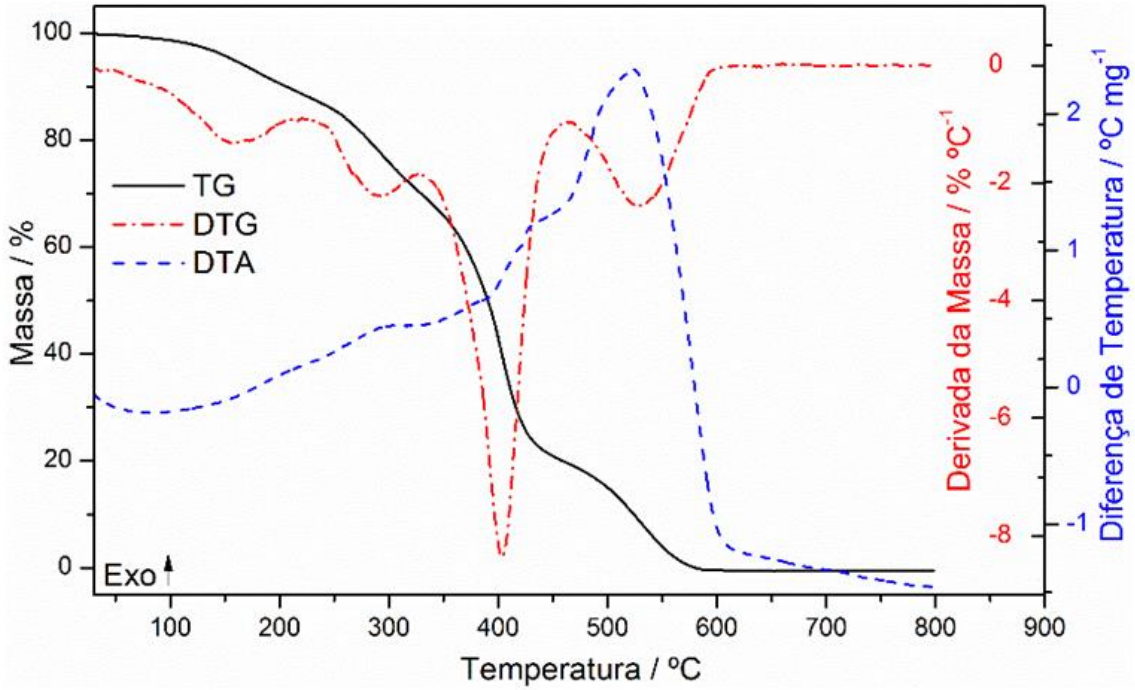

TG
DTG
DTA
Exo
Massa / %
Derivada da Massa / % °C-1
Diferença de Temperatura / °C mg-1
Temperatura / °C

Fig. 5

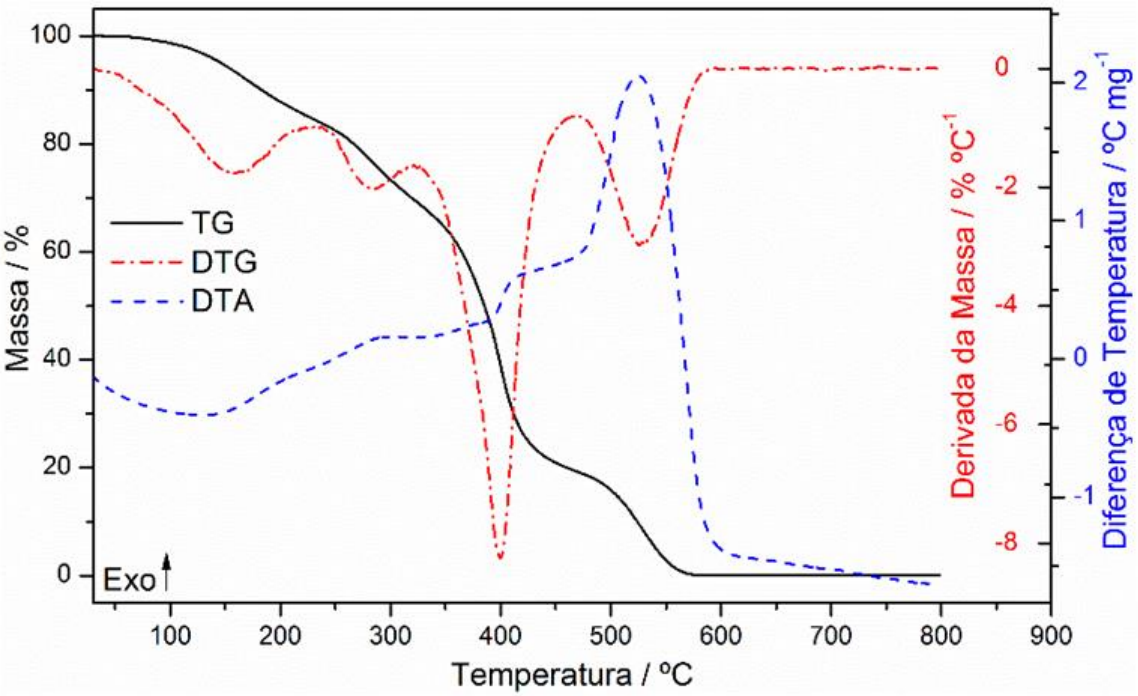

TG
DTG
DTA
Exo
Massa / %
Derivada da Massa / % °C-1
Diferença de Temperatura / °C mg-1
Temperatura / °C

Fig. 6

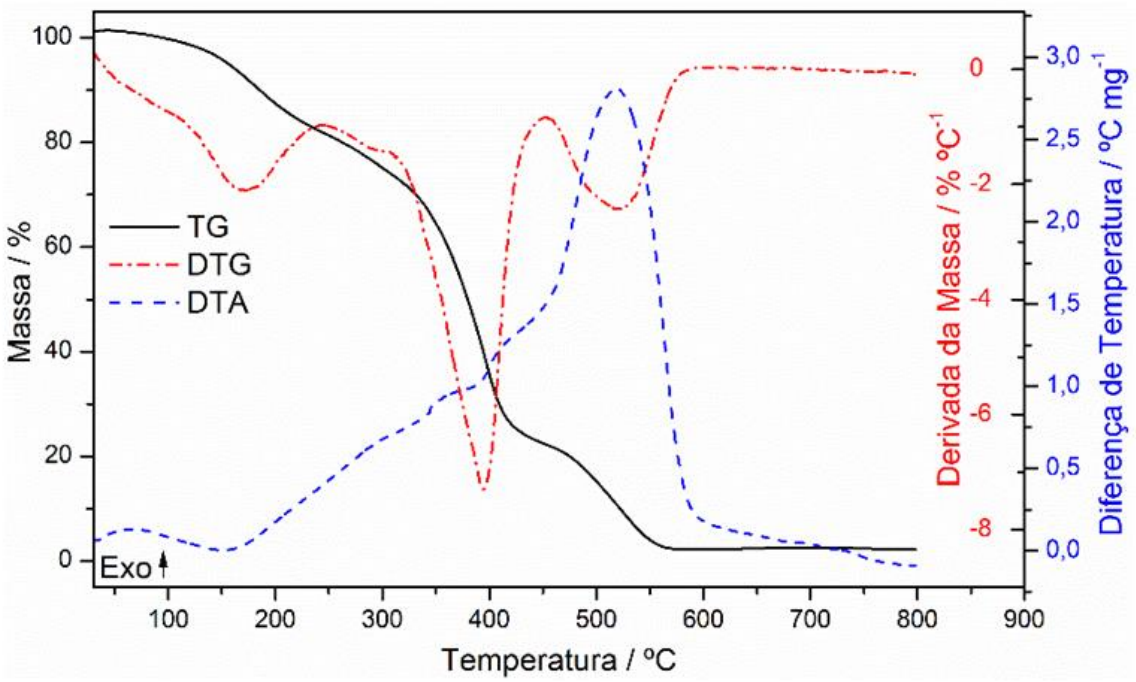

Massa / %
Derivada da Massa / % °C^{-1}
Diferença de Temperatura / °C mg^{-1}
Temperatura / °C
TG
DTG
DTA
Exo

Fig. 7

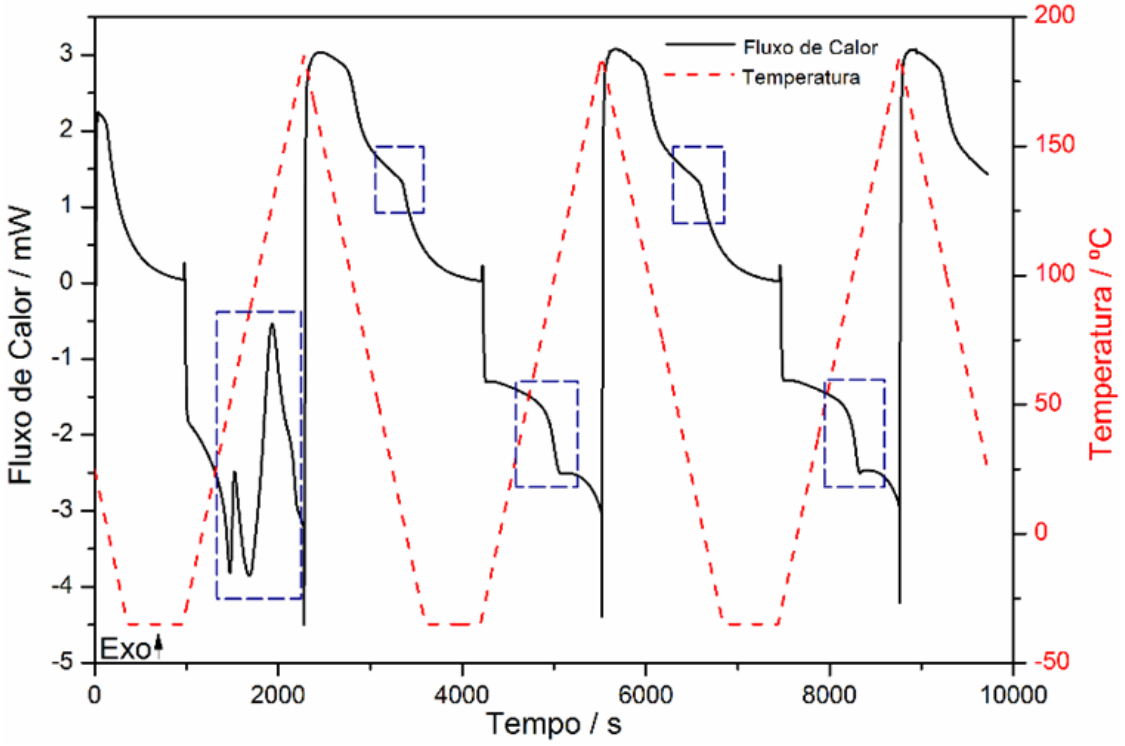

Fluxo de Calor / mW
Temperatura / °C
Tempo / s
Fluxo de Calor
Temperatura
Exo

Fig. 8

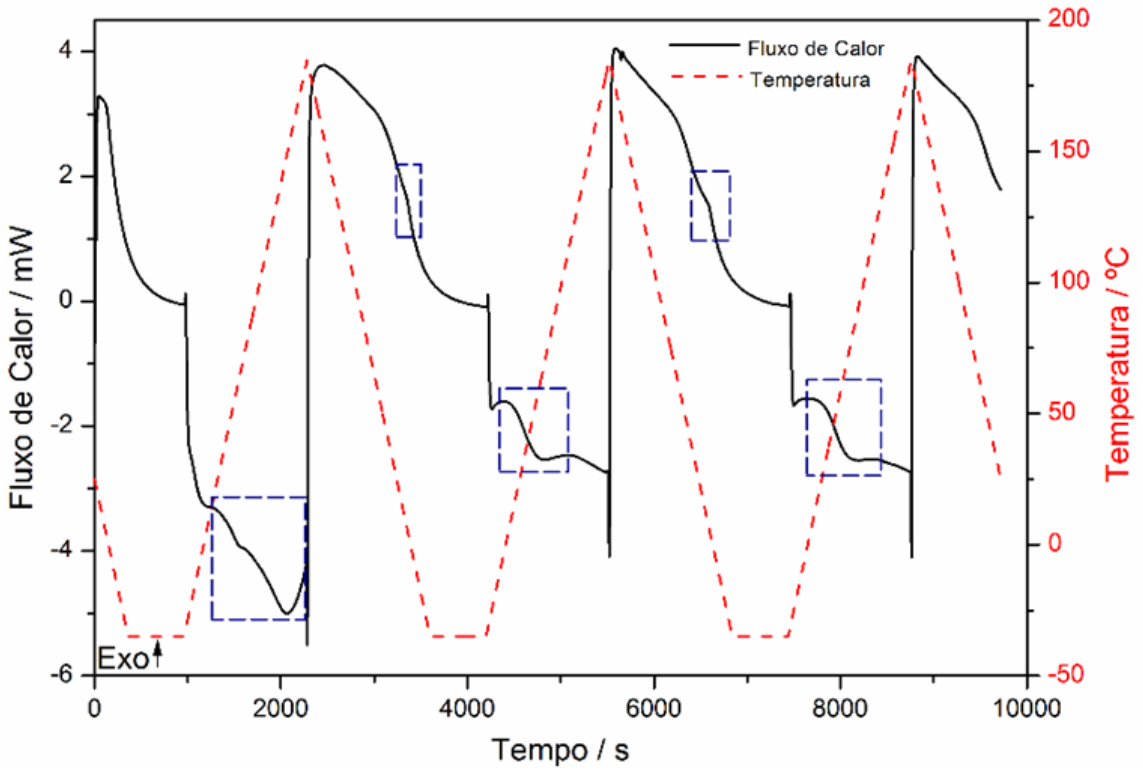

Fluxo de Calor
Temperatura
Fluxo de Calor / mW
Temperatura / °C
Tempo / s
Exo
4
2
0
-2
-4
-6
200
150
100
50
0
-50
0
2000
4000
6000
8000
10000

Fig. 9

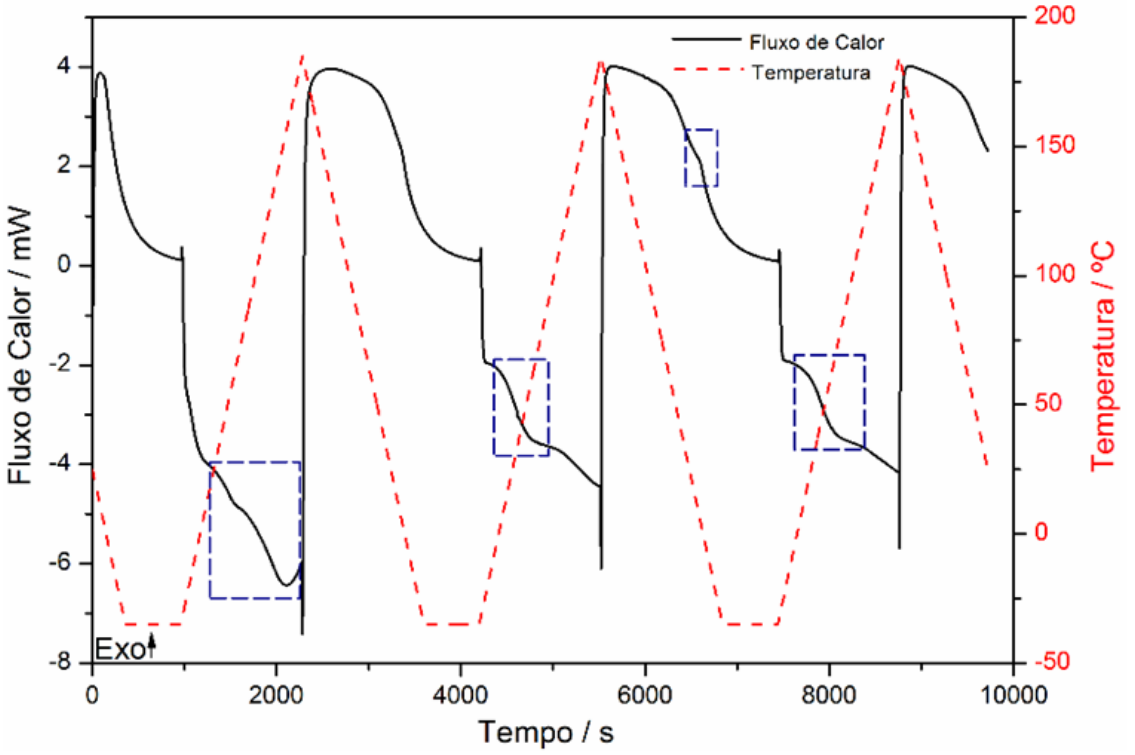

Fluxo de Calor
Temperatura
Fluxo de Calor / mW
Temperatura / °C
Tempo / s
Exo
4
2
0
-2
-4
-6
-8
200
150
100
50
0
-50
0
2000
4000
6000
8000
10000

Fig. 10

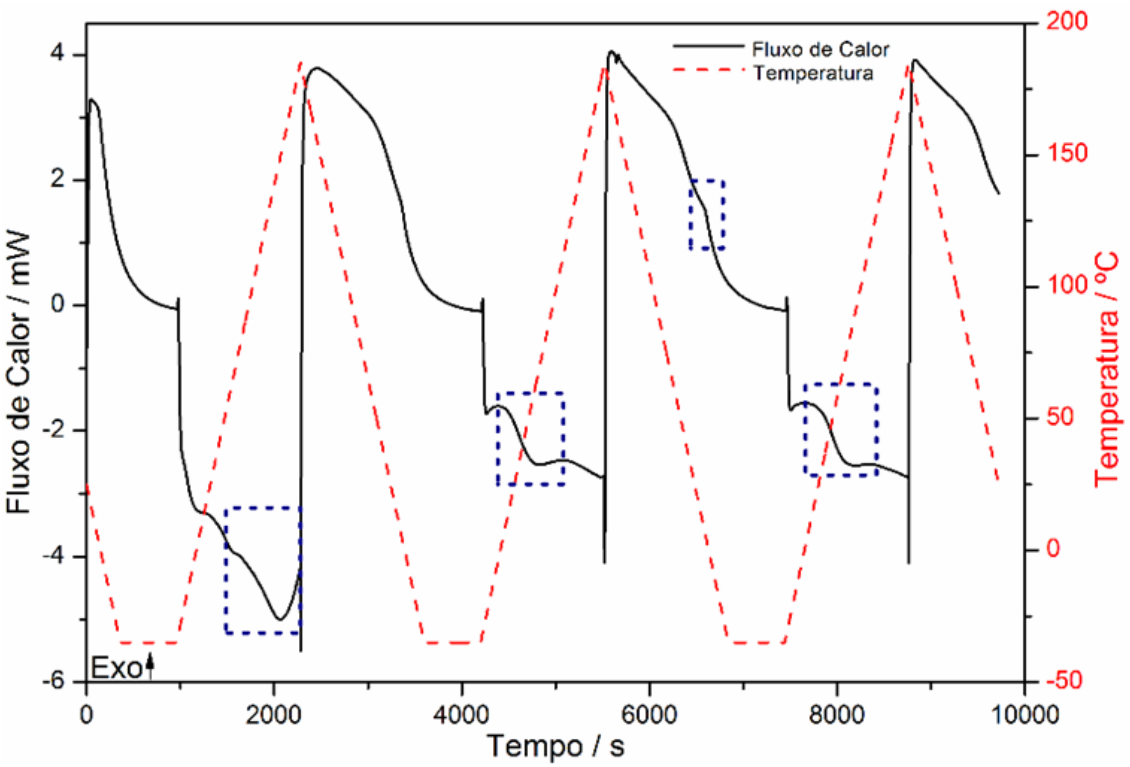

Fluxo de Calor
Temperatura
Fluxo de Calor / mW
Temperatura / °C
Tempo / s
Exo
4
2
0
-2
-4
-6
200
150
100
50
0
-50
0
2000
4000
6000
8000
10000

Fig. 11

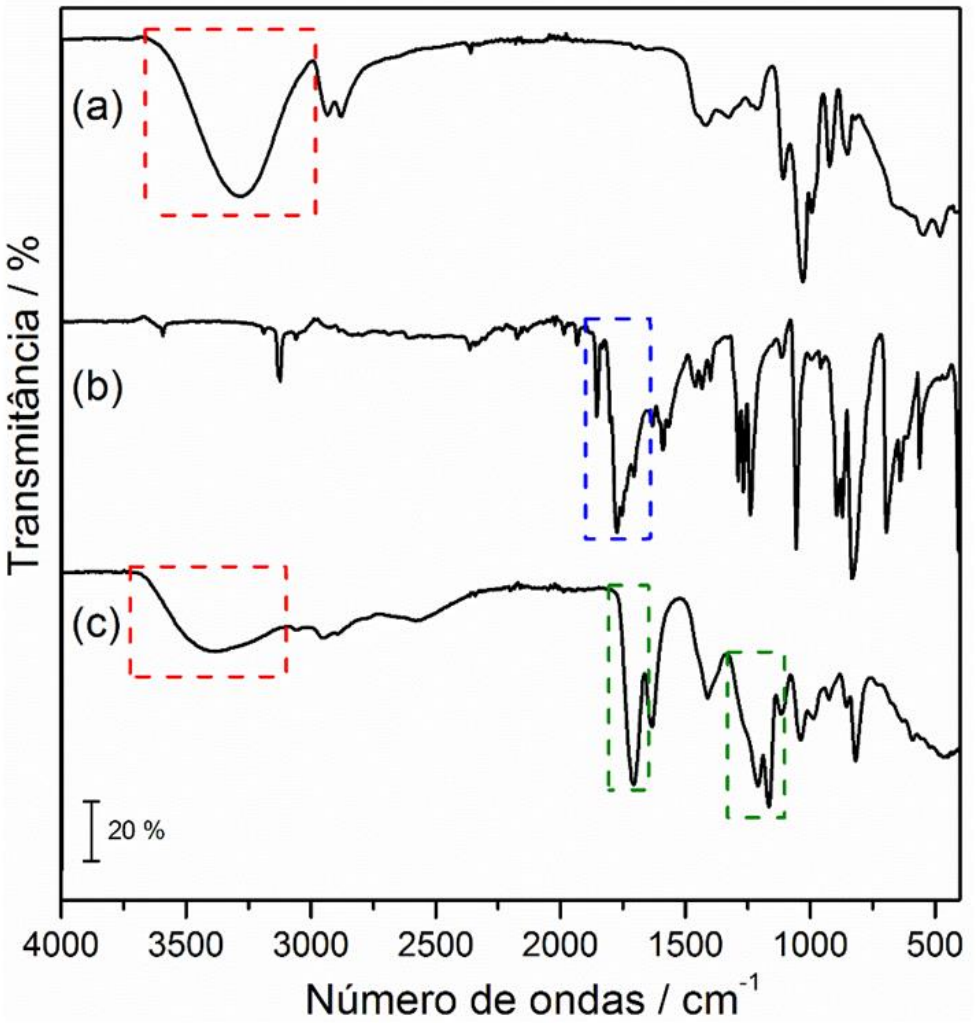

(a)
(b)
(c)
Transmitância / %
20 %
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Número de ondas / cm-1

Fig. 12

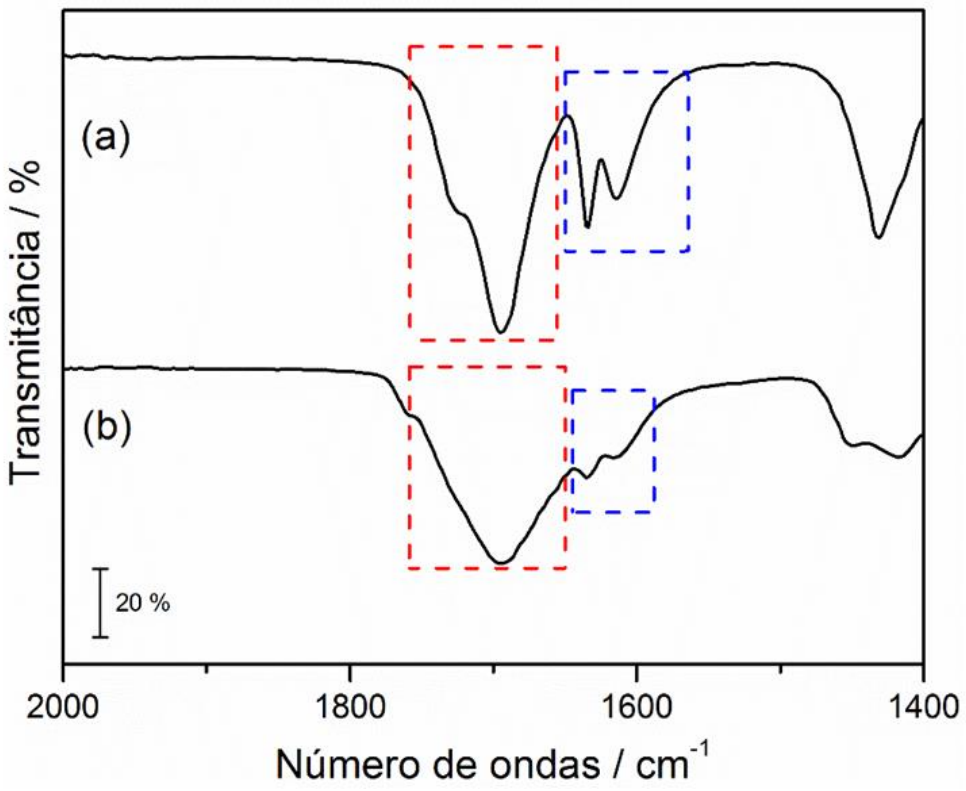


Fig. 13

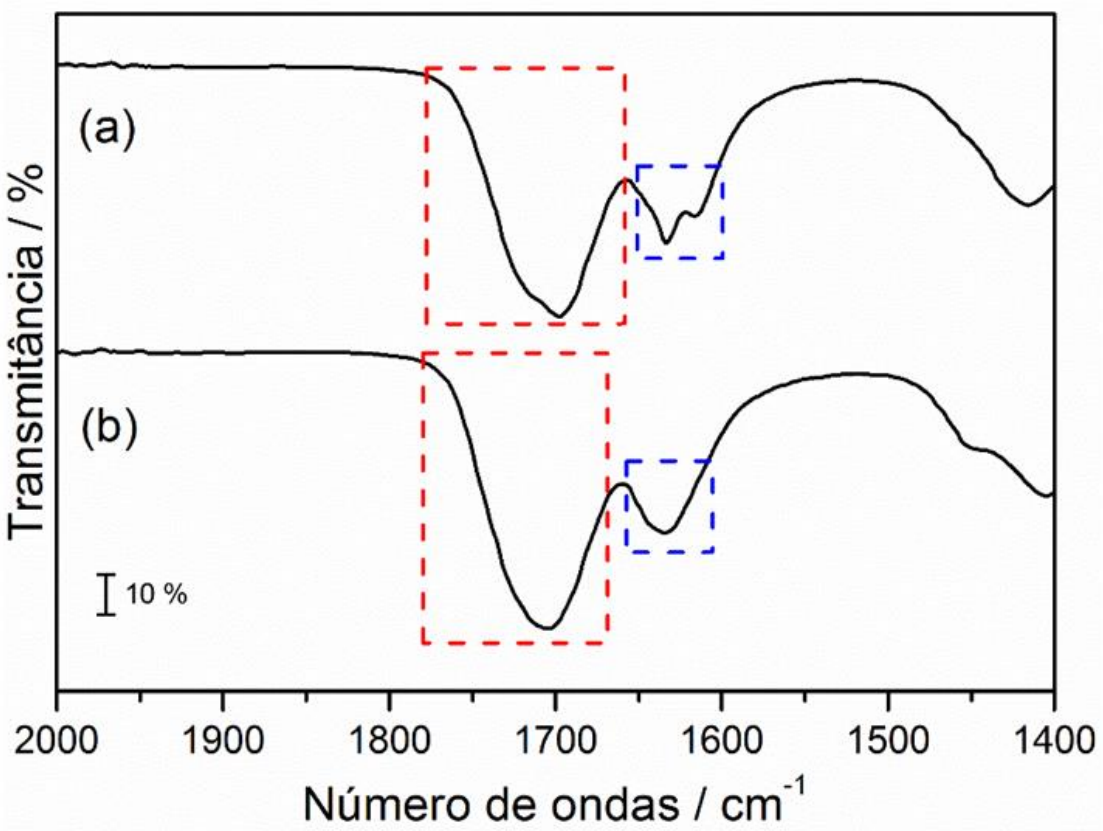

(a)
(b)
10 %
Transmitância / %
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
Número de ondas / cm-1

Fig. 14

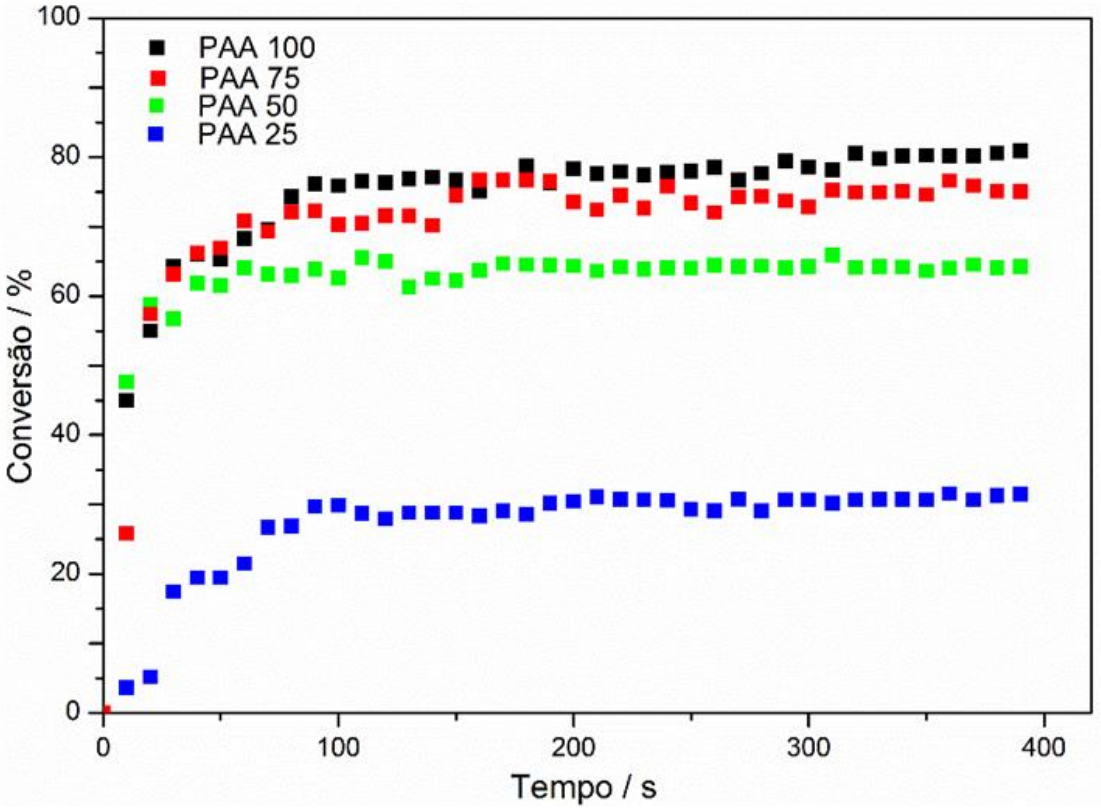

PAA 100
PAA 75
PAA 50
PAA 25
Conversão / %
Tempo / s
0
20
40
60
80
100
0
100
200
300
400

Fig. 15

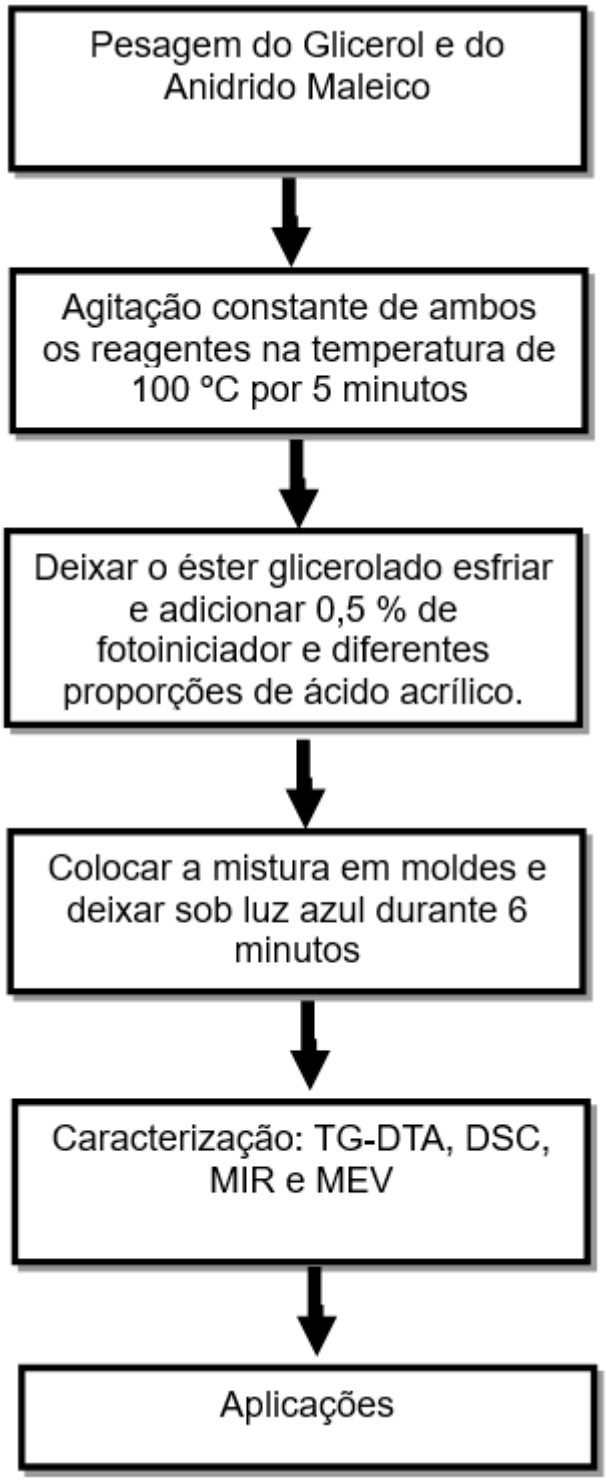

Pesagem do Glicerol e do Anidrido Maleico
Agitação constante de ambos os reagentes na temperatura de 100 °C por 5 minutos
Deixar o éster glicerolado esfriar e adicionar 0,5 % de fotoiniciador e diferentes proporções de ácido acrílico.
Colocar a mistura em moldes e deixar sob luz azul durante 6 minutos
Caracterização: TG-DTA, DSC, MIR e MEV
Aplicações

Fig. 16

RESUMO

SÍNTESE DE UM NOVO ADESIVO ACRÍLICO A PARTIR DE ÉSTER GLICEROLADO POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO

É descrita a patente de invenção pertencente ao campo dos polímeros sintéticos constituída pela produção de um polímero utilizando reagentes de baixo custo como glicerol proveniente da reação de biodiesel, bem como ácido acrílico e anidridos, como o anidrido maleico (composto quimicamente verde). A síntese possui duração inferior a 10 minutos e não utiliza qualquer solvente orgânico, além de possuir baixíssimo gasto energético, pois utilizam-se LEDs no processo reacional.