

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

(21) **PI0618889-3 A2**

(22) Data de Depósito: 22/11/2006
(43) Data da Publicação: 13/09/2011
(RPI 2123)



(51) *Int.Cl.:*
B32B 19/00
C08G 63/02

(54) **Título:** RESINAS DE POLIÉSTER PARA MOLDAGEM A INJEÇÃO COM ALTA EFICIÊNCIA

(30) **Prioridade Unionista:** 22/11/2005 US 60/738,867, 23/11/2005 US 60/739,498, 23/11/2005 US 60/739,645, 23/11/2005 US 60/739,796

(73) **Titular(es):** Wellman, Inc.

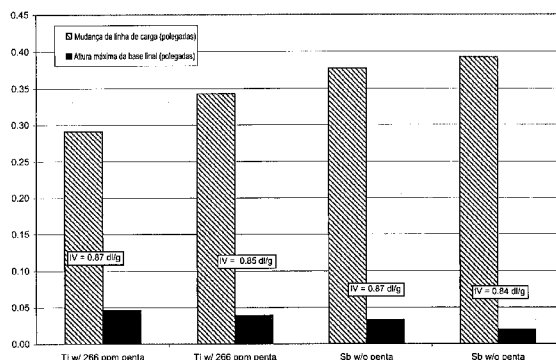
(72) **Inventor(es):** Billy Mack Humelsine, Carl Steven Nichols, David Eugene Thompson, Robert Joseph Schiavone, Sharon Sue Griffith, Tony Clifford Moore

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006061187 de 22/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/062384 de 31/05/2007

(57) **Resumo:** RESINAS DE POLIÉSTER PARA MOLDAGEM A INJEÇÃO COM ALTA EFICIÊNCIA. A presente invenção refere-se à resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio que são capazes de serem formadas em artigos (por exemplo, preformas de garrafa de bebida leve carbonatada e água) em tempos reduzidos do ciclo de moldagem por injeção. Em particular as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio da presente invenção podem ser formadas em preformas de garrafa de bebida leve carbonatada em tempos reduzidos do ciclo de moldagem por injeção para produzir garrafas de bebida leve carbonatada com alta limpidez que possuem resistência satisfatória à rachadura de tensão e deformação térmica.



Pl. 0618889-3
Pet. 020080099611
Data- 21/07/08

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "RESINAS DE POLIÉSTER PARA MOLDAGEM A INJEÇÃO COM ALTA EFICIÊNCIA".

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS PRIORITÁRIOS

Este pedido internacional pelo presente reivindica o benefício dos seguintes pedidos de patente provisórios comumente designados, cada um dos quais é por meio deste incorporado por referência em sua totalidade: Pedido de Patente Provisório U.S. no. de série 60/738.867, como Melt-Phase Polycondensation of Titanium-Catalyzed PET Resins, depositado em 22 d novembro de 2005; Pedido de Patente Provisório U.S. nº de série 60/739.796, como Polyester Resins for High-Strength Articles, depositado em 23 de Novembro de 2005; Pedido de Patente Provisório U.S. nº de série 60/739.498, como Polyester Resins for High-Efficiency Injection Molding, depositado em 23 de Novembro de 2005; e Pedido de Patente Provisório U.S. nº de série 60/739.645, como Polyalkylene Terephthalate Resins for High-Strength Articles, depositado em 23 de Novembro de 2005.

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS COMUMENTE DESIGNADOS

Este pedido incorpora inteiramente por referência às seguintes patentes e pedidos de patente, que descreve resinas poliméricas e processos poliméricos: Pedido de Patente U.S. nº de série 09/456.253, depositado em 07 de Dezembro de 1999, como um Method of Preparing Modified Polyester Bottle Resins, agora Patente U.S. No. 6.284.866; Pedido de Patente U.S. no. de série 09/851.240, depositado em 08 de Maio de 2001, como um Method of Preparing Modified Polyester Bottle Resins, agora Patente U.S. No. 6.335.422; Pedido de Patente U.S. no. de série 10/850.269, como Methods of Making Titanium-Catalyzed Polyester Resins, depositado em 20 de Maio de 2004, (e publicado em 24 de Novembro de 2005, como Publicação No. 2005/0261462 A1); Pedido de Patente U.S. no. de série 10/850.918, como Slow-Crystallizing Polyester Resins, agora Patente U.S. No. 7.129.317; Pedido de Patente U.S. no. de série 10/996.789, como Polyester Preforms Useful for Enhanced Heat-Set Bottles, depositado em 24 de Novembro de 2004, agora Patente U.S. No. 7.094.863; Pedido de Patente U.S. no. de série 11/046.481, como Methods of Making Imide- Modified Polyester

Resins, depositado em 28 de Janeiro de 2005, (e publicado em 04 de agosto de 2005, como Publicação No. 2005/0171326 A1); e Pedido de Patente U.S. no. de série 11/466.066, depositado em 21 de agosto de 2006, como Polyester Resins for High-Strength Articles.

5 Este pedido ainda incorpora totalmente por referência as seguintes patentes e pedidos de patente comumente designadas, que descrevem os métodos para a introdução de aditivos em polímeros: Série No. 08/650.291 como um Method of Post-Polymerization Stabilization of High Activity Catalysts in Continuous Polyethylene Terephthalate Production, de-
10 positado em 20 de maio de 1996, agora Patente U.S. nº 5.898.058; Série No. 09/738.150, como Methods of Post-Polymerization Injection in Continuous Polyethylene Terephthalate Production, depositado em 15 de Dezembro de 2000, agora Patente U.S. nº 6.599.596; Série No. 09/932,150, como Methods of Post-Polymerization Extruder Injection in Polyethylene Terephthalate Production, depositado em 17 de Agosto de 2001, agora Patente U.S. nº
15 6.569.991; Série No. 10/017.612, como Methods of Post-Polymerization Injection in Condensation Polymer Production, depositado em 14 de Dezembro de 2001, agora Patente U.S. nº 6.573.359; Série No. 10/017.400, como Methods of Post-Polymerization Extruder Injection in Condensation Polymer
20 Production, depositado em 14 de Dezembro de 2001, agora Patente U.S. nº 6.590.069; Série No. 10/628.077, como Methods for the Late Introduction of Additives into Polyethylene Terephthalate, depositado em 25 de Julho de 2003, agora Patente U.S. nº 6.803.082; e Série No. 10/962.167, como Methods for Introducing Additives into Polyethylene Terephthalate, depositado
25 em 08 de Outubro de 2004, (e publicado em 04 de Agosto de 2005, como Publicação No. 2005/0170175 A1).

 Este pedido ainda incorpora totalmente por referência as seguintes patentes e pedidos de patente comumente designadas, que descrevem as resinas poliméricas tendo propriedades de fricção reduzidas e métodos
30 associados: Série No. 09/738.619, como Polyester Bottle Resins Having Reduced Frictional Properties and Methods for Making the Same, depositado em 15 de Dezembro de 2000, agora Patente U.S. nº 6.500.890; Série No.

10/177.932 como Methods for Making Polyester Bottle Resins Having Reduced Frictional Properties, depositado em 21 de Junho de 2002, agora Patente U.S. nº 6.710.158; e Série No. 10/176.737 como Polymer Resins Having Reduced Frictional Properties, depositado em 21 de Junho de 2002, agora
5 Patente U.S. nº 6.727.306.

Finalmente, este pedido ainda incorpora inteiramente por referência os seguintes pedidos de patente internacionais comumente designados, que descrevem as resinas poliméricas e processos poliméricos: Pedido de Patente Internacional No. PCT/US04/16375 como Slow- Crystallizing Polyester Resins, depositado em 21 de Maio de 2004 (e publicado em 02 de
10 Dezembro de 2004, como WO 2004/104080); Pedido de Patente Internacional No. PCT/US04/39726 como Methods of Making Titanium-Catalyzed Polyethylene Terephthalate Resins, depositado em 24 de Novembro de 2004 (e publicado em 03 de Novembro de 2005, como WO 2005/103110); Pedido de
15 Patente Internacional No. PCT/US05/03149 como Imide-Modified Polyester Resins and Methods of Making the Same, depositado em 28 de Janeiro de 2005, (e publicado em 11 de Agosto de 2005, como Publicação No. WO 2005/073272); Pedido de Patente Internacional No. PCT/US06/02385 como Improved Polyamide-Polyester Polymer Blends and Methods of Making the
20 Same, depositado em 23 de Janeiro de 2006, (e publicado em 27 de Julho de 2006), como Publicação No. WO 2006/079044; e Pedido de Patente Internacional No. PCT/US06/_____, como Alumina-Enhanced Polyester Resins and Methods for Making the Same, depositado em 14 de Novembro de 2006.

25 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Por causa de sua força, resistência térmica e resistência química, os recipientes, películas, lâminas e fibras de poliéster são um componente integral em numerosos produtos de consumo em todo o mundo. Neste respeito, a maior parte do poliéster comercial usado para recipientes, películas
30 e fibras de poliéster é o poliéster de tereftalato de polietileno.

As resinas de poliéster, especialmente o tereftalato de polietileno e seus copoliésteres, são também amplamente usados para produzir emba-

lagem rígida, tais como recipientes de refrigerante de dois litros. As embalagens de poliéster produzidas por moldagem de sopro por estiramento possuem força destacada e resistência à fragmentação, e possuem excelente barreira de gás e propriedades organolépticas igualmente. Conseqüentemente, tais plásticos de peso leve substituem virtualmente o vidro em numerosas embalagens de produtos de consumo (por exemplo, refrigerantes carbonatados, sucos de fruta e manteiga de amendoim).

Nos processos convencionais para a produção de resinas poliéster, a resina de tereftalato de polietileno é polimerizada na fase de fusão com uma viscosidade intrínseca de cerca de 6 decilitros por grama (dL/g), e então é ainda polimerizada na fase sólida para se obter uma viscosidade intrínseca que melhor promove a formação da garrafa. Depois disso, o tereftalato de polietileno pode ser formado em artigos, tais como por moldagem por injeção em pré-formas, que por sua vez podem ser moldadas por estiramento-sopro em garrafas.

Infelizmente, em taxas de produção normais, a maioria das resinas de poliéster não pode ser eficazmente formada em pré-formas e garrafas que sejam adequadas para aplicações de enchimento a quente. As garrafas de poliéster de limpidez mais elevada não possuem a estabilidade dimensional necessária para serem enchidas quentes com produto em temperaturas entre cerca de 82°C (180°F) e 96°C (205°F), especialmente entre cerca de 91°C (195°F) e 96°C (205°F). Em particular, em tais garrafas de poliéster convencionais de temperatura elevada apresentam contração e obscurecimento inaceitáveis. Além disso, as garrafas de poliéster que acondicionam bebidas carbonadas têm sido conhecidas de sofrer quebra por estresse, que leva à avaria catastrófica, ou apresentam instabilidade térmica (por exemplo, arrastamento térmico), que pode resultar em deformações de acondicionamento tais como (por exemplo, queda de revestimento cheio, balanço de base e distorção de rótulo).

Portanto, existe uma necessidade com relação às resinas de tereftalato de polietileno que sejam adequadas com relação à limpidez elevada, garrafas de enchimento a quente e/ou limpidez elevada, refrigerante

carbonado (CSD) e garrafas de água. Em particular, existe uma necessidade para resinas de tereftalato de polietileno que podem ser formadas em pré-formas de garrafa de CSD em tempos de ciclo de moldagem por injeção reduzidos para produzir garrafas com limpidez elevada que possua resistência satisfatória, se na excelente, à quebra por estresse e arrastamento térmico.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Conseqüentemente, é um objetivo da presente invenção fornecer uma resina de poliéster que seja capaz de ser eficientemente formada em artigos de limpidez elevada com baixa turvação.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer uma resina de tereftalato de polietileno que possa ser eficientemente formada em pré-formas e garrafas de poliéster de limpidez elevada.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer uma resina de tereftalato de polietileno que pode ser eficientemente formada em garrafas de poliéster com alta limpidez de resistência elevada adequadas para refrigerantes carbonados.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer uma resina de tereftalato de polietileno que pode ser formada sobre uma ampla abertura de processo de moldagem por estiramento-sopro em garrafas de poliéster de alta limpidez de resistência elevada.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer garrafas de poliéster de limpidez elevada que possuem propriedades de resistência superiores com respeito à quebra por estresse e estabilidade térmica.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer pré-formas de limpidez elevada que possuem perfis de reaquecimento melhorados e que podem ser eficientemente formadas em garrafas de poliéster enchidas quente.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer garrafas de poliéster de limpidez elevada que retêm estabilidade dimensional adequada após serem enchidas com produto em temperaturas entre cerca de 90,5°C (195°F) e 96°C (205°F).

É um outro objetivo da presente invenção fornecer métodos para

eficientemente formar resinas, pré-formas e garrafas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer métodos para eficientemente formar resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio através da policondensação de fase em fusão.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer métodos para eficientemente formar pré-formas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio em tempos de ciclo de moldagem por injeção reduzidos.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer uma resina de tereftalato de polietileno que pode ser usada para produzir fibras, fios e tecidos.

Os precedentes, assim como outros objetivos e vantagens da invenção e a maneira em que os mesmos são executados, são ainda especificados dentro da seguinte descrição detalhada e seus desenhos que acompanham.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As Figuras 1-2 ilustram as análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura executadas em uma resina de tereftalato de polietileno catalisada por titânio tendo uma viscosidade intrínseca de 78 dL/g e sendo modificada com 1,6 por cento em mol de dietileno glicol e 1,5 por cento em mol de ácido isoftálico.

As Figuras 3-4 ilustram as análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura executadas em uma resina de tereftalato de polietileno catalisada por antimônio tendo uma viscosidade intrínseca de 0,78 dL/g e sendo modificada com 1,6 por cento em mol de dietileno glicol e 1,5 por cento em mol de ácido isoftálico.

As Figuras 5-6 ilustram as análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura executadas em uma resina de tereftalato de polietileno catalisada por titânio tendo uma viscosidade intrínseca de 0,78 dL/g e sendo modificada com 1,6 por cento em mol de dietileno glicol e 2,4 por cento em mol de ácido isoftálico.

As Figuras 7-8 ilustram as análises térmicas de calorimetria dife-

rencial de varredura executadas em uma resina de tereftalato de polietileno catalisada por antimônio tendo uma viscosidade intrínseca de 78 dL/g e sendo modificada com 1,6 por cento em mol de dietileno glicol e 2,4 por cento em mol de ácido isoftálico.

5 A Figura 9 ilustra a concentração de acetaldeído nas pré-formas formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio e catalisado por antimônio.

10 A Figura 10 ilustra as pressões de carga máxima durante os processos de moldagem por injeção usando resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio e catalisado por antimônio.

 A Figura 11 ilustra a turvação percentual versus espessura da pré-forma como medido em uma forma da etapa para resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio e catalisado por antimônio.

15 A Figura 12 ilustra a turvação percentual versus a espessura da pré-forma como medido em uma forma da etapa formada de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio que incluem pentaeritritol de acordo com a presente invenção e resinas de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio que excluem o agente de ramificação.

20 As Figuras 13-14 ilustram a absorvência (cm^{-1}) de um tereftalato de polietileno representativo não intensificada por aditivos de regime de aquecimento.

25 A Figura 15 ilustra a perda teórica da viscosidade intrínseca de tereftalato de polietileno tendo uma viscosidade intrínseca de 0,63 dL/g como uma função da concentração do veículo reativo em vários pesos moleculares.

 A Figura 16 ilustra a perda teórica da viscosidade intrínseca de tereftalato de polietileno tendo uma viscosidade intrínseca de 0,45 dL/g como um função da concentração do veículo reativo em vários pesos moleculares.

30 A Figura 17 compara a quebra por estresse cáustico (intervalos de confiança de 95 por cento) para garrafas de refrigerante carbonado 20 oz formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio e cata-

lisado por antimônio (ambas com e sem agente de ramificação de pentaeritritol) como determinado de acordo com a metodologia de teste acelerado da International Society of Beverage Technologists (ISBT).

5 A Figura 18 compara a quebra por estresse cáustico (intervalos de confiança de 95 por cento) para garrafas de refrigerante carbonado 20 oz formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio e catalisado por antimônio (ambas com e sem agente de ramificação de pentaeritritol) após a exposição prolongada nas condições menos severas do que aquelas da metodologia de teste acelerado da ISBT.

10 A Figura 19 compara a quebra por estresse cáustico (intervalos de confiança de 95 por cento) para garrafas de refrigerante carbonado de dois litros formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio que incluem pentaeritritol e resinas de tereftalato de polietileno catalisada por antimônio que excluem o agente de ramificação como determinado
15 de acordo com a metodologia de teste acelerado de ISBT.

A Figura 20 compara a quebra por estresse cáustico para garrafas de refrigerante carbonado de 20-oz. formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio que incluem pentaeritritol e resinas de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio que excluem o agente de
20 ramificação após exposição prolongada às condições menos severas do que aquelas da metodologia de teste acelerado de ISBT.

A Figura 21 compara a expansão de pressão elevada percentual (intervalos de confiança de 95 por cento) para garrafas de refrigerante carbonado de 20-oz. formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado
25 por titânio e catalisado por antimônio (ambas com e sem agente de ramificação de pentaeritritol).

A Figura 22 compara a estabilidade térmica (isto é, mudança de peso percentual) para garrafas de refrigerante carbonado de 20-oz. formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio e catalisado
30 por antimônio (ambas com e sem agente de ramificação de pentaeritritol).

A Figura 23 compara a estabilidade térmica (isto é, mudança de diâmetro do gargalo percentual) para garrafas de refrigerante carbonado de

20-oz. formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio e catalisado por antimônio (ambas com e sem agente de ramificação de pentaeritritol).

5 A Figura 24 compara a estabilidade térmica (isto é, mudança de diâmetro da altura e gargalo percentual) para garrafas de refrigerante carbonado de 20-oz. formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio que incluem pentaeritritol e resinas de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio que excluem o agente de ramificação.

10 A Figura 25 compara a estabilidade térmica (isto é, mudança da linha de carga e altura máxima de base final) para garrafas de refrigerante carbonado de 20-oz. formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio que incluem pentaeritritol e resinas de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio que excluem o agente de ramificação.

15 A Figura 26 representa os resultados de sopro livre para pré-formas formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio e catalisado por antimônio (ambas com e sem agente de ramificação de pentaeritritol).

DESCRIÇÃO DETALHADA

20 A invenção é uma resina de tereftalato de polietileno de cristalização lenta. Como aqui descrito, as resinas de tereftalato de polietileno da presente invenção possuem uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento significativamente mais elevada (T_{CH}) em comparação com aquelas das resinas de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio convencional. Esta temperatura exotérmica de cristalização em aquecimento retarda o início da cristalização. Conseqüentemente, as resinas
25 de tereftalato de polietileno da presente invenção são especialmente úteis para a produção de garrafas de enchimento a quente tendo limpidez excepcional e propriedades de contração.

30 Em um aspecto, a invenção é uma resina de tereftalato de polietileno que possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) de mais do que 140 °C, uma absorvência (A) de pelo menos cerca de menos 0,18 cm^{-1} em um comprimento de onda de 1100 nm

ou 1280 nm, e um valor L^* de mais do que cerca de 70 como classificada no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE.

Em um outro aspecto, a invenção é uma resina de tereftalato de polietileno que inclui pelo menos 2 partes por milhão (ppm) – e tipicamente menos do que 50 ppm - de titânio elementar e menos do que cerca de 6 por cento em mol de substituição de comonômero. Esta resina de tereftalato de polietileno catalisada por titânio é especialmente útil em recipientes, lâminas, películas e embalagens, mais pode ser usada para fibras, fios e tecidos igualmente.

Em mais outro aspecto, a invenção é uma resina de tereftalato de polietileno catalizado por titânio que pode ser formada em artigos de poliéster (por exemplo, pré-formas de garrafa) em tempos de ciclo de moldagem por injeção reduzidos. Esta resina de tereftalato de polietileno tipicamente inclui pelo menos cerca de 94 por cento molar de componente de tereftalato (isto é, principalmente ácido tereftálico ou seu éster dialquílico, tereftalato de dimetila), e um componente de diol que inclui pelo menos cerca de 94 por cento molar de etileno glicol. Neste aspecto, portanto, a resina de tereftalato de polietileno catalisado por titânio pode incluir quase 12 por cento molar de substituição de comonômero (por exemplo, entre cerca de 7 e 10 por cento molar). Em alguns exemplos, no entanto, o componente de tereftalato pode incluir a substituição de comonômero adicional tal que o componente de tereftalato inclua pelo menos cerca de 90 por cento molar de ácido tereftálico ou tereftalato de dimetila (por exemplo, 92 por cento ou mais de substituição de comonômero de diácido ou éster dialquílico). Em outros exemplos, o componente de diol pode incluir a substituição de comonômero adicional tal que o componente de diol inclua pelo menos cerca de 90 por cento molar de etileno glicol (por exemplo, 92 por cento ou mais de substituição de comonômero diol).

Em mais um outro aspecto, a invenção é uma pré-forma de tereftalato de polietileno que é útil para garrafas térmicas intensificadas. A pré-forma de tereftalato de polietileno possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) de mais do que 140 °C, uma

absorvência (A) de pelo menos cerca de menos $0,18 \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou 1280 nm, e um valor L^* de mais do que cerca de 70 como classificada no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE.

Em mais outro aspecto, a invenção é uma pré-forma de poliéster
5 que pode ser formada em uma garrafa com limpidez elevada que possui excelentes propriedades de contração baixa. A pré-forma tipicamente inclui menos do que cerca de seis (6) por cento molar de substituição de comonômero e possui uma viscosidade intrínseca de menos do que cerca de 0,86 dL/g. Em um aspecto relacionado, a invenção é uma garrafa de carga quente de limpidez elevada da pré-forma.
10

Em mais um outro aspecto, a invenção é uma pré-forma de poliéster que pode ser formada em uma garrafa de limpidez elevada tendo excelentes propriedades de expansão térmica. A pré-forma tipicamente inclui menos do que cerca de seis (6) por cento molar de substituição de comonômero e possui uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,78 e 0,86 dL/g.
15 Em um aspecto relacionado, a invenção é uma garrafa de refrigerante carbonado de limpidez elevada e alta resistência formada da pré-forma. A garrafa de refrigerante carbonado é capaz de suportar pressões internas de cerca de 515,0104 kPa (60 psig).

20 Em mais um outro aspecto, a invenção é um sistema de catalisador com base em titânio que facilita a polimerização em fase de fusão destas resinas de tereftalato de polietileno.

Em mais um outro aspecto, a invenção é um sistema de catalisador de metais do Grupo I e Grupo II que facilita a polimerização em estado
25 sólido (SSP) de resinas de tereftalato de polietileno. O sistema de catalisador de SSP pode incluir metais alcalino-terrosos (isto é, metais do Grupo I), metais alcalino-terrosos (isto é, metais do Grupo II), ou ambos.

Em mais um outro aspecto, a invenção abrange os métodos para a produção de tais resinas de poliéster, pré-formas e garrafas, assim como outros artigos (por exemplo, películas e lâminas de 1 milímetro). A este
30 respeito, o método geralmente inclui a reação de um componente de tereftalato e um componente de diol (isto é, componente de tereftalato e um com-

ponente de diol) na presença de um catalisador de titânio para formar os precursores de tereftalato de polietileno, que são depois polimerizados através da policondensação de fase em fusão para formar polímeros de tereftalato de polietileno de peso molecular desejado. Durante a policondensação, que é geralmente intensificada por catalisadores, o etileno glicol é continuamente removido para criar cinéticos de reação favoráveis.

Aqueles versado na técnica observarão que a maioria dos polímeros de tereftalato de polietileno comerciais é, de fato, poliésteres de tereftalato de polietileno modificados (isto é, a reação do componente de tereftalato e o componente de diol tipicamente produz pré-polímeros de tereftalato de polietileno tendo pelo menos alguma substituição de comonômero). Realmente, as "resinas de tereftalato de polietileno" aqui descritas são tipicamente poliésteres de tereftalato de polietileno modificados. A este respeito, os modificadores no componente de tereftalato e o componente de diol (isto é, o componente de tereftalato e o componente de diol) são tipicamente de modo aleatório substituídos na composição de poliéster resultante.

As resinas de tereftalato de polietileno de acordo com a presente invenção geralmente incluirão menos do que cerca de 12 por cento molar de substituição de comonômero (por exemplo, entre cerca de 1 e 10 por cento molar de modificadores). As resinas de tereftalato de polietileno mais tipicamente incluem menos do que 8 por cento molar de substituição de comonômero e mais do que 2 por cento molar de substituição de comonômero (por exemplo, entre cerca de 3 e 6 por cento molar de modificadores; entre cerca de 5 e 8 por cento molar de modificadores).

Como observado, para muitas aplicações a resina de tereftalato de polietileno catalisado por titânio possui baixa substituição de comonômero. Para tais aplicações, o tereftalato de polietileno geralmente inclui menos do que cerca de 6 por cento molar de substituição de comonômero. O tereftalato de polietileno tipicamente inclui menos do que 5 por cento molar de substituição de comonômero ou mais do que 2 por cento molar de substituição de comonômero, ou ambos (isto é, entre cerca de 2 e 5 por cento molar).

Embora a substituição de comonômero mais elevada rompe a cristalização, desse modo melhorando a clareza, o ambiente térmico é intensificado na substituição de comonômero mais baixa. Assim, para as resinas usadas na produção de garrafas de carga quente, o tereftalato de polietileno tipicamente inclui entre cerca de 3 e 4 por cento molar de substituição de comonômero. Por exemplo, em uma tal modalidade o tereftalato de polietileno modificado é composto de cerca de uma relação molar de 1:1 de (1) um componente de diácido de 2,4 por cento em mol de ácido isoftálico com o resíduo de ácido tereftálico, e (2) um componente de diol de 1,6 por cento em mol de dietileno glicol e o resíduo de etileno glicol.

Além disso, e como aqui debatido, a produção de operações de moldagem por injeção (por exemplo, produção de pré-formas de garrafa) pode ser aumentada usando resinas que possuem pontos de fusões mais baixos. Tais resinas de tereftalato de polietileno para a moldagem por injeção de alta eficiência podem ser obtidas dentro do escopo da presente invenção mediante a manutenção da substituição de comonômero de menos do que cerca de 10 por cento molar de substituição de comonômero (por exemplo, cerca de 8 por cento molar), tipicamente em cerca de 6 por cento molar (por exemplo, entre 5 e 7 por cento molar). Para fornecer uma resina de tereftalato de polietileno para moldagem de injeção de alta eficiência, o dietileno glicol é um modificador de diol exemplar e ácido isoftálico e seu éster dialquílico, isoftalato de dimetila, são modificadores de diácido e diéster exemplares, respectivamente.

Além disso, para alcançar este aspecto da presente invenção a concentração de dietileno glicol (ou outro modificador de diol) pode ser maior do que a concentração dos modificadores de comonômero de diácido ou diéster em uma relação molar de pelo menos 3:2, tipicamente pelo menos 2:1, e em alguns exemplos pelo menos 3:1. Alternativamente, a concentração dos modificadores de comonômero de diácido ou diéster (por exemplo, ácido isoftálico ou isoftalato de dimetila) pode ser maior do que a concentração dos modificadores de comonômero de diol (por exemplo, dietileno glicol) em uma relação molar de pelo menos 3:2, tipicamente pelo menos 2:1, e em

alguns exemplos pelo menos 3:1 (por exemplo, entre cerca de 1,6 e 2,4 por cento molar de dietileno glicol e entre cerca de 2,4 e 4,8 por cento molar de ácido isoftálico).

5 Como aqui usado, o termo "componente de diol" se refere principalmente ao etileno glicol, embora outros dióis (por exemplo, dietileno glicol) podem ser usados igualmente.

O termo "componente de tereftalato" amplamente se refere aos diácidos e diésteres que podem ser usados para preparar tereftalato de polietileno. Em particular, o componente de tereftalato na maior parte inclui ou
10 ácido tereftálico ou tereftalato de dimetila, mas pode incluir comonômeros de diácido e diéster também. Em outras palavras, o "componente de tereftalato" é ou um "componente de diácido" ou um "componente de diéster".

O termo "componente de diácido" se refere um pouco mais especificamente aos diácidos (por exemplo, ácido tereftálico) que pode ser u-
15 sado para preparar o tereftalato de polietileno através da esterificação direta, O termo "componente de diácido" no entanto, é planejado para incluir quantidades relativamente menores de comonômero de diéster (por exemplo, principalmente ácido tereftálico e um ou mais modificadores de diácido, mas opcionalmente com alguns modificadores de diéster, igualmente).

20 Similarmente, o termo "componente de diéster" se refere um pouco mais especificamente aos diésteres (por exemplo, tereftalato de dimetila) que podem ser usados para preparar tereftalato de polietileno através de troca de éster. O termo "componente de diéster", no entanto, é planejado para incluir quantidades relativamente menores de comonômeros de diácido
25 (por exemplo, principalmente tereftalato de dimetila e um ou mais modificadores de diéster, mas opcionalmente com alguns modificadores de diácido, igualmente).

Além do mais, como aqui usado, o termo "comonômero" é planejado para incluir modificadores monoméricos e oligoméricos (por exemplo,
30 polietileno glicol).

O componente de diol pode incluir outros dióis além do etileno glicol (por exemplo, dietileno glicol, polietileno glicóis, 1,3-propanodiol, 1,4-

butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, propileno glicol, 1,4-ciclohexano dimetanol (CHDM), neopentil glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, adamantano-1,3-diol, 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaespino[5,5]undecano, e isosorbeto), ou o componente de tereftalato, além do ácido tereftálico ou seu éster dialquílico (isto é, tereftalato de dimetila), pode incluir modificadores tais como ácido isoftálico ou seu éster dialquílico (isto é, isoftalato de dimetila), ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico ou seu éster dialquílico (isto é, dicarboxilato de dimetil 2,6 naftaleno), ácido adípico ou seu éster dialquílico (isto é, adipato de dimetila), ácido succínico, seu éster dialquílico (isto é, succinato de dimetila), ou seu anidrido (isto é, anidrido succínico), ou um ou mais derivados funcionais de ácido tereftálico. O componente de tereftalato pode também incluir ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido bifenil dicarboxílico, ácido cicloexano dicarboxílico, ácido antraceno dicarboxílico, ácido adamantano 1,3-dicarboxílico, ácido glutárico, ácido sebácico ou ácido azeláico.

Para resinas de garrafa de tereftalato de polietileno de acordo com a presente invenção, o ácido isoftálico e dietileno glicol são os modificadores preferidos. Aqueles versados na técnica observarão que como um modificador, o ciclohexano dimetanol eficientemente suprime a capacidade de cristalização polimérica, mas possui propriedades fracas a permeabilidade de oxigênio.

Para resinas de fibra de tereftalato de polietileno de acordo com a presente invenção, nenhuma substituição de comonômero é necessária, mas onde empregada, tipicamente inclui dietileno glicol ou polietileno glicol.

Será compreendido que o comonômero de diácido deve ser empregado quando o componente de tereftalato for na maior parte ácido tereftálico (isto é, um componente de diácido), e o comonômero de diéster deve ser empregado quando o componente de tereftalato for na maior parte tereftalato de dimetila (isto é, um componente de diéster).

Será ainda compreendido por aqueles versados na técnica que para se obter as composições de poliéster da presente invenção um excesso molar do componente de diol é reagido com o componente de tereftalato

(isto é, o componente de diol está presente em excesso de proporções estequiométricas).

Na reação de um componente de diácido e um componente de diol através de uma reação de esterificação direta, a relação molar do componente de diácido e o componente de diol está tipicamente entre cerca de 1,0:1,0 e 1,0:1,6. Alternativamente, na reação de um componente de diéster e um componente de diol através de uma reação de intercâmbio de éster, a relação molar do componente de diéster e o componente de diol é tipicamente maior do que cerca de 1,0:2,0.

O componente de diol geralmente forma a maioria das extremidades terminais das cadeias poliméricas e de fato está presente na composição de poliéster resultante em frações significativamente maiores. Isto é o que é significado pelas frases "cerca de uma relação molar de 1:1 de um componente de tereftalato e um componente de diol", "cerca de uma relação de 1:1 de um componente de diácido e um componente de diol", e "cerca de uma relação molar de 1:1 do componente de diéster e do componente de diol", cada uma das quais pode ser usada para descrever as composições de poliéster da presente invenção.

A resina de tereftalato de polietileno catalisada por titânio é tipicamente composta de cerca de uma relação molar de 1:1 de um componente de diácido e um componente de diol. Para a resina de tereftalato de polietileno catalisado por titânio para uso em garrafas de carga quente com limpeza elevada e garrafas de refrigerante carbonado de alta resistência, o componente de diácido tipicamente inclui pelo menos cerca de 94 por cento molar de ácido tereftálico (por exemplo, ácido tereftálico e ácido isoftálico) e o componente de diol inclui pelo menos cerca de 94 por cento molar de etileno glicol (por exemplo, etileno glicol e dietileno glicol).

Com relação a resina de tereftalato de polietileno catalisada por titânio para moldagem de injeção com eficiência elevada, o componente de diol geralmente inclui pelo menos cerca de 90 por cento molar de etileno glicol (por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol e 1,4-cicloexano dimetanol) e/ou o componente de diácido inclui pelo menos cerca de 90 por cento molar

de ácido tereftálico (por exemplo, ácido isoftálico e pelo menos cerca de 92 por cento molar de ácido tereftálico). Mais tipicamente, o componente de diácido inclui pelo menos cerca de 94 por cento molar de ácido tereftálico (por exemplo, ácido tereftálico e ácido isoftálico) e o componente de diol inclui pelo menos cerca de 92 por cento molar de etileno glicol (por exemplo, dietileno glicol e pelo menos cerca de 94 por cento molar de etileno glicol). Aqueles versado na técnica compreenderão que as faixas correspondentes se aplicam às resinas de tereftalato de polietileno compostas de diéster (isto é, principalmente tereftalato de dimetila) e componentes de diol.

10 Em uma modalidade exemplar, o tereftalato de polietileno inclui cerca de uma relação molar de 1:1 de (1) um componente de diácido de principalmente ácido tereftálico e (2) um componente de diol entre cerca de 1 e 2 por cento molar de dietileno glicol, entre cerca de 1 e 3 por cento molar de 1,4-cicloexanona dimetanol, e o resíduo de etileno glicol (por exemplo, 15 cerca de 3 a 4 substituição de comonômero de diol). Em uma modalidade exemplar alternativa, o tereftalato de polietileno inclui cerca de uma relação molar de 1:1 de (1) um componente de diéster de principalmente tereftalato de dimetila e (2) um componente de diol entre cerca de 1 e 2 por cento molar de dietileno glicol, entre cerca de 1 e 3 por cento molar de 1,4-cicloexanona 20 dimetanol, e o resíduo de etileno glicol.

 A resina de tereftalato de polietileno catalisada por titânio de acordo com a presente invenção geralmente possui uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,70 dL/g ou menos do que cerca de 0,90 dL/g, ou ambos (isto é, entre cerca de 0,70 dL/g e 0,90 dL/g). Aqueles versado na 25 técnica observarão, no entanto, que durante as operações de moldagem por injeção as resinas de poliéster tendem a perder a viscosidade intrínseca (por exemplo, uma perda de viscosidade intrínseca de cerca de 0,02 a 0,06 dL/g a partir das aparas até a pré-forma).

 Alternativamente, o tereftalato de polietileno pode ter uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,78 dL/g (por exemplo, 0,81 30 dL/g) ou menos do que cerca de 0,86 dL/g (por exemplo, 0,84 dL/g), ou ambos (isto é, entre cerca de 0,78 dL/g e 0,86 dL/g).

Para as resinas de poliéster que são capazes de formar pré-formas e garrafas de carga quente de limpidez elevada de acordo com a presente invenção, o tereftalato de polietileno geralmente possui uma viscosidade intrínseca de menos do que cerca de 0,86 dL/g, tal como entre cerca de 0,72 dL/g e 0,84 dL/g. Por exemplo, o tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,68 dL/g ou menos do que cerca de 0,80 dL/g, ou ambas (isto é, entre cerca de 0,68 dL/g e 0,80 dL/g). Tipicamente, o tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,75 dL/g igualmente (isto é, entre cerca de 0,75 dL/g e 0,78 dL/g ou, mais provável, entre cerca de 0,78 dL/g e 0,82 dL/g). Para as pré-formas usadas para produzir garrafas de carga quente, o desempenho da fixação térmica diminui em níveis de viscosidade intrínseca mais elevados e as propriedades mecânicas (por exemplo, fragmentação por fadiga, impacto por queda e arrastamento) diminuem em níveis de viscosidade intrínseca mais baixos (por exemplo, menos do que 0,6 dL/g).

Para as resinas de poliéster que são capazes de formar pré-formas e garrafas de refrigerante carbonatado de limpidez elevada de alta resistência de acordo com a presente invenção, o tereftalato de polietileno tipicamente possui uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,72 dL/g ou menos do que cerca de 0,88 dL/g, ou ambos (isto é, entre cerca de 0,72 dL/g e 0,84 dL/g). O tereftalato de polietileno tipicamente possui uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,78 dL/g, e mais tipicamente, uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,80 dL/g e 0,84 dL/g.

Como observado, as propriedades mecânicas (por exemplo, fragmentação por fadiga, impacto por queda e arrastamento) diminuem em níveis de viscosidade intrínseca mais baixos (por exemplo, menos do que 0,6 dL/g). Conseqüentemente, as resinas de garrafa de acordo com a presente invenção tipicamente possuem uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,60 dL/g ou mais. A este respeito, para garrafas de água e outras aplicações que não exigem resistência elevada (por exemplo, algumas lâminas e películas) o tereftalato de polietileno tipicamente pode ter uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,60 dL/g (por exemplo, entre cerca de

0,60 dL/g e 0,65 dL/g), tipicamente mais do que cerca de 9,72 dL/g ou menos do que cerca de 0,78 dL/g (por exemplo, 0,74 a 0,76 dL/g), ou ambos (isto é, entre cerca de 0,72 dL/g e 0,78 dL/g). Para algumas aplicações de garrafa pode ser possível empregar as resinas tendo viscosidades intrínsecas mais baixas (por exemplo, entre cerca de 0,50 dL/g e 0,60 dL/g), embora em propriedades físicas e térmicas de garrafas reduzidas.

Para fibras de poliéster (e algumas películas e garrafas) de acordo com a presente invenção, o tereftalato de polietileno tipicamente possui uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,50 dL/g e 0,70 dL/g e tipicamente uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,60 dL/g e 0,65 dL/g (por exemplo, 0,62 dL/g). As resinas de fibra de tereftalato de polietileno são tipicamente polimerizadas somente na fase de fusão (isto é, as resinas de fibra geralmente não passam pela polimerização em estado sólido). Mais de uma forma geral, nas resinas de extensão de acordo com a presente invenção são polimerizadas apenas na fase de fusão (isto é, nenhuma polimerização em estado sólido), tais resinas podem possuir um fundo de viscosidade intrínseca de cerca de 0,50 dL/g.

Como aqui usado, o termo "viscosidade intrínseca" é a relação da viscosidade específica de uma solução polimérica de concentração conhecida para a concentração do soluto, extrapolado para concentração zero. A viscosidade intrínseca, que é amplamente reconhecida como as medições padrão das características do polímero, é diretamente proporcional ao peso molecular médio do polímero. Vide, por exemplo, Dictionary of Fiber and Textile Technology, Hoechst Celanese Corporation (1990); Tortora & Merkel, Fairchild's Dictionary of Textiles (7^a Edição 1996).

A viscosidade intrínseca pode ser medida e determinada sem experimentação indevida por aqueles versados nesta técnica. Para os valores de viscosidade intrínseca aqui descritas, a viscosidade intrínseca é determinada por dissolver o copoliéster em ortoclorofenol (OCP), medindo a viscosidade relativa da solução usando um Schott Autoviscosimeter (AVS Schott e AVS 500 Viscosystem), e depois calculando a viscosidade intrínseca com base na viscosidade relativa. Vide, por exemplo, Dictionary of Fiber and

Textile Technology ("viscosidade intrínseca").

Em particular, uma amostra de 0,6 grama ($\pm 0,005$ g) de amostra de polímero seco é dissolvida em cerca de 50 ml (61,0 a 63,5 gramas) de ortoclorofenol em uma temperatura de cerca de 105 °C. As amostras fibro-
5 sas são tipicamente cortadas em pequenos pedaços, ao passo que as amostras de aparas são trituradas. Após resfriamento para a temperatura ambiente, a solução é colocada no viscosímetro em uma temperatura constante controlada (por exemplo, entre cerca de 20° e 25°C), e a viscosidade relativa é medida. Como observado, a viscosidade intrínseca é calculada a partir
10 da viscosidade relativa.

Como observado, a resina de tereftalato de polietileno catalisada por titânio tipicamente inclui entre cerca de 2 ppm e 50 ppm de titânio elemental. Tipicamente, a resina inclui menos do que 25 ppm de titânio elemental (por exemplo, entre cerca de 2 e 20 ppm). Mais tipicamente, a resina in-
15 clui pelo menos cerca de 5 ppm de titânio elemental ou menos do que cerca de 15 ppm de titânio elemental, ou ambos (isto é, entre cerca de 5 e 15 ppm, tal como cerca de 10 ppm). O catalisador de titânio é tipicamente um titanato, tal como bis(acetil-acetonato) de diisopropóxido de titânio ou titanato de tetrabutila. Em algumas modalidades, a resina inclui mais do que cerca de
20 10 ppm de titânio elemental (por exemplo, entre cerca de 10 e 25 ppm).

Aqueles versados na técnica observarão que o germânio é um excelente catalisador de tereftalato de polietileno. O germânio, entretanto, é proibitivamente caro e desse modo é desfavorável na produção de poliésteres comerciais.

25 Conseqüentemente, a presente resina reduz os custos mediante a inclusão de menos do que cerca de 20 ppm de germânio elemental, tipicamente menos do que cerca de 15 ppm de germânio elemental, e mais tipicamente menos do que cerca de 10 ppm de germânio elemental. Tipicamente, as resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio incluem
30 menos do que 5 ppm de germânio elemental e mais tipicamente menos do que cerca de 2 ppm de germânio elemental. Em muitos exemplos, as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio são essencialmente

livres de germânio elementar. Em outros exemplos, no entanto, as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio incluem pelo menos cerca de 2 ppm de germânio elementar.

5 Aqueles versados na técnica ainda observarão que as resinas de poliéster catalisado por titânio possuem taxas mais baixas de cristalização quando comparadas com as resinas de poliéster catalisadas por antimônio convencional. As resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio da presente invenção desse modo possuem cristalinidade mais baixa do que as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por antimônio diferentes. Sem ser limitado a uma teoria particular, acredita-se que o titânio é um nucleador quando comparado com antimônio. Conseqüentemente, as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio da presente invenção possuem taxas de cristalização mais baixas quando comparadas com os poliésteres catalisados com antimônio. Como será compreendido por aqueles versados na técnica, isto permite pré-formas de acordo com a presente invenção a serem moldadas por sopro em garrafas de limpidez elevada.

10

15

Conseqüentemente, a presente resina inclui menos do que cerca de 100 ppm de antimônio, tipicamente menos do que cerca de 75 ppm de antimônio elementar, e mais tipicamente menos do que cerca de 50 ppm de antimônio elementar. Tipicamente, as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio incluem menos do que 25 ppm de antimônio elementar e mais tipicamente menos do que cerca de 10 ppm de antimônio elementar. Em muitos exemplos, as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio são essencialmente livres de antimônio elementar. As resinas de tereftalato de polietileno livres de antimônio podem ser desejáveis quando o antimônio for considerado um metal pesado. Em muitos exemplos, as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio são essencialmente livres de antimônio elementar. As resinas de tereftalato de polietileno livres de antimônio podem ser desejáveis quando o antimônio for considerado um metal pesado. Em outros exemplos, no entanto, as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio incluem pelo menos cerca de 10 ppm de antimônio elementar.

20

25

30

As Figuras de 1 a 8 representam análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) executadas tanto em resinas de poliéster catalisadas por titânio e catalisadas por antimônio com uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,78 dL/g. As Figuras 1-4 comparam as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio e catalisadas por antimônio tendo cerca de 3 por cento em mol de substituição de comonômero. As Figuras 5-8 comparam as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio e catalisadas por antimônio incluindo cerca de 4 por cento em mol de substituição de comonômero.

A calorimetria diferencial de varredura foi executada por (1) manter uma amostra de tereftalato de polietileno modificado durante um minuto em 30 graus Celsius; (2) aquecer a amostra de 30 graus Celsius para 280 graus Celsius em 10 graus Celsius por minuto; (3) manter a amostra em 280 graus Celsius durante dois minutos; e (4) resfriar a amostra de 280 graus para 30 graus Celsius em 10 graus Celsius por minuto. As Figuras 1, 3, 5 e 7 correspondem ao aquecimento de polímero amorfo e as Figuras 2, 4, 6 e 8 correspondem ao resfriamento do mesmo polímero a partir da fase de fusão.

As Figuras 1-2 mostram que na substituição de comonômero de cerca de 3 por cento (isto é, 1 a 6 por cento em mol de dietileno glicol e 1,5 por cento em mol de substituição de ácido isoftálico), o poliéster de tereftalato de polietileno catalisado por titânio possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) de 144,2 °C, temperatura máxima de fusão cristalina (T_M) de 253,2 °C, e uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em resfriamento (T_{CC}) de 186,8 °C.

As Figuras 3-4 mostram que na substituição de comonômero de cerca de 3 por cento (isto é, 1 a 6 por cento em mol de dietileno glicol e 1,5 por cento em mol de substituição de ácido isoftálico), o poliéster de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) de 130,6 °C, temperatura máxima de fusão cristalina (T_M) de 251,5 °C, e uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em resfriamento (T_{CC}) de 191,0 °C.

As Figuras 5-6 mostram que na substituição de comonômero de

cerca de 4 por cento (isto é, 1 a 6 por cento em mol de dietileno glicol e 2,4 por cento em mol de substituição de ácido isoftálico), o poliéster de tereftalato de polietileno catalisado por titânio possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) de 146,3 °C, temperatura máxima de fusão cristalina (T_M) de 250,0 °C, e uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em resfriamento (T_{CC}) de 181,3 °C.

As Figuras 7-8 mostram que na substituição de comonômero de cerca de 4 por cento (isto é, 1 a 6 por cento em mol de dietileno glicol e 2,4 por cento em mol de substituição de ácido isoftálico), o poliéster de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) de 131,5 °C, temperatura máxima de fusão cristalina (T_M) de 250,9 °C, e uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em resfriamento (T_{CC}) de 187,8 °C.

As Figuras 1-8 ilustram as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio da presente invenção que possuem uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) significativamente mais elevada quando comparadas com tereftalato de polietileno catalisada por antimônio. Aqueles versados na técnica observarão que esta temperatura exotérmica de cristalização em aquecimento mais elevada é especialmente desejável em operações de moldagem por sopro quando retarda o início da cristalização, desse modo facilitando a formação de garrafas de limpidez elevada.

Conseqüentemente, em uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto como medido por calorimetria diferencial de varredura, a resina de tereftalato de polietileno possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) de mais do que cerca de 140 °C e tipicamente mais do que cerca de 142 °C (por exemplo, entre 143 °C e 153 °C). De fato, a resina de tereftalato de polietileno pode possuir uma temperatura máxima exotérmica de cristalização (T_{CH}) de 155 °C ou mais. Aqueles versados na técnica reconhecerão que a temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) é determinada em uma resina de tereftalato de polietileno não cristalina.

A resina de tereftalato de polietileno também possui uma temperatura máxima de fusão cristalina (T_M) de pelo menos cerca de 240 °C, tipicamente pelo menos cerca de 245 °C, e mais tipicamente pelo menos cerca de 250 °C. Aqueles versados na técnica compreenderão que o ponto de fusão é largamente dependente do teor de comonômero.

A este respeito, usando níveis mais elevados de comonômero tende a suprimir a temperatura máxima de fusão do cristalino (T_M). Aqueles versado na técnica observarão que, como mencionado, as operações de moldagem por injeção podem operar mais rápido usando resinas de poliéster que possuem pontos de fusão mais baixos. Conseqüentemente, o teor de comonômero mais elevado pode ser desejável para obter uma resina de poliéster que libera tempos de ciclo mais rápidos durante a moldagem por injeção. Como observado, uma resina de tereftalato de polietileno catalisado por titânio que promove tempos de ciclo de moldagem por injeção mais rápidos geralmente inclui menos do que cerca de 10 por cento molar de substituição de comonômero — entre cerca de 5 e 7 por cento molar pode ser típico (isto é, cerca de 6 por cento molar de substituição de comonômero).

Em uma modalidade exemplar, a resina de tereftalato de polietileno planejada para reduzir os tempos de ciclo de moldagem por injeção pode incluir mais do que cerca de 5 por cento molar de dietileno glicol, que eficazmente abaixa o ponto de fusão em menos custo (o dietileno glicol geralmente custa menos do que os substitutos de comonômero de diácido). Além do mais, a concentração do dietileno glicol é geralmente maior do que a concentração dos modificadores de comonômero de diácido ou diéster (por exemplo, ácido isoftálico) em uma relação molar de pelo menos 3:2, tipicamente pelo menos 2:1, e em alguns exemplos pelo menos 3:1. Assim, por exemplo, uma resina de tereftalato de polietileno para a moldagem por injeção de eficiência elevada pode incluir cerca de 6 por cento molar dietileno glicol (por exemplo, 7 por cento molar) e menos do que cerca de 2 por cento molar de ácido isoftálico, se houver. Similarmente, a resina de tereftalato de polietileno pode incluir, além do etileno glicol e ácido tereftálico (ou tereftalato de dimetila), cerca de 6-7 por cento molar de modificadores de comonô-

mero e menos do que cerca de 1-2 de modificadores de comonômero de diácido ou diéster.

Alternativamente, em uma outra modalidade exemplar, a resina de tereftalato de polietileno planejada para reduzir os tempos de ciclo de moldagem por injeção pode incluir uma maior fração molar de modificadores de comonômero de diácido ou diéster (por exemplo, ácido isoftálico ou isoftalato de dimetila) do que os modificadores de comonômero de diol (por exemplo, dietileno glicol). Como observado, os modificadores de comonômero de diácido ou diéster (por exemplo, ácido isoftálico ou isoftalato de dimetila) e os modificadores de comonômero de diol (por exemplo, dietileno glicol) podem estar presentes na resina de tereftalato de polietileno em uma relação molar entre cerca de 3:2 e 3:1 (por exemplo, entre cerca de 1,6 e 2,4 por cento molar de dietileno glicole entre cerca de 2,4 e 4,8 por cento molar de ácido isoftálico). Vide as Figuras 5-6. Isto pode ser desejável reduzir a geração de acetaldeído indesejável. Assim, por exemplo, uma resina de tereftalato de polietileno para a moldagem por injeção de alta eficiência pode incluir pelo menos cerca de 3 por cento molar de modificador de comonômero de diácido (por exemplo, entre cerca de 3 e 6 por cento molar) e menos do que cerca de 3 ou 4 por cento molar de modificador de comonômero de diol (por exemplo, 1,6 por cento molar de dietileno glicol).

Em particular, em uma modalidade exemplar para a moldagem por injeção com eficiência elevada, a resina de tereftalato de polietileno inclui pelo menos cerca de 3 por cento molar de substituição de comonômero de diácido e/ou diéster e menos do que cerca de 3,5 por cento de substituição de comonômero de diol. Em uma outra tal modalidade, a resina de tereftalato de polietileno inclui pelo menos cerca de 4 por cento molar de substituição de comonômero de diácido e/ou diéster e menos do que cerca de 3 por cento molar de substituição de comonômero de diol. Em mais outra tal modalidade, a resina de tereftalato de polietileno inclui (i) um componente de diácido entre cerca de 3 e 6 por cento molar ácido isoftálico com o ácido tereftálico remanescente, e (ii) um componente de diol entre cerca de 1 e 4 por cento molar de dietileno glicol.

De acordo com a presente invenção, duas resinas de poliéster exemplares (isto é, "Ti Resina A" e "Ti Resina B") foram preparadas na presença de catalisador de titânio e um catalisador de cobalto em quantidades suficientes com relação as resinas de poliésteres resultantes para incluir
 5 cerca de 5—7 ppm de titânio elementar e 25—30 ppm de cobalto elementar. A "Ti Resina A" incluiu cerca de 4,0 por cento molar de ácido isoftálico e 1,8 por cento molar de substituição de dietileno glicol e a "Ti Resina B" incluiu cerca de 4,0 por cento molar de substituição de ácido isoftálico e 2,3 por cento molar de substituição de dietileno glicol. Cada resina de poliéster e-
 10 xemplar (isto é, "Ti Resina A" e "Ti Resina B") ainda incluiu cerca de 142 ppm de pentaeritritol (isto é, 0,02 por cento molar de agente de ramificação).

Estas resinas de poliéster exemplares foram comparadas com uma resina de poliéster catalisada por antimônio (isto é, resina de poliéster Wellman's PermaClear® HP806), que incluía cerca de 2,8 por cento molar de
 15 substituição de ácido isoftálico e 3,0 por cento molar substituição de dietileno glicol. Esta resina de poliéster catalisada por antimônio comparativa também incluiu mais do que 200 ppm de antimônio elementar.

Tanto as resinas catalisadas por titânio exemplares de acordo com a presente invenção quanto a resina catalisada por antimônio compara-
 20 tiva são formuladas para uso em garrafas de refrigerante carbonatadas. A Tabela 1 (abaixo) lista as propriedades destas resinas de poliéster:

Tabela 1

Propriedades da resina	Ti Resina A	Ti Resina B	Sb Resina
Viscosidade intrínseca	0,781	0,780	0,840
Substituição de como-número (percentual)	5,8	6,3	5,8
Agente de ramificação (ppm pentaeritritol)	142	142	0

As três resinas respectivas foram formadas em pré-formas de 26,5 gramas em uma máquina de moldagem por injeção Husky Generation
 25 3.5 HyPET de 32 cavidades. A Tabela 2 (abaixo) fornece os resultados de moldagem por injeção experimental comparando as duas resinas de poliéster catalisadas por titânio exemplares com a resina catalisada por antimônio

comparativa.

Tabela 2

Parâmetro de moldagem por injeção	Ti Resina A	Ti Resina B	Sb Resina
Temperatura de injeção ideal	260,1	265,1	280,0
Tempo de ciclo (segundos)	11,5	11,3	12,5
Pressão de injeção máxima	2072	1941	2089
Concentração de acetaldeído da pré-forma	2,8	2,8	4,2

A Tabela 2 (acima) mostra que, quando comparadas com a resina catalisada por antimônio, as duas resinas catalisadas por titânio exemplares de acordo com a presente invenção tiveram melhores tempos de ciclo (isto é, uma redução de um segundo) nas pressões comparáveis de moldagem por injeção. Além do mais, as duas resinas catalisadas por titânio exemplares foram formadas em temperaturas de fusão mais baixas (isto é, temperaturas de injeção ideais). Esta formação de acetaldeído reduzida (isto é, as pré-formas formadas a partir das resinas catalisadas por titânio possuíam menos acetaldeído). A Figura 9 representa a concentração de acetaldeído nas pré-formas das três respectivas resinas em várias temperaturas de moldagem por injeção. Da mesma maneira, a Figura 10 representa as pressões de carga máxima para cada uma das três resinas em várias temperaturas de moldagem por injeção.

As respectivas pré-formas (isto é, Tabela 2) foram depois moldadas por estiramento-sopro em garrafas de CSD de 24 oz. utilizando uma máquina de moldagem por sopro de laboratório Sidel SB01. A Tabela 3 (abaixo) fornece resultados experimentais comparando as garrafas de CSD formadas a partir das duas resinas de poliéster catalisadas por titânio exemplares com garrafas de CSD formadas a partir da resina catalisada por antimônio comparativa.

Tabela 3

Propriedades de garrafa	Ti Resina A	Ti Resina B	Sb Resina
Pressão de ruptura (psi)	216,3	222,5	229,4
Expansão percentual (1 min a 135 psig)	9,8	10,7	9,3
Fragmentação em tensão cáustica acelerada (minutos para avaria)	4,5	3,3	6,0

A Tabela 3 (acima) mostra que as garrafas de CSD de 24 oz. formadas das duas resinas catalisadas por titânio exemplares e da resina catalisada por antimônio possuíam propriedades de garrafa comparáveis.

- 5 Além disso, a "Ti Resina A" e a resina catalisada por antimônio comparativa foram formadas em pré-formas de 48 gramas em uma máquina de moldagem por injeção de cavidade única Arburg, depois moldadas por estiramento-sopro em garrafas de CSD de dois litros usando uma máquina de moldagem por sopro de laboratório Sidel SB01. A Tabela 4 (abaixo) fornece os resultados experimentais comparando as garrafas de CSD de dois
- 10 litros formadas a partir da "Ti Resina A" com as garrafas de CSD de dois litros formadas a partir da resina catalisada por antimônio comparativa:

Tabela 4

Propriedades de garrafa	Ti Resina A	Sb Resina
Pressão de ruptura (psi)	166,0	168,0
Expansão percentual (1 min a 135 psig)	15,7	15,7
Fragmentação em tensão cáustica acelerada (minutos para avaria)	180,0	140,4
Carga da altura (percentual após o tratamento térmico)	1,55	1,95
Mudança da linha de enchimento (cm após o tratamento térmico)	1,77	1,94
Mudança do diâmetro de rótulo (percentual após o tratamento térmico)	2,04	2,16

- 15 A Tabela 4 (acima) mostra que as garrafas de CSD de dois litros formadas da resina catalisada por titânio exemplar (isto é, "Ti Resina A") e a resina catalisada por antimônio possuía propriedades de garrafa compará-

veis.

As resinas de tereftalato de polietileno de acordo com este aspecto da invenção podem possuir temperatura máxima de fusão de cristalino (T_M) abaixo de 240 °C (por exemplo, entre cerca de 225 °C e 235 °C. Da mesma forma como observado, em alguns exemplos, a resina de tereftalato de polietileno para moldagem de injeção com alta eficiência pode incluir frações de comonômero ligeiramente mais elevadas (por exemplo, entre cerca de 8 e 10 por cento molar).

Além do mais, em uma taxa de resfriamento de 10 °C por minuto como medido por calorimetria diferencial de varredura, a resina de tereftalato de polietileno possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em resfriamento (T_{CC}) de menos do que cerca de 190 °C e tipicamente menos do que cerca de 185 °C. Em alguns exemplos, a resina de tereftalato de polietileno possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em resfriamento (T_{CC}) de menos do que cerca de 180 °C.

A resina de tereftalato de polietileno catalisada por titânio da presente invenção possui limpidez elevada quando comparada com uma resina de tereftalato de polietileno catalisada por antimônio. A este respeito, a Figura 11 descreve o obscurecimento percentual versus a espessura da pré-forma como medida em uma etapa de forma de graduação (forma preliminar da qual será formado um objeto de vidro) para resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio e catalisadas por antimônio. em uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,78 dL/g e ou 3 por cento em mol de substituição de comonômero (isto é, 1,6 por cento em mol de dietileno glicol e 1,5 por cento em mol de substituição de ácido isoftálico) ou 4 por cento em mol de substituição de comonômero (isto é, 1,6 por cento em mol de dietileno glicol e 2,4 por cento em mol de substituição de ácido isoftálico). A Figura 11 ilustra que em uma dada substituição de comonômero, a resina de tereftalato de polietileno catalisada por titânio possui obscurecimento substancialmente inferior quando comparada com a sua resina de tereftalato de polietileno catalisada por antimônio correspondente. Aqueles versados na técnica observarão que, em geral, a substituição de comonômero mais elevada

fragmenta a capacidade de cristalização do polímero, desse modo reduzindo a pré-forma e obscurecimento da garrafa.

Como medido em uma etapa de forma de graduação, o tereftalato de polietileno da presente invenção tipicamente possui menos do que cerca de 20 por cento de obscurecimento - preferivelmente menos do que cerca de 15 por cento de obscurecimento - em uma espessura de mais do que cerca de 6 mm e menos do que cerca de 5 por cento de obscurecimento em uma espessura de mais do que cerca de 4 mm. Além do mais, como medido em uma etapa de forma de graduação, o tereftalato de polietileno tipicamente possui menos do que cerca de 10 por cento de obscurecimento em uma espessura de mais do que cerca de 4,5 mm, e às vezes em uma espessura de mais do que 5,5 mm (por exemplo, menos do que cerca de 10 por cento de obscurecimento em uma espessura entre 4,5 e 6,0 mm). Em algumas formulações, o tereftalato de polietileno possui menos do que cerca de 20 por cento de obscurecimento em uma espessura entre 5,5 e 6,5 mm como medido em uma etapa de forma de graduação. Como descrito na Figura 11, o tereftalato de polietileno pode possuir menos do que cerca de 50 por cento de obscurecimento em uma espessura de mais do que cerca de 7 mm.

Como medido em um recipiente de poliéster tendo uma espessura de parede lateral de menos do que cerca de 0,5 mm (0,02 polegada), o tereftalato de polietileno da presente invenção tipicamente possui menos do que cerca de 15 por cento de obscurecimento - preferivelmente menos do que cerca de 10 por cento de obscurecimento. Um tal recipiente pode ser designado para uma capacidade de produto de menos do que cerca de 2,5 litros (por exemplo, uma garrafa de refrigerante carbonatado de dois litros).

Da mesma maneira, como medido na garrafa de poliéster de dois litros tendo uma espessura de parede lateral de 0,35 mm (0,014 polegada), o tereftalato de polietileno da presente invenção tipicamente possui menos do que cerca de 15 por cento de obscurecimento da parede lateral, tipicamente menos do que cerca de 10 por cento de obscurecimento da parede lateral, e mais tipicamente menos do que cerca de 5 por cento de obscuridade da parede lateral (por exemplo, 3 a 4 por cento ou menos de obs-

curidade da parede lateral). Aqueles versado na técnica entenderão como as garrafas de refrigerante carbonatado de ~500 mililitro (16 onças) e ~600 mililitro (20 onças) podem ter paredes laterais um tanto mais finas, a obscuridade da parede lateral será comparável (ou melhor) do que a obscuridade da

5 parede lateral obtida para garrafas de poliéster de dois litros. Mais especificamente, as paredes laterais para garrafas de refrigerante carbonatado de dois litros são tipicamente menores do que 0,35 mm (0,014 polegada), ao passo que as paredes laterais para garrafas de refrigerante carbonatado de ~500-mililitro (16 onças) e ~600 mililitros (20 onças) são tipicamente cerca

10 de 0,25 a 0,30 mm (cerca de 0,010 a 0,012 polegada).

Aqueles versado na técnica observarão que estes volumes de garrafa nominais se referem à quantidade de liberação do produto em vez da capacidade máxima. Quando as garrafas forem designadas e formadas com localizações superiores, uma capacidade total da garrafa é um pouco maior

15 do que seu tamanho nominal. Em outras palavras, é a quantidade de produto liberado que determina o tamanho de garrafa nominal. Por exemplo, uma garrafa de dois litros nominais geralmente possui uma capacidade total de mais do que dois litros.

A Figura 12 compara a obscuridade percentual como medido

20 nas formas da etapa de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio que incluem pentaeritritol de acordo com a presente invenção e formas da etapa formadas de resinas de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio que excluem o agente de ramificação. A Figura 12 ilustra a clareza superior das resinas de tereftalato de polietileno da presente invenção ver-

25 sus as resinas de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio que, exceto com relação às diferenças de catalisador e agente de ramificação, possuem formulações comparáveis (isto é, entre 5 e 6 por cento molar de comonomer, isto é, 3,0 por cento molar de ácido isoftálico e 2,4 por cento molar dietileno glicol, e 2,8 por cento molar ácido isoftálico e 3,0 por cento molar

30 dietileno glicol, respectivamente).

Aqueles versados na técnica entendem que as pré-formas e garrafas de tereftalato de polietileno devem possuir excelente coloração (isto é,

não demasiado amarelo). A este respeito, níveis excessivos de catalisador de titânio podem fazer com que a resina de tereftalato de polietileno pareça amarela.

As diferenças de cor são comumente classificadas de acordo com o espaço de cor $L^*a^*b^*$ da Commission Internationale l'Eclairage (CIE). Os três componentes deste sistema consistem em L^* , que descreve a luminosidade em uma escala de 0 a 100 (isto é, 0 é preto e 100 é branco), a^* , que descreve o eixo vermelho-verde (isto é, os valores positivos são vermelhos e os valores negativos são verdes), e b^* , que descreve o eixo amarelo-azul (isto é, os valores positivos são amarelos e os valores negativos são azuis). Para caracterização das resinas de poliéster, valores L^* e b^* são de interesse particular.

A este respeito, é preferível que a cor de poliéster seja medida após a cristalização e polimerização na fase sólida. Após a polimerização em estado sólido, a resina de tereftalato de polietileno da presente invenção possui um valor de L^* (isto é, luminosidade) de mais do que cerca de 70, tipicamente mais do que cerca de 75 (por exemplo, 77), e em alguns exemplos mais do que cerca de 80 como classificado no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE. Isto dito, a resina de tereftalato de polietileno pode possuir um valor de L^* tão baixo quanto cerca de 65 e ainda ser adequado para garrafas de refrigerante carbonatado. Além disso, a resina de tereftalato de polietileno tipicamente possui um valor de cor b^* de menos do que cerca de 2 (por exemplo, menos do que cerca de 0) como classificado pelo espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE. Tipicamente, a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de cor b^* entre cerca de -3 e 2 como classificado pelo espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE.

Aqueles versado na técnica observarão que embora a cor possa ser medida em pré-formas de poliéster e garrafas de poliéster, a cor é frequentemente mais convenientemente medida em péletes de poliéster ou placas de poliéster (como aqui apresentado, o termo "péletes" é usado geralmente para lascas, péletes, e similares).

Aqueles versado na técnica saberão que as resinas de tereftala-

to de polietileno são tipicamente formadas em péletes antes de passar pela cristalização e/ou polimerização em estado sólido. Como um resultado, após a cristalização (e/ou polimerização em estado sólido) mas antes do processamento polimérico (por exemplo, moldagem por injeção) as resinas de tereftalato de polietileno da presente invenção são péletes cristalinos; é preferível que a cor seja medida desta forma. A este respeito e a não ser que de outra maneira indicada (por exemplo, tal como com respeito às placas não cristalinas), os valores de espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE aqui relatados para as resinas de tereftalato de polietileno da presente invenção se referem aos péletes de tereftalato de polietileno cristalinos.

Os valores de espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE para os péletes de tereftalato de polietileno cristalinos foram determinados usando um espectrofotômetro HunterLab LabScan XE (iluminante/observador: D65/10°; 45°/0° geometria; difusor de refletância perfeito NBS78; ladrilho de cor padrão LX16697. Aqueles versado na técnica observarão que os péletes de poliéster cristalinos são translúcidos e assim são tipicamente medidos através da refletância usando um taça de amostra transparente. A este respeito, os procedimentos de teste (por exemplo, padrões e calibrações) apropriados para medir as propriedades de cor do poliéster cristalino em várias formas (por exemplo, péletes) são facilmente disponíveis e dentro do entendimento daqueles versado na técnica.

Como aqui descrito, a resina de tereftalato de polietileno da presente invenção pode ser moldada por injeção em pré-formas, que por sua vez pode ser moldada por sopro em garrafas. A medição da cor nas pré-formas e garrafas é tipicamente executada na parede lateral da pré-forma ou parede lateral da garrafa. Tais medições, no entanto, podem ser impraticáveis. Conseqüentemente, é preferível que as pré-formas e garrafas sejam formadas em placas para facilitar as medições de cor comparativas. A este respeito, as pré-formas e garrafas de tereftalato de polietileno de acordo com a presente invenção são trituradas, fundidas a 280 °C, e depois injetadas em um molde frio para formar placas detestes de poliéster não cristalino de três milímetros (3 mm) padrão. A não ser que de outra maneira indicada, os valo-

res de espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE aqui relatados para as pré-formas e garrafas de tereftalato de polietileno da presente invenção se referem às medições tiradas após tais placas de teste padrão.

Como estas placas de teste padrão são formadas de pré-formas de poliéster ou garrafas de poliéster, os poliésteres constituintes podem possuir histórias térmicas desfavoráveis. Aqueles versado na técnica observarão que isto pode degradar um pouco os poliésteres constituintes. A este respeito, foi observado que as pré-formas de moldagem por injeção dos péletes de tereftalato de polietileno cristalinos da presente invenção (e depois disso a formação de placas de teste padrão) podem introduzir algum amarelamento (isto é, o valor de cor b^* aumenta levemente).

Conseqüentemente, as pré-formas e garrafas de tereftalato de polietileno da presente invenção possuem um valor de cor b^* de menos do que cerca de 4 - preferivelmente menos do que cerca de 2 (por exemplo, menos do que cerca de 0) – como classificado pelo espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE. Mais tipicamente, as pré-formas e garrafas de tereftalato de polietileno possuem um valor de cor b^* entre cerca de -3 e 3 como classificado pelo espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE.

Semelhante aos péletes de tereftalato de polietileno cristalinos anteriormente mencionados, no entanto, as pré-formas e garrafas de tereftalato de polietileno da presente invenção possuem um valor de L^* de mais do que cerca de 50 (por exemplo, 60 ou 70 ou mais), tipicamente mais do que cerca de 75 (por exemplo, 77), e preferivelmente mais do que cerca de 80 (por exemplo, 83 ou mais) como classificado no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE.

Como observado e a não ser que de outra maneira indicada, estes valores de espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE para as pré-formas e garrafas se referem às medições das placas de teste de poliéster não cristalinos padrão.

Os valores de espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE para as placas de teste de tereftalato de polietileno não cristalinas de três milímetros foram determinados usando um espectrofotômetro HunterLab LabScan XE (iluminan-

te/observador: D65/10°; difusão 8° padrão; abertura de transmitância). Aqueles versado na técnica observarão que as placas de poliéster não cristalinas são essencialmente transparentes e assim são medidas por transmitância. A este respeito, os procedimentos de teste (por exemplo, padrões e calibrações) apropriados para medir as propriedades de cor do poliéster não cristalino em várias formas são facilmente disponíveis e dentro do entendimento daqueles versado na técnica.

Tal coloração foi obtida de acordo com a presente invenção mediante a inclusão de mais do que cerca de 10 ppm de cobalto elementar (por exemplo, entre cerca de 10 e 50 ppm), tipicamente entre cerca de 15 e 40 ppm de cobalto elementar, e mais preferivelmente entre 20 e 30 ppm de cobalto elementar. Na ausência de cobalto, a resina de tereftalato de polietileno da presente invenção tende a parecer amarelada. A presente resina de tereftalato de polietileno possui excelente coloração sem a inclusão de colorantes, à parte de um catalisador de cobalto. (Aqueles versados na técnica observarão que o cobalto não apenas fornece atividade catalítica, mas também transmite coloração azul à resina de tereftalato de polietileno).

Onde a resina de tereftalato de polietileno for planejada para embalagens (por exemplo, pré-formas e garrafas de poliéster), pode-se incluir um aditivo de regime de aquecimento. Neste respeito, o aditivo de regime de aquecimento está presente na resina em uma quantidade suficiente para melhorar o perfil de reaquecimento da resina. Como será compreendido por aqueles versados na técnica, um aditivo de regime de aquecimento auxilia as pré-formas a absorver energia durante os processos de reaquecimento da pré-forma. Durante o reaquecimento da pré-forma, o interior da pré-forma deve ser pelo menos tão quente como o exterior da pré-forma visto que o interior sofre mais estiramento durante a moldagem por sopro.

Para aqueles versados na técnica, é contra-intuitivo usar uma resina de tereftalato de polietileno de cristalização lenta na produção de garrafas de fixação térmica. Por exemplo, a Patente U.S. número 6.699.546 (Tseng) ensina a inclusão de agentes de nucleação para acelerar a taxa de cristalização da resina para garrafas de fixação térmica melhoradas.

- Como explicado anteriormente, as resinas de tereftalato de polietileno de cristalização lenta possuem uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) significativamente mais elevada quando comparadas com aquelas de resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por antimônio. O objetivo do processo de fixação térmica é maximizar a capacidade de cristalização da garrafa e relaxação do esforço enquanto mantém a limpidez. Deve parecer que uma resina de cristalização mais lenta deva ter capacidade de fixação térmica inferior. Consequentemente, incluindo um aditivo de regime de aquecimento para obter temperaturas de pré-forma mais elevadas - a assim promovendo a capacidade de cristalização na resina de cristalização mais lenta - daria a impressão de ser de nenhum benefício prático. Sob tais circunstâncias, Aqueles versados na técnica não devem esperar obter propriedades melhoradas de garrafa (por exemplo, limpidez e contração).
- Por exemplo, considerar uma pré-forma de garrafa produzida a partir de uma resina de tereftalato de polietileno de cristalização lenta (por exemplo, as resinas de poliéster catalisadas por titânio aqui descritas) que ainda inclua um aditivo de regime de aquecimento. Como observado, comparado com antimônio, o titânio retarda o início da cristalização térmica na pré-forma quando a pré-forma é aquecida. O aditivo de regime de aquecimento, portanto, causa a pré-forma a absorver mais energia e, portanto, alcança temperaturas ambiente significativamente mais elevadas antes do início da cristalização. Assim, boa limpidez da pré-forma é mantida mesmo em temperaturas de pré-forma elevadas.
- Surpreendentemente, os inventores têm apresentado que a modificação de uma resina de poliéster de cristalização lenta para incluir aditivo de regime de aquecimento suficiente para intensificar o perfil de reaquecimento da resina realmente melhora o desempenho de moldagem por sopro e as propriedades da garrafa, tais como contração. A temperatura aumentada da pré-forma nos processos de moldagem por sopro e fixação térmica promove a cristalização da garrafa e a relaxação do esforço enquanto produz garrafas tendo limpidez superior às aquelas de resinas de tereftalato de

polietileno catalisadas por antimônio.

Em uma modalidade, o aditivo de regime de aquecimento é um aditivo de regime de aquecimento com base em carbono. O aditivo de regime de aquecimento com base em carbono está tipicamente presente na resina de tereftalato de polietileno em uma quantidade menor do que cerca de 25 ppm. Mais tipicamente, o aditivo de regime de aquecimento com base em carbono está presente na resina de tereftalato de polietileno em uma quantidade entre cerca de 4 e 16 ppm (por exemplo, 12 ppm), o mais típico em uma quantidade entre cerca de 6 e 10 ppm. Os aditivos com base em carbono adequados incluem negro-de-fumo, carvão ativado e grafite. Por exemplo, os aditivos de regime de aquecimento com negro-de-fumo satisfatórios são descritos na Patente U.S. número 4.408.004 (Pengilly), que é aqui incorporada inteiramente por referência.

Em uma outra modalidade o aditivo de regime de aquecimento é um aditivo de regime de aquecimento contendo metal. O aditivo de regime de aquecimento contendo metal está tipicamente presente na resina de tereftalato de polietileno em uma quantidade entre cerca de 10 e 300 ppm, mais tipicamente em uma quantidade maior do que cerca de 75 ppm (por exemplo, entre cerca de 150 e 250 ppm). Os aditivos de regime de aquecimento contendo metal adequados incluem metais, óxidos de metal, minerais (por exemplo, espinélios de cromita de cobre), e tinturas. Por exemplo, os pigmentos e partículas pretos inorgânicos satisfatórios são apresentados na Patente U.S. número 6.503.586 (Wu), que é aqui incorporada inteiramente por referência.

Os aditivos de regime de aquecimento contendo metal preferidos são aditivos com base em tungstênio, tais como metal de tungstênio ou carboneto de tungstênio. A este respeito, pós de aditivo de regime de aquecimento contendo tungstênio tipicamente possuem um tamanho médio de partícula entre cerca de 0,7 e 5,0 microns, mais tipicamente entre cerca de 0,9 e 2,0 microns.

Como será entendido por aqueles familiares com esta técnica, o tamanho de partícula é tipicamente medido por técnicas com base em dis-

persão da luz. Os tamanhos e distribuições de partícula são freqüentemente caracterizados de acordo com ASTM B330-2 ("Standard Test Method for Fisher Number of Metal Powders and Related Compounds").

5 Outros aditivos de regime de aquecimento contendo metal são aditivos com base em molibdênio, especialmente sulfeto de molibdênio (MoS_2). A este respeito, o sulfeto de molibdênio possui propriedades de absorção térmica destacadas, desse modo podendo ser incluído em quantidades um pouco menores (por exemplo, 5 a 100 ppm) quando comparado com outros aditivos de regime de aquecimento contendo metal.

10 Os aditivos de regime de aquecimento mais preferidos são espinélios naturais e espinélios sintéticos. Os espinélios são tipicamente incluídos na resina de tereftalato de polietileno em uma quantidade entre cerca de 10 e 100 ppm (por exemplo, entre cerca de 15 e 25 ppm). Os pigmentos de espinélio particularmente destacados são espinélio de negro de cromita de
15 cobre e espinélio de negro de níquel cromo-ferro.

 Estes espinélios são descritos no Pedido de Patente U.S. comumente designado N° de série 09/247.355, como Thermoplastic Polymers with Improved Infrared Reheat Properties, depositado em 10 de fevereiro de 1999, atualmente abandonado, e suas divisões: Pedido de Patente U.S. N°
20 de série 09/973.499, publicado como Publicação de Patente U.S. 2002/0011694 A1 em 31 de janeiro de 2002; Pedido de Patente U.S. N° de série 09/973.520, publicado como Publicação de Patente U.S. 2002-0027314 A1 em 07 de março de 2002; e Pedido de Patente U.S. N° de série 09/973.436, publicado como Publicação de Patente U.S. 2002-0033560 A1
25 em 21 de março de 2002. Cada um destes pedidos de patente e publicações de patente é aqui incorporado inteiramente por referência.

 O regime de aquecimento de uma pré-forma de tereftalato de polietileno pode ser descrito mediante as medições de temperatura superficial em uma localização fixada sobre uma pré-forma com relação a uma taxa
30 de produção de garrafa particular.

 Na produção de garrafa de tereftalato de polietileno, as pré-formas de garrafa de tereftalato de polietileno são reaquecidas mediante a

passagem das pré-formas através de um forno de reaquecimento de uma máquina de moldagem a sopro. O forno de reaquecimento consistem em uma banca de lâmpadas de quartzo (lâmpadas de 3.000 e 2.500 watts) que emitem radiação principalmente na faixa infravermelha. A capacidade da

5 pré-forma em absorver esta radiação e convertê-la em calor, desse modo permitindo a pré-forma alcançar a temperatura de orientação para moldagem a sopro, é importante para o desempenho ideal da garrafa e produção eficiente. As propriedades importantes da garrafa para o desempenho da garrafa são distribuição de material, orientação e capacidade de cristalização da pa-

10 rede lateral.

A temperatura de reaquecimento da pré-forma é importante para o controle destas propriedades. Dependendo da espécie de garrafa sendo produzida, a temperatura de reaquecimento da pré-forma está tipicamente na faixa de 30 a 50 °C acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do tereftalato de polietileno. A temperatura de reaquecimento depende da aplicação (por exemplo, garrafa de bebida enchida a quente ou garrafas de refrigerante carbonatado). A taxa em que uma pré-forma pode ser reaquecida para a temperatura de orientação é importante para o desempenho ideal da garrafa em máquinas de moldagem a sopro de tereftalato de polietileno com

15 velocidade elevada, tais como aquelas fabricadas por Sidel, Inc. (LeHavre, France). Isto é especialmente verdadeiro para garrafas de fixação térmica que são destinadas para o enchimento com líquidos quentes em excessos de 85°C (185°F). Na produção de garrafa de fixação térmica, a pré-forma é reaquecida rapidamente para uma temperatura tão elevada quanto possível.

20 Isto maximiza a cristalização após a moldagem por sopro e evita a cristalização térmica na pré-forma. Aqueles versados na técnica observarão que tal cristalização térmica pode causar obscuridade inaceitável como um resultado da cristalização esferulítica.

Em vista da importância do reaquecimento da pré-forma, o método que segue pode ser usado para avaliar as características de reaquecimento das pré-formas de tereftalato de polietileno. Como matéria inicial, este método de teste analisa as características de reaquecimento das pré-formas

30

de tereftalato de polietileno (ou resinas) mediante a formação das formas de graduação de teste de uma ou mais formulações de resina de tereftalato de polietileno. São as formas de graduação de teste (isto é, pré-formas do núcleo escalonadas) - pré-formas não comerciais - que são realmente testadas:

5 das:

Primeiro, a resina objeto é formada em uma forma de graduação de teste de 13,34 cm (5,25 polegadas) tendo um peso de 47 gramas, um diâmetro global de 2,857 cm (1,125 polegada), e um gargalo final de 1,9 cm (0,75 polegada). Para formar uma tal forma de graduação de teste, uma resina de tereftalato de polietileno é secada em 176,7°C (350°F) durante quatro horas em um secador dessecativo. A resina secada é introduzida em uma máquina de moldagem por injeção Newbury de 113,4 g (4 onças). A resina é amassada e fundida para fornecer uma resina fundida com uma temperatura na faixa de 260 °C (500°F) a 271,1°C (520°F). Depois, a resina fundida é injetada em um molde de pré-forma designado para uma garrafa de refrigerante carbonatado de dois litros. O tempo de ciclo total é de 60 segundos, incluindo o tempo de injeção, compressão e resfriamento. O molde é continuamente esfriado até 7,2°C (45°F). Estas condições de moldagem por injeção deram uma forma de graduação de teste transparente que é predominantemente amórfica (isto é, menos do que cerca de 4 por cento de capacidade de cristalização).

O desempenho de reaquecimento do forma de graduação de teste de 13,34 cm (5,25 polegadas) é testado usando uma máquina de moldagem a sopro de laboratório Sidel SBO1. Esta máquina possui um forno de reaquecimento com uma banca de até dez lâmpadas independentemente ajustáveis, uma câmara de infravermelho, um molde de sopro e um braço de transferência de garrafa que se estende do molde de sopro até a saída da máquina.

Neste método de teste, a máquina de moldagem a sopro de laboratório SBO1 continuamente produz garrafas de tereftalato de polietileno em uma taxa de 1.000 garrafas por hora usando oito lâmpadas de quartzo. O forno possui controle de força que pode ser ajustado como uma porcenta-

gem da produção de energia do forno total. Da mesma maneira, cada lâmpada pode ser ajustada como uma porcentagem da produção de energia da lâmpada individual.

Para determinar as características de reaquecimento de uma forma de graduação (forma preliminar da qual será formado um objeto de vidro) de 13,34 cm (5,25 polegadas), a máquina é fixada em uma taxa de produção de garrafa de 1.000 garrafas por hora. Uma resina padrão é selecionada para produzir uma forma de graduação de teste. Depois, o perfil de reaquecimento para esta forma de graduação de teste é estabelecida. O perfil de reaquecimento é usado para produzir garrafas comercialmente aceitáveis em uma produção de energia global de 80 por cento. Depois disso, a porcentagem da força total é variada entre 65 e 90 por cento e a temperatura superficial é repetidamente medida em uma localização fixada sobre a forma de graduação de teste.

O desempenho de reaquecimento da forma de graduação de teste de 13,34 cm (5,25 polegadas)) é consistentemente medido 3,56 cm (1,4 polegadas) abaixo do anel de suporte do gargalo final. Nesta localização (isto é, 3,56 cm (1,4 polegada) abaixo do anel de suporte), a forma de graduação de teste possui uma espessura de parede de 0,157 polegada (0,399 cm).

Exemplo 1

Uma forma de graduação de teste de garrafa de tereftalato de polietileno de dois litros foi produzida a partir de uma resina padrão (isto é, resina de poliéster Wellman's PermaClear® HP806). Esta forma de graduação (forma preliminar da qual será formado um objeto de vidro) de teste requer oito zonas de reaquecimento para a produção de uma garrafa de dois litros de parede lisa. Em uma porcentagem de energia de forno global de 80 por cento, o perfil de reaquecimento para esta forma de graduação de teste PermaClear® HP806 é mostrado na Tabela 5 (abaixo):

TABELA 5

Zonas de Aquecimento	Produção de Energia (%)
1	74
2	60
3	55
4	55
5	55
6	68
7	86
8	74

Após o estabelecimento deste perfil de reauecimento, duas amostras foram preparadas a partir de uma resina de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio tendo menos do que cerca de 6 por cento em mol de substituição de comonômero. Uma amostra incluía cerca de 11 ppm de um aditivo de regime de aquecimento com base em carbono (Resina A) e a outra amostra, um controle, não incluiu nenhum aditivo de regime de aquecimento (Resina B). Além da presença de um aditivo de regime de aquecimento, a Resina A e a Resina B eram de outro modo idênticas. O desempenho de reauecimento (isto é, através das medições de temperatura superficial) tanto para a Resina A quanto para a Resina B foi depois medido (em incrementos de cinco por cento) nas saídas de energia de forno totais entre 65 e 90 por cento.

TABELA 6

Produção de Energia do Forno Global (%)	Resina A (temp. superficial °C)	Resina B (temp. superficial °C)
65	87,3	81,0
70	92,0	85,0
75	95,8	87,5
80	100,5	92,0
85	107,0	97,3
90	113,0	101,0

A Tabela 6 (acima) demonstra que o desempenho de reauecimento da pré-forma melhorado é obtido como um resultado da inclusão de

um aditivo de regime de aquecimento.

Conseqüentemente, para melhorar o desempenho de reauecimento da pré-forma, a resina de tereftalato de polietileno da presente invenção pode incluir um aditivo de regime de aquecimento em uma concentração
5 suficiente para uma forma de graduação (forma preliminar da qual será formado um objeto de vidro) de teste de 13,3 cm (5,25 polegadas) anteriormente mencionada para obter temperaturas superficiais de reauecimento que, quando medidas 3,56 cm (1,4 polegada) abaixo do anel de suporte do gargalo final onde a espessura da parede é de 0,399 cm (0,157 polegada), são
10 de pelo menos cerca de 39,2°F (4°C) mais elevadas do que as temperaturas de reauecimento correspondentes obteníveis por uma forma de graduação de teste de 13,34 cm (5,25 polegadas) idêntica de outro modo (isto é, sem um aditivo de regime de aquecimento) como medido em uma máquina de moldagem por sopro de laboratório Sidel SB01 que opera em uma taxa de
15 produção de 1.000 garrafas por hora e usando oito lâmpadas em níveis de força total de 65 por cento, 70 por cento, 75 por cento, 80 por cento, 85 por cento e 90 por cento, respectivamente. A diferença nas respectivas temperaturas superficiais de reauecimento é mais preferivelmente pelo menos 7°C (44,6°F) e o mais preferível pelo menos cerca de 10°C (50°F).

20 Em uma outra modalidade, a resina de tereftalato de polietileno da presente invenção inclui um aditivo de regime de aquecimento em uma concentração suficiente para uma forma de graduação (forma preliminar da qual será formado um objeto de vidro) de teste de 13,34 cm (5,25 polegadas) anteriormente mencionada para se obter uma temperatura superficial
25 de reauecimento média que, quando medida 3,56 cm (1,4 polegada) abaixo do anel de suporte do gargalo final onde a espessura da parede é de 0,399 cm (0,157 polegada), é pelo menos cerca de 5°C (41°F) mais elevada - preferivelmente 10°C (50°F) mais elevada - do que a temperatura de reauecimento média obténível por uma forma de graduação de teste de 13,34 cm
30 (5,25 polegadas) idêntica de outra maneira (isto é, sem um aditivo de regime de aquecimento) como medido em uma máquina de moldagem por sopro de laboratório Sidel SB01 que opera em uma taxa de produção de 1.000

garrafas por hora e usando oito lâmpadas em níveis de força total entre cerca de 65 por cento e 90 por cento.

Alternativamente, o regime de aquecimento intrínseco da resina de poliéster pode ser descrito por sua absorção característica de energia. A este respeito, a radiação eletromagnética existe sobre vários aspectos. Por exemplo, a radiação eletromagnética pode ser medida nas faixas ultravioleta, visível, perto do infravermelho e infravermelho. O espectro de luz visível está entre cerca de 430 nm e 690 nm. Este espectro é limitado pela radiação ultravioleta e radiação infravermelha, respectivamente. Com respeito ao perfil de reaquecimento do poliéster, a radiação perto do infravermelho (NIR) é de interesse particular.

Mais especificamente, o regime de aquecimento intrínseco da resina de poliéster pode ser caracterizado por sua absorvência de radiação eletromagnética. A absorvência é descrita por Beer's Law, que é expressa como a equação 1:

$$\text{Eq. 1} \quad A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

em que

A é a absorvência de radiação eletromagnética por uma amostra,

ϵ é a constante de proporcionalidade da amostra (isto é, "capacidade de absorção molar"),

l é o comprimento do caminho da amostra através do qual a radiação eletromagnética deve passar, e

c é a concentração da amostra (tipicamente medida em moles/litro).

Com respeito à resina de poliéster, no entanto, a equação 1 pode ser simplificada. Para uma resina de poliéster particular, a capacidade de absorção molar e a concentração de amostra podem ser ignoradas. Além do mais, uma conexão linear existe entre a absorvência e o comprimento do caminho (isto é, espessura da amostra). Assim, para uma resina polimérica, a absorvência (A) pode ser calculada a partir da transmitância (T) como se segue:

Eq. 2 $A = \log(100) - \log(\%T)$

A equação 2 é ainda simplificada como expressa na equação 3:

Eq. 3 $A = 2 - \log(\%T)$

Em resumo, a transmitância é a relação da intensidade da radiação eletromagnética que passa através da resina polimérica para a intensidade da radiação eletromagnética que entra na resina polimérica. Como aqui relatado, a absorvência, que é calculada a partir da conexão expressa na equação 3, descreve a radiação eletromagnética que uma resina de tereftalato de polietileno não cristalina deixa de transmitir.

Como observado anteriormente, as resinas de tereftalato de polietileno da presente invenção geralmente possuem absorvência (A) de pelo menos cerca de $0,18 \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm. Além do mais, as presentes resinas de tereftalato de polietileno tipicamente possuem absorvência (A) de pelo menos cerca de $0,20 \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm, preferivelmente possuem absorvência (A) de pelo menos cerca de $0,24 \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm de absorvência (A), e mais preferivelmente possuem absorvência (A) de pelo menos cerca de $0,28 \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm de absorvência (A).

Aqueles versados na técnica entenderão que como aqui usado o disjuntivo (isto é, "ou") inclui o conjuntivo (isto é, "e"). Além do mais, com respeito ao presente relatório descritivo, a absorvência é relatada para poliéster não cristalino.

Em suas modalidades mais preferidas, as resinas de tereftalato de polietileno possuem uma absorvência (A) de pelo menos cerca de $0,25 \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm, e preferivelmente uma absorvência (A) de pelo menos cerca de $0,30 \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm. Em algumas modalidades, as resinas de tereftalato de polietileno possuem uma absorvência (A) de pelo menos cerca

de $0,30 \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm, e nas modalidades particulares uma absorvência (A) de pelo menos cerca de $0,40 \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm. Estas resinas de tereftalato de polietileno podem ser obtidas mediante a inclusão entre cerca de 10 e 100 ppm de um espinélio negro de cromita de cobre,

A este respeito, a absorvência foi determinada dentro dos espectros visíveis e NIR tanto para uma resina de tereftalato de polietileno não intensificada não cristalina (PET) quanto para uma resina de tereftalato de polietileno de outra maneira idêntica, embora intensificada com 22 ppm de um aditivo de regime de aquecimento de espinélio de negro de cromita de cobre (PET/espinélio). A Tabela 7 (abaixo) relata a absorvência para estas resinas de poliéster em 550 nm, 700 nm e 1280 nm:

TABELA 7

Absorvência (cm^{-1})	550 nm	700 nm	1100 nm	1280 nm
PET	0,209	0,170	0,145	0,144
PET/espinélio	0,399	0,374	0,314	0,314

Os comprimentos de onda relatados na Tabela 7 (acima) são significativos. Em particular, 550 nm está próximo do ponto médio do espectro de luz visível e 700 nm está próximo da extremidade superior do espectro visível. Além do mais, como descrito nas Figuras 13-14, a absorvência para o tereftalato de polietileno não intensificado é quase plana (isto é, a inclinação é de cerca de 0) em 1100 nm e 1280 nm, desse modo facilitando as medições de repetição nestes comprimentos de onda dentro do espectro NIR.

Para intensificar a cor, é preferível que os aditivos de regime de aquecimento promovam a absorção de mais radiação NIR e quantidades menores de radiação visível. Isto pode ser descrito pela relação de absorção como aqui definido. Em resumo, para uma resina de poliéster, a relação de absorção é simplesmente o antilog da absorvência em um primeiro comprimento de onda dividido pelo antilog da absorvência em um segundo comprimento de onda. Isto é expresso na equação 4:

Eq. 4 relação de absorção = (antilog A_1)/(antilog A_2)

em que

A_1 é a absorvência em um primeiro comprimento de onda, e

A_2 é a absorvência em um segundo comprimento de onda.

- 5 Com respeito à relação de absorção, o primeiro comprimento de onda tipicamente está dentro do espectro NIR (por exemplo, 1280 nm) e o segundo comprimento de onda está dentro do espectro visível (por exemplo, 550 nm). A tabela 48 (abaixo) indica que o tereftalato de polietileno intensificado com 22 ppm de espínlio de cromita de cobre possui seletividade de absorção similar àquela do tereftalato de polietileno não intensificado, a despeito de ter absorvência significativamente mais elevada (por exemplo, absorvência maior do que $0,30 \text{ cm}^{-1}$ tanto em 1100 nm quanto em 1280 nm).

TABELA 48

Relação de Absorção	1100:550	1280:550	1100:700	1280:700
PET	0,864	0,862	0,945	0,943
PET/espínlio	0,822	0,822	0,871	0,871

- 15 As presentes resinas de tereftalato de polietileno preferivelmente possuem uma relação de absorção de 1100:550 de pelo cerca de 70 por cento ou em uma relação de absorção de 1280:550 de pelo menos cerca de 70 por cento. Mais preferivelmente, as presentes resinas de tereftalato de polietileno possuem uma relação de absorção de 1100:550 de pelo menos cerca de 75 por cento ou uma relação de absorção de 1280:550 de pelo menos cerca de 75 por cento. Em algumas modalidades, as presentes resinas de tereftalato de polietileno preferivelmente possuem uma relação de absorção de 1100:550 de pelo menos cerca de 80 por cento ou uma relação de absorção de 1280:550 de pelo cerca de 80 por cento.

- 25 Similarmente, as presentes resinas de tereftalato de polietileno preferivelmente possuem uma relação de absorção de 1100:700 de pelo menos cerca de 85 por cento ou uma relação de absorção de 1280:700 de pelo menos cerca de 85 por cento. Em algumas modalidades, as presentes resinas de tereftalato de polietileno possuem uma relação de absorção de 1100:700 de pelo menos cerca de 90 por cento (por exemplo, 95 por cento

ou mais) ou uma relação de absorção de 1280:700 de pelo cerca de 90 por cento (por exemplo, 95 por cento ou mais).

Com respeito à presente descrição, a absorvência foi determinada para placas de poliéster não cristalina de três milímetros (3 mm) usando um Foss Series 6500 Transport Analyzer. Este instrumento é típico daqueles capazes de medir a transmitância nos espectros visíveis e NIR em que os fatores de instrumentação (por exemplo, lâmpada, detector, vibração e filtração de ar) podem afetar as medições de absorvência. Naturalmente, o uso de padrões e calibrações apropriados está dentro da compreensão daqueles versados na técnica.

Para controlar a variabilidade de teste, os dados de absorvência devem ser normalizados em um comprimento de onda incidente de 2132 nm tal que a absorvência correspondente seja $0,473 \text{ mm}^{-1}$ (isto é, $4,73 \text{ cm}^{-1}$). Neste comprimento de onda os aditivos possuem efeito modesto sobre a absorvência para o tereftalato de polietileno não cristalino.

Os inventores também consideraram o efeito da refletância da amostra, mas determinaram que pode ser negligenciado quando se determina a absorvência das resinas de poliéster. Em resumo, a refletância é a radiação que foi dispersada a partir da superfície de um sólido, líquido ou gás. A energia eletromagnética refletida é expressa em relação à energia absorvida e a energia transmitida como expresso na equação 5:

$$\text{Eq. 5} \quad I_0 = I_A + I_T + I_R$$

em que

I_0 é a energia incidente,
 I_A é a energia absorvida,
 I_T é a energia transmitida, e
 I_R é a energia refletida.

Como descrito anteriormente, a absorvência é derivada da transmitância. Vide a equação 3. A refletância é geralmente não medida, e desse modo os inventores têm considerado que se ignorando a refletância se introduz erros substanciais na determinação da absorvência.

A este respeito, daria a impressão de que uma placa de poliéster

tendo uma superfície polida teria uma refletância mais elevada do que uma placa de poliéster tendo um acabamento "mate" ou outro não refletivo. Se a refletância não for considerada, aumentando a refletância daria a impressão de diminuir a transmitância. De acordo com a equação 3, isto deve ter o efeito de falsamente aumentar a absorvência calculada.

Portanto, para reduzir a refletância absoluta e controlar a variabilidade de refletância, as placas de poliéster devem ter um acabamento consistente através das bateladas (isto é, semipolido). Acredita-se que mediante o controle das propriedades físicas das placas de poliéster desta maneira, a refletância se torna insignificante na avaliação da absorvência e relação de absorção.

Aqueles versados na técnica saberão que existem dois métodos principais para a produção de tereftalato de polietileno. Cada um destes métodos reage um componente de tereftalato e um componente de diol (isto é, um componente de tereftalato e um componente de diol) para formar os pré-polímeros de tereftalato de polietileno, e depois polimeriza os pré-polímeros (isto é, policondensação em fase de fusão e/ou polimerização em estado sólido) para formar polímeros de tereftalato de polietileno. Estes métodos são bem-conhecidos por aqueles qualificados na técnica.

Um método emprega uma reação de esterificação direta usando ácido tereftálico e excesso de etileno glicol. Neste método, a etapa anteriormente mencionada de reagir um componente de tereftalato e um componente de diol inclui reagir o ácido tereftálico e etileno glicol em uma reação de esterificação aquecida para formar monômeros e oligômeros de ácido tereftálico e etileno glicol, assim como um subproduto de água. Para permitir a reação de esterificação avançar essencialmente para conclusão, a água deve ser continuamente removida quando for formada. Os monômeros e oligômeros são subsequente de forma catalítica polimerizados através da policondensação (isto é, polimerização em fase de fusão e/ou em estado sólido) para formar poliéster de tereftalato de polietileno. Como observado, o etileno glicol é continuamente removido durante a policondensação para criar cinéticos de reação favoráveis.

O outro método envolve uma reação de troca de éster de duas etapas e polimerização usando tereftalato de dimetila e excesso de etileno glicol. Nesta técnica, a etapa anteriormente mencionada de reagir um componente de tereftalato e um componente de diol inclui reagir tereftalato de dimetila e etileno glicol em uma reação de troca de éster catalisado aquecida (isto é, transesterificação) para formar monômeros de bis(2-hidroxietila)-tereftalato, assim como metanol como um subproduto. Para permitir a reação de troca de éster avançar essencialmente para a conclusão, o metanol deve ser continuamente removido quando for formado. O produto de monômero de bis(2-hidroxietil)tereftalato é depois cataliticamente polimerizado através da policondensação (isto é, polimerização em fase de fusão e/ou em estado sólido) para produzir polímeros de tereftalato de polietileno. Os polímeros de tereftalato de polietileno resultantes são substancialmente idênticos ao polímero de tereftalato de polietileno resultante da esterificação direta usando ácido tereftálico, embora com algumas diferenças químicas menos importantes (por exemplo, diferenças de grupo terminal).

O poliéster de tereftalato de polietileno pode ser produzido em um processo de batelada, em que o produto da troca de éster ou reação de esterificação é formado em um recipiente e depois transferido para um segundo recipiente agitado para polimerização (isto é, polimerização em fase de fusão). Geralmente, a reação de policondensação continua no segundo recipiente até que a força usada pelo agitador indique que a fusão de poliéster tenha alcançado a viscosidade intrínseca desejada e, assim, o peso molecular desejado. Mais comercialmente praticável, no entanto, é realizar as reações de esterificação ou de troca de éster, e depois a reação de polimerização como um processo contínuo. A produção contínua do tereftalato de polietileno resulta em maior produção, e dessa maneira é mais típico em instalações de fabricação em grande escala.

Na presente invenção, a reação de esterificação direta é preferível sobre o mais antigo, reação de troca de éster de duas etapas. O ácido tereftálico de esterificação direta não é apenas mais econômica, mas muitas vezes produz resinas de tereftalato de polietileno tendo melhores cores.

A este respeito e como observado, o método de esterificação direta tipicamente reage o ácido tereftálico e o etileno glicol junto de não mais do que cerca de 12 por cento em mol de modificadores de diácido e diol para formar monômeros de peso molecular baixo, oligômeros e água.

- 5 Em particular, catalisadores tanto de titânio quanto de cobalto são adicionados durante a esterificação visto que isto foi observado melhorar a cor das resinas de tereftalato de polietileno resultantes. A resina de tereftalato de polietileno pode opcionalmente incluir outros catalisadores, tais como catalisadores com base em alumínio, catalisadores com base em manganês, ou
- 10 catalisadores com base em zinco.

- Mais especificamente, o catalisador de titânio é introduzido em uma quantidade suficiente com relação à resina de tereftalato de polietileno final para incluir entre cerca de 2 e 50 ppm de titânio elementar. Da mesma maneira, o catalisador de cobalto é introduzido em uma quantidade suficien-
- 15 te com relação à resina de tereftalato de polietileno para incluir entre cerca de 10 e 50 ppm de cobalto elementar. Para impedir a fragmentação do processo (por exemplo, tubulação entupida), é recomendado que os catalisadores de titânio e cobalto sejam introduzidos em um recipiente de esterificação por um meio de liberação diferente.

- 20 A inclusão de um catalisador de titânio ou cobalto aumenta a taxa de esterificação e policondensação e, em consequência, a produção das resinas de tereftalato de polietileno. Estes catalisadores, no entanto, eventualmente degradarão o polímero de tereftalato de polietileno. Por exemplo, a degradação pode incluir a descoloração do polímero (por exemplo,
- 25 amarelamento), formação de acetaldeído, ou redução do peso molecular. Para reduzir estes efeitos indesejáveis, compostos estabilizantes podem ser empregados para seqüestrar ("acalmar") os catalisadores. Os estabilizantes mais comumente usados contêm fósforo, tipicamente na forma de fosfatos e fosfitos.

- 30 Conseqüentemente, a presente resina tipicamente inclui um estabilizante de fósforo. A este respeito, o estabilizante de fósforo pode ser introduzido nos polímeros de tereftalato de polietileno de modo que o fósforo

esteja presente na resina resultante, sobre uma base elementar, em uma quantidade menor do que cerca de 100 ppm (por exemplo, entre 2 e 100, tal como entre cerca de 15 e 75), tipicamente em uma quantidade menor do que cerca de 60 ppm (por exemplo, entre cerca de 10 e 20 ppm), e mais tipicamente em uma quantidade entre cerca de 3 e 40 ppm (por exemplo, entre cerca de 5 e 15 ppm). Em uma modalidade exemplar, o fósforo está presente na resina resultante em uma quantidade menor do que cerca de 10 ppm (isto é, entre cerca de 2 e 10 ppm). Em uma outra modalidade exemplar, o fósforo está presente na resina resultante em uma quantidade maior do que cerca de 15 ppm (por exemplo, entre cerca de 20 e 50 ppm). O estabilizante de fósforo pode ser introduzido na fase de fusão a qualquer momento após a esterificação, mas é tipicamente adicionado na fusão logo que a policondensação esteja essencialmente completa.

Embora a adição de um estabilizante de fósforo na fusão polimérica em um reator de batelada seja um processo relativamente simples, numerosos problemas surgem se os estabilizantes forem adicionados na produção contínua de tereftalato de polietileno. Por exemplo, embora a adição no princípio do estabilizante impeça a descoloração e degradação do poliéster, ela também causa rendimento reduzido de produção (isto é, diminui as taxas de reação de policondensação). Além disso, os estabilizantes de fósforo são tipicamente dissolvidos em etileno glicol, a adição dos quais ainda retarda o processo de polimerização. Conseqüentemente, a adição no princípio do estabilizante no processo de polimerização requer uma escolha indesejável entre o rendimento de produção e a estabilidade térmica do polímero. Como aqui usado, "estabilidade térmica" se refere a uma taxa baixa de geração de acetaldeído (por exemplo, menos do que cerca de 5 ppm), descoloração baixa, e retenção de peso molecular seguindo ao subsequente tratamento térmico ou outro processamento.

A adição posterior do estabilizante de fósforo pode fornecer insuficiente oportunidade para o estabilizante completamente se misturar com o polímero. Conseqüentemente, o estabilizante de fósforo não pode impedir a degradação e descoloração do poliéster. Além disso, a adição do estabili-

zante de fósforo durante o processamento de polímero é muitas vezes inconveniente e não fornece economias de escala.

A Patente U.S. número 5.376.702 como um Process and Apparatus for the Direct and Continuous Modification of Polymer Melts descreve a

5 divisão de uma corrente de fusão polimérica em uma corrente não modificada em uma corrente de ramificação que recebe aditivos. Em particular, uma corrente lateral leva uma porção da corrente de ramificação para um extrusor, onde os aditivos são introduzidos. Tais técnicas, no entanto, não são apenas complicadas, mas também de grande valor, requerendo um extrusor

10 helicoidal e tubulação de fusão para processar os aditivos. Conseqüentemente, tais arranjos são inconvenientes e mesmo impraticáveis onde as concentrações totais de aditivo são baixas (por exemplo, menos do que um por cento em peso).

Certos problemas associados com a adição tardia de estabilizante são discursados na Patente U.S. número 5.898.058 como um Method of

15 Post-Polymerization Stabilization of High Activity Catalysts in Continuous Polyethylene Terephthalate Production, que descreve um método de estabilização dos catalisadores de polimerização de atividade elevada na produção de tereftalato de polietileno contínua. Esta patente, que comumente designada com este pedido, é por meio desta aqui incorporada inteiramente por

20 referência.

Em particular, a Patente U.S. número descreve a adição de um estabilizante, que preferivelmente contém fósforo, no ou após o final da reação de polimerização e antes do processamento do polímero. Isto desativa o

25 catalisador de polimerização e aumenta a produção do poliéster sem adversamente afetar a estabilidade térmica do poliéster de tereftalato de polietileno. A este respeito, a Patente U.S. nº 5.898.058 descreve que "estabilizante suficiente deve ser empregado de modo que o fósforo esteja presente em uma faixa de cerca de 25 a cerca de 150 ppm com base no rendimento teórico do polímero". Embora uma melhora notável sobre as técnicas convencionais, a Patente U.S. nº 5.898.058 ensina a adição do estabilizante sem

30 um veículo. Conseqüentemente, a adição de sólidos no polímero necessita

do uso custoso de um extrusor.

O pedido U.S. anteriormente mencionado Nº de série 09/738.150 como Methods of Post-Polymerization Injection in Continuous Polyethylene Terephthalate Production, atualmente Patente U.S. número 6.599.596, apresenta um processo para a produção de poliéster de tereftalato de polietileno de alta qualidade que melhora as técnicas de adição de estabilizante descritas pela Patente U.S. número 5.898.058 comumente designada.

Mais especificamente, o pedido U.S. Nº de série 09/738.150 descreve um método para a introdução tardia de aditivos em um processo para a produção de tereftalato de polietileno. Os aditivos são introduzidos durante, e preferivelmente após, a policondensação dos polímeros de tereftalato de polietileno. Em particular, o método emprega um veículo reativo que não apenas funciona como um veículo de liberação para um ou mais aditivos, mas também reage com o tereftalato de polietileno, desse modo ligando o veículo na resina de tereftalato de polietileno. Além do mais, o pedido U.S. Nº de série 09/738.150 descreve que isto pode ser obtido usando um sistema de liberação de aditivo simplificado que não requer o uso de um extrusor. (Pedido U.S. Nº de série 09/932.150, como Methods of Post-Polymerization Extruder Injection in Polyethylene Terephthalate Production, agora Patente U.S. número 6.569.991, que é uma continuação em parte do pedido U.S. Nº de série 09/738.150, descreve um método para a introdução de aditivo tardia em um extrusor durante um processo para a produção de tereftalato de polietileno).

Os estabilizantes de fósforo aqui descritos podem ser introduzidos nos polímeros de tereftalato de polietileno diretamente, como um concentrado em tereftalato de polietileno, ou como um concentrado em um veículo líquido. O ponto preferido de adição no processo de polimerização de tereftalato de polietileno é após a conclusão da policondensação (isto é, misturado com a corrente polimérica de fusão após o recipiente de polimerização final). Aqueles versado na técnica observarão que se adicionado para desativar um ou mais catalisadores de polimerização, o fósforo pode ser in-

5 introduzido em quantidades suficientes para alcançar este objetivo. O fósforo em excesso da quantidade requerida para desativar os catalisadores de polimerização (por exemplo, mais do que cerca de 60 ppm e talvez ainda mais do que 100 ppm, tal como 150 pm) pode ser desnecessário, mas não especialmente prejudicial à resina de tereftalato de polietileno resultante.

10 O estabilizante de fósforo é tipicamente introduzido nos polímeros de tereftalato de polietileno através de um veículo reativo, em vez de através de um veículo inerte ou nenhum veículo absolutamente. O veículo reativo, que preferivelmente possui um peso molecular de mais do que cerca de 200 g/mol e menos do que cerca de 10.000 g/mol pode ser introduzido durante a policondensação, ou mais tipicamente após a policondensação estar completa. Em qualquer caso, o veículo reativo deve ser introduzido nos polímeros de tereftalato de polietileno em quantidades tais que as propriedades poliméricas volumosas não sejam prejudicialmente afetadas.

15 Como uma matéria geral, o veículo reativo deve preparar não mais do que cerca de um por cento em peso da resina de tereftalato de polietileno (isto é, 10.000 ppm). Preferivelmente, o veículo reativo é introduzido nos polímeros de tereftalato de polietileno em quantidades tais que sua concentração na resina polimérica é menor do que cerca de 1.000 ppm (isto é, 0,1 por cento em peso). A redução do veículo reativo em quantidades tais que sua concentração na resina polimérica seja menor do que 500 ppm (isto é, 0,05 por cento em peso) ainda reduzirá os efeitos adversos potenciais nas propriedades poliméricas volumosas.

25 Mais preferivelmente, o veículo reativo possui um ponto de fusão que garante que seja líquido ou pasta fluida em temperaturas próximas a ambiente. As temperaturas próximas a ambiente não apenas simplificam as operações da unidade (por exemplo, extrusor, aquecedores e tubulação), mas também minimizam a degradação dos aditivos particulados inertes. Como aqui usado, o termo "próxima a ambiente" inclui temperaturas entre 30 cerca de 20 °C e 60 °C.

 Em geral, os veículos reativos tendo grupos funcionais de carboxila, hidroxila ou amina são favorecidos. Preferíveis são os polióis, especial-

mente os polióis de poliéster e polióis de poliéter, tendo um peso molecular que é suficientemente elevado tal que o poliol substancialmente não reduzirá a viscosidade intrínseca do polímero de tereftalato de polietileno, e uma viscosidade que facilita o bombeamento do poliol. O polietileno glicol é um poliol preferido. Outros polióis exemplares incluem poliéteres funcionais, tais como polipropileno glicol que é preparado a partir do óxido de propileno, copolímeros aleatórios e de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno, e politetrametileno glicol que é derivado da polimerização de tetrahidrofurano.

Alternativamente, o veículo reativo pode incluir ácidos e anidridos dímeros ou trímeros. Em uma outra modalidade, o veículo reativo pode possuir, além dos ou em lugar dos grupos funcionais terminais, grupos funcionais internos (por exemplo, ésteres, amidas e anidridos) que reagem com os polímeros de tereftalato de polietileno. Em mais uma outra modalidade, o veículo reativo pode incluir ésteres, amidas ou anidridos não funcionais o qual é capaz de reagir nos polímeros de tereftalato de polietileno durante a polimerização em estado sólido e o qual não fará com que os polímeros de tereftalato de polietileno sofram perda da viscosidade intrínseca durante os processos de moldagem por injeção.

Em vista do precedente, um método exemplar de produção da resina de tereftalato de polietileno catalisado por titânio da presente invenção inclui reagir, em uma reação de esterificação aquecida, uma porção de diácido que inclui pelo menos 94 por cento em mol de ácido tereftálico e uma porção de diol que inclui pelo menos 94 por cento de etileno glicol.

Para muitas aplicações, os modificadores de diácido e diol devem ser incluídos tais que o polímero de tereftalato de polietileno resultante possui menos do que cerca de 6 por cento em mol de substituição de comonomero. O componente de diácido pode incluir entre cerca de 1,6 e 2,4 por cento em mol de ácido isoftálico com o resíduo de ácido tereftálico, e o componente de diol pode incluir 1,6 por cento em mol de dietileno glicol e o resíduo de etileno glicol. Por exemplo, uma resina de tereftalato de polietileno que é útil para a produção de pré-formas e garrafas de refrigerante carbonatado de clareza elevada e alta resistência pode incluir entre cerca de 2 e 3

por cento molar de ácido isoftálico (por exemplo, cerca de 2,4 por cento molar) e menos do que cerca de 3 por cento molar de dietileno glicol (por exemplo, menos do que 2,4 por cento molar).

5 A reação de esterificação é catalisada tanto por titânio quanto por cobalto para formar monômeros e oligômeros de modificadores de ácido e diácido tereftálico, e modificadores etileno glicol e diol, assim como água, que é continuamente removida quando é formada para permitir a reação de esterificação avançar essencialmente para a conclusão. O catalisador de titânio e o catalisador de cobalto são concorrentemente introduzidos em
10 quantidades suficientes com relação a resina de tereftalato de polietileno para incluir entre cerca de 2 e 50 ppm (por exemplo, 5 a 15 ppm) de titânio elementar e entre cerca de 10 e 50 ppm de cobalto elementar (por exemplo, 20 a 30 ppm).

Os monômeros e oligômeros são depois polimerizados através
15 da policondensação de fase de fusão para formar polímeros de tereftalato de polietileno. Um estabilizante de fósforo é depois introduzido nos polímeros de tereftalato de polietileno, preferivelmente usando um veículo reativo. Como observado, o veículo reativo facilita a mistura uniforme dentro da fusão polimérica. O estabilizante de fósforo é tipicamente introduzido nos políme-
20 ros de tereftalato de polietileno tais que o fósforo está presente na resina resultante, em uma base elementar, em uma quantidade menor do que cerca de 100 ppm, tipicamente entre cerca de 2 e 60 ppm (por exemplo, entre cerca de 20 e 50 ppm).

A policondensação de fase em fusão geralmente continua até
25 que os polímeros de tereftalato de polietileno alcancem uma viscosidade intrínseca maior do que cerca de 0,50 dL/g (por exemplo, maior do que cerca de 0,55 dL/g), mais tipicamente maior do que cerca de 0,60 dL/g (por exemplo, maior do que cerca de 0,65 dL/g), e talvez maior do que cerca de 0,70 dL/g (por exemplo, entre cerca de 0,70 dL/g e 0,90 dL/g, ou maior do que
30 cerca de 0,75 dL/g, tal como entre cerca de 0,78 e 0,86 dL/g).

Portanto, os polímeros de tereftalato de polietileno são formados em péletes, que são depois cristalizados e, opcionalmente, polimerizados no

estado sólido para uma viscosidade intrínseca maior do que cerca de 0,70 dL/g (por exemplo, maior do que cerca de 0,75 dL/g) e mais tipicamente maior do que cerca de 0,80 dL/g (por exemplo, entre cerca de 0,81 e 0,87 dL/g). Em alguns exemplos, os polímeros de tereftalato de polietileno podem

5 ser polimerizados no estado sólido para uma viscosidade intrínseca maior do que cerca de 0,85 dL/g ou 0,90 dL/g. Em muitos exemplos, os polímeros de tereftalato de polietileno são polimerizados no estado sólido em uma viscosidade intrínseca de menos do que 0,86 dL/g (por exemplo, 0,75 a 0,78 dL/g).

Um veículo reativo exemplar é um poliol (por exemplo, polietileno glicol) tendo um peso molecular que permite o poliol ser bombeado nas

10 temperaturas próximas à ambiente (por exemplo, menos do que cerca de 60 °C) e que é introduzido nos polímeros de tereftalato de polietileno em quantidades tais que as propriedades volumosas dos polímeros de tereftalato de polietileno não são prejudicialmente afetadas (por exemplo, quantidades tais

15 que sua concentração nos polímeros é menor do que cerca de um por cento em peso). Os polímeros de tereftalato de polietileno são depois formados em lascas (ou péletes através de um cortador de polímero) antes de serem polimerizados em estado sólido. Importantemente, o veículo reativo a poliol combina com o polímero de tereftalato de polietileno tal que não é extraível

20 durante as subsequentes operações de processamento (por exemplo, formação de pré-formas de poliéster ou recipientes de bebida).

Outros aditivos podem ser incorporados através de veículo reativo nas resinas de tereftalato de polietileno da presente invenção. Tais aditivos incluem intensificadores de regime de aquecimento da pré-forma, aditivos

25 redutores da fricção, absorvedores de UV, aditivos particulados inerte (por exemplo, argilas e sílicas), colorantes, antioxidantes, agentes de ramificação, agentes de barreira de oxigênio, agentes de barreira de dióxido de carbono, seqüestrantes de oxigênio, retardadores de chama, agentes de controle da cristalização, agentes redutores de acetaldeído, modificadores

30 de impacto, desativadores de catalisador, intensificadores da força de fusão, agentes antiestáticos, lubrificantes, prolongadores de cadeia, agentes de nucleação, solventes, cargas e plastificantes.

A adição tardia é especialmente desejável onde os aditivos são voláteis ou sujeitos à degradação térmica. A injeção de aditivo convencional antes da policondensação, tal como durante um estágio de esterificação na síntese de poliéster, ou no princípio durante o estágio de policondensação, sujeita os aditivos a várias horas de alta temperatura (maior do que 260 °C) e condições de pressão reduzida (menos do que 10 torr). Conseqüentemente, os aditivos que possuem pressão de vapor significativa nestas condições serão perdidos no processo. Vantajosamente, a adição tardia através do veículo reativo significativamente reduz o tempo em que os aditivos são expostos às temperaturas elevadas de policondensação.

Como será compreendido por aqueles versados na técnica, as macromoléculas são consideradas de serem polímeros em uma viscosidade intrínseca de cerca de 0,45 dL/g. Para o tereftalato de polietileno, este aproximadamente traslada a um peso molecular de pelo menos cerca de 13.000 g/mol. Neste peso molecular, os polímeros de tereftalato de polietileno possuem peso molecular suficiente, propriedades mecânicas, resistência em fusão, e cristalinidade para facilitar o processamento do polímero.

Ao contrário, os veículos reativos de acordo com a presente invenção possuem pesos moleculares que são menos do que cerca de 10.000 g/mol (por exemplo, entre cerca de 200 g/mol e 10.000 g/mol). O peso molecular do veículo reativo é geralmente menor do que 6000 g/mol, tipicamente menor do que 4000 g/mol, mais tipicamente entre cerca de 300 e 2000 g/mol, e o mais típico entre cerca de 400 e 1.000 g/mol. Como aqui usado, o peso molecular se refere ao peso molecular médio numérico, em vez do peso molecular médio ponderado.

As Figuras 15 e 16 ilustram a perda teórica de viscosidade intrínseca como uma função da concentração de veículo reativo em vários pesos moleculares. A Figura 15 descreve o impacto do veículo reativo sobre o tereftalato de polietileno tendo uma viscosidade intrínseca de 0,63 dL/g. Similarmente, a Figura 16 descreve o impacto do veículo reativo sobre o tereftalato de polietileno tendo viscosidade intrínseca de 0,45 dL/g. Observar que em qualquer concentração, os veículos reativos tendo pesos moleculares

mais elevados têm perda do efeito adverso na viscosidade intrínseca da resina polimérica.

Em um processo exemplar, a alimentação contínua de ácido tereftálico e excesso de etileno glicol entra em um recipiente de esterificação direta. O recipiente de esterificação é operado em uma temperatura entre 5
cerca de 240 °C e 290 °C e em uma pressão entre 34,47 e 586,05 kPa (5 e 85 psia) (por exemplo, pressão atmosférica) entre cerca de uma e cinco horas. A reação de esterificação, que é tipicamente catalisada usando catalisadores tanto de titânio quanto de cobalto, forma monômeros de peso molecular baixo, oligômeros e água. A água é removida quando a reação prossegue 10
para fornecer equilíbrio de reação favorável.

Depois disso, os monômeros e oligômeros de peso molecular baixo são polimerizados através da policondensação para formar poliéster de tereftalato de polietileno. Este estágio de policondensação geralmente 15
emprega uma série de dois ou mais recipientes e é operado em uma temperatura entre cerca de 250 °C e 305 °C entre cerca de uma e quatro horas. A reação de policondensação geralmente começa em um primeiro recipiente chamado o polimerizador inferior. O polimerizador inferior é operado em uma faixa de pressão entre cerca de 0 e 70 torr (por exemplo, 10 a 60 mmHg). Os 20
monômeros e oligômeros policondensam para formar pré-polímeros e polímeros de tereftalato de polietileno (isto é, a fusão polimérica), assim como etileno glicol.

Para promover cinéticos de reação favoráveis, o etileno glicol é removido da fusão polimérica usando um vácuo aplicado para impulsionar a 25
reação até a conclusão. A este respeito, a fusão polimérica é tipicamente agitada para promover a saída do etileno glicol da fusão polimérica e auxiliar a fusão polimérica altamente viscosa de se mover através do recipiente de polimerização.

Quando a fusão polimérica é alimentada em sucessivos recipientes, o peso molecular e por conseguinte a viscosidade intrínseca da fusão 30
polimérica aumentam. A temperatura ambiente de cada recipiente é geralmente aumentada e a pressão diminuída para permitir maior polimerização

em cada recipiente sucessivo.

O recipiente final, geralmente chamado o "polimerizador superior", é operado em uma pressão entre cerca de 0 e 40 torr. Semelhante ao polimerizador inferior, cada um dos recipientes de polimerização é conectado a um sistema de vácuo tendo um condensador, e cada um é tipicamente agitado para facilitar a remoção do etileno glicol e subprodutos de degradação. O tempo de permanência nos recipientes de polimerização e a taxa de alimentação do etileno glicol e ácido tereftálico no processo contínuo são determinados, em parte, com base no peso molecular alvo do poliéster de tereftalato de polietileno. Desde que o peso molecular possa ser facilmente determinado com base na viscosidade intrínseca da fusão polimérica, a viscosidade intrínseca da fusão polimérica é geralmente usada para determinar as condições de polimerização, tais como temperatura, pressão, a taxa de alimentação dos reagentes, e o tempo de permanência dentro dos recipientes de polimerização.

Observar que além da formação de polímeros de tereftalato de polietileno, as reações colaterais ocorrem as quais produzem subprodutos indesejáveis. Por exemplo, a esterificação de etileno glicol forma dietileno glicol, que é incorporado na cadeia polimérica. Como é sabido por aqueles de habilidade na técnica, o dietileno glicol diminui o ponto de amolecimento do polímero. Além do mais, os oligômeros cíclicos (por exemplo, trímero e tetrâmeros de ácido tereftálico e etileno glicol) podem ser encontrados em quantidades menores. A remoção contínua do etileno glicol quando se forma na reação de policondensação geralmente reduzirá a formação destes subprodutos.

Após a fusão polimérica existe o estágio de policondensação, tipicamente a partir do polimerizador superior, o estabilizante de fósforo é introduzido através de um veículo reativo. Depois disso, a fusão polimérica é geralmente filtrada e extrusada. Após a extrusão, o tereftalato de polietileno é resfriado bruscamente, tipicamente mediante a pulverização com água, para solidificá-lo. O poliéster de tereftalato de polietileno solidificado é cortado em lascas ou péletes para propósitos de armazenagem e manipulação.

Os péletes de poliéster tipicamente possuem uma massa média de cerca de 15 a 20 mg. Como aqui usado, o termo "péletes" é usado de uma forma geral para se referir a lascas, péletes, e similares.

Embora o debate anterior assuma um processo de produção contínua, será entendido que a invenção não é desse modo limitada. Os ensinamentos aqui descritos podem ser aplicados aos processos semicontínuos e mesmo em processos de batelada.

Como será conhecido por aqueles versados na técnica, os péletes formados a partir dos polímeros de tereftalato de polietileno podem ser submetidos à cristalização e, se necessário, a polimerização em estado sólido para aumentar o peso molecular da resina de tereftalato de polietileno. Quando comparado com antimônio, por exemplo, o titânio é substancialmente menos ativo como um catalisador de SSP. Assim, para facilitar a polimerização de fase sólida das resinas de tereftalato de polietileno, catalisadores de SSP complementares são introduzidos na fusão polimérica antes da polimerização de fase sólida, tipicamente durante a policondensação.

Os catalisadores de SSP preferidos incluem os metais do Grupo I e Grupo II. Os sais de acetato de metais do Grupo I e Grupo II (por exemplo, acetato de cálcio, acetato de lítio, acetato de manganês, acetato de potássio ou acetato de sódio) ou sais de tereftalato, podem aumentar as taxas de polimerização em estado sólido. O catalisador de SSP é tipicamente introduzido em uma quantidade suficiente com relação à resina de tereftalato de polietileno final para incluir entre cerca de 10 e 70 ppm do metal elementar.

Após a polimerização em estado sólido, as lascas de poliéster são depois re-fundidas e reextrusadas para formar pré-formas de garrafa, que podem depois disso ser formadas em recipientes de poliéster (por exemplo, garrafas de bebida). As garrafas formadas a partir das resinas e pré-formas aqui descritas preferivelmente possuem obscuridade da parede lateral de menos do que cerca de 15 por cento, mais preferivelmente menos do que cerca de 10 por cento.

Tipicamente, uma garrafa de enchimento a quente de acordo

com a presente invenção, apresenta uma mudança de dimensão circunferencial média, como medido a partir da aba da garrafa até a base da garrafa, de menos do que cerca de 3 por cento quando enchida a 90,6°C (195°F) e menos do que cerca de 5 por cento quando enchida a 96,1°C (205°F). Além disso, uma tal garrafa de enchimento a quente de acordo com a presente invenção apresenta uma mudança de dimensão circunferencial máxima a partir da aba da garrafa até a base da garrafa de menos do que cerca de 5 por cento - preferivelmente menos do que 4 por cento - quando a garrafa for enchida a 90,6°C (195°F). (Tais propriedades de contração são medidas em uma garrafa envelhecida 24 horas)

Como será compreendido por aqueles versados na técnica, o tereftalato de polietileno é tipicamente convertido em um recipiente através de um processo de duas etapas. Primeiro, uma pré-forma de garrafa amorfa (por exemplo, menos do que cerca de 4 por cento de capacidade de cristalização e tipicamente entre cerca de 4 e 7 mm de espessura) é produzida a partir da resina de garrafa mediante a fusão da resina em um extrusor e moldagem por injeção do poliéster fundido em uma pré-forma. Uma tal pré-forma geralmente possui uma área superficial externa que é pelo menos uma ordem de magnitude menor do que a superfície externa do recipiente final. A pré-forma é reaquecida para uma temperatura de orientação que é tipicamente 30°C acima da temperatura de transição vítrea (T_g).

A pré-forma reaquecida é depois colocada em um molde de garrafa por sopro e, mediante estiramento e inflação de ar com pressão elevada, se forma uma garrafa aquecida. O molde por sopro é mantido em uma temperatura entre cerca de 115 °C e 200 °C, geralmente entre cerca de 120 °C e 160 °C. Aqueles versados na técnica reconhecerão que a introdução de ar comprimido na pré-forma aquecida efetua a formação da garrafa aquecida. Assim, em uma variação, o ar comprimido é turbulentamente liberado da garrafa mediante a técnica de balayage para facilitar o resfriamento da garrafa aquecida. Acredita-se que as pré-formas de acordo com a presente invenção podem ser moldadas por sopro em garrafas de contração baixa usando pressão mais baixa do que a convencional para o ar comprimido.

Com respeito à limpidez elevada, as pré-formas de garrafa de poliéster de enchimento a quente da presente invenção, após a etapa de reaquecimento, as pré-formas são moldadas por sopro em garrafas de contração baixa dentro de um tempo de ciclo de menos do que cerca de 6 segundos (isto é, em taxas de produção normal).

Aqueles versados na técnica compreenderão que qualquer defeito na pré-forma é tipicamente transferida para a garrafa. Conseqüentemente, a qualidade da resina de garrafa usada para formar pré-formas moldadas por injeção é crítica para se obter garrafas comercialmente aceitáveis. Os aspectos das pré-formas de moldagem por injeção e garrafas de moldagem por estiramento-sopro são debatidos na Patente U.S. número 6.309.718 como Large Polyester Containers and Method for Making the Same, que é pela presente aqui incorporada inteiramente por referência.

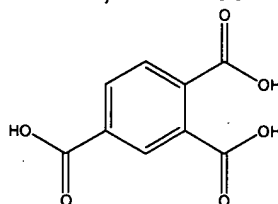
Aqueles versados na técnica ainda observarão que os agentes de ramificação podem ser incluídos em pequenas quantidades (por exemplo, menos do que cerca de 2.000 ppm) para aumentar as taxas de polimerização e melhorar os processos de produção da garrafa. Os agentes de ramificação da cadeia podem ser introduzidos, por exemplo, durante a esterificação ou polimerização de fase de fusão. Tipicamente, menos do que 0,1 por cento em mol de agente de ramificação é incluído nas resinas de tereftalato de polietileno da presente invenção.

Como aqui usado, o termo "agente de ramificação" se refere a um monômero multifuncional que promove a formação de ramificações laterais de moléculas monoméricas articuladas ao longo da cadeia polimérica principal. Vide Odian, Principles of Polymerization, pp. 18-20 (Segunda Edição 1981). O agente de ramificação da cadeia é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em álcoois ou ácidos trifuncionais, tetrafuncionais, pentafuncionais e hexafuncionais que copolimerizarão com o tereftalato de polietileno. Como será entendido por aqueles versado na técnica, um agente de ramificação trifuncional possui um sítio reativo disponível para ramificação, um agente de ramificação tetrafuncional possui dois sítios reativos disponíveis para a ramificação, um agente de ramificação pentafuncional possui três

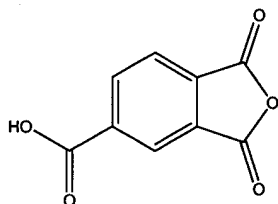
sítios reativos disponíveis para a ramificação e um agente de ramificação hexafuncional possui quatro sítios reativos disponíveis para a ramificação. Além disso, como aqui usado, o termo "agente de ramificação" abrange os dendrímeros (isto é, macromoléculas poliméricas hiperramificadas que possuem uma estrutura de ramificações sobre ramificações).

- Os agentes de ramificação da cadeia aceitáveis incluem, mas não são limitados a eles, ácido trimésico ($C_6H_3(COOH)_3$), ácido piromelítico ($C_6H_2(COOH)_4$), dianidrido piromelítico, ácido trimelítico, anidrido trimelítico, trimetilol propano ($C_2H_5C(CH_2OH)_3$), dimetilol propano ($C_2H_5C(CH_2OH)_2C_2H_4OC(CH_2OH)_2C_2H_5$), dipentaeritritol ($CH_2OHC(CH_2OH)_2C_2H_4OC(CH_2OH)_2CH_2OH$), pentaeritritol ($C(CH_2OH)_4$), ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, glicerol etoxilado, pentaeritritol etoxilado (3EO/4OH e 15 EO/4OH da Aldrich Chemicals), trimetilol propano etoxilado (2,5EO/OH e 20EO/3OH da Aldrich Chemicals), e Lutrol HF-1 (um glicerol etoxilado da BASF).

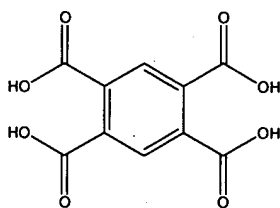
- Os agentes de ramificação da cadeia aromáticos preferidos - anéis aromáticos aparecem na nucleação de tensão de rebordo - incluem ácido trimelítico (TMLA), anidrido trimelítico (TMA), ácido piromelítico (PMLA), dianidrido piromelítico (PMDA), ácido benzofenona tetracarboxílico, dianidrido benzofenona tetracarboxílico, ácido naftaleno tetracarboxílico e dianidrido naftaleno tetracarboxílico, assim como seus derivados:



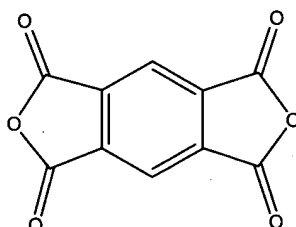
(ácido trimelítico - TMLA)



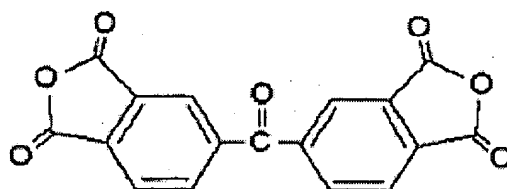
(anidrido trimelítico - TMA)



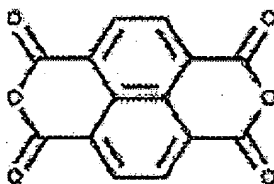
(ácido piromelítico - PMLA)



(dianidrido piromelítico - PMDA)



(dianidrido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico)



(dianidrido 1,4,5,8-naftaleno tetracarboxílico).

- 5 A inclusão de agente de ramificação de cadeia foi observada de melhorar as garrafas formadas a partir das resinas de tereftalato de polietileno presentes. As Figuras 17-26 mostram que a inclusão de agente de ramificação parece melhorar certas propriedades de garrafas de refrigerante carbonatado, tais como fragmentação por tensão cáustica e expansão de alta pressão, assim como várias características de estabilidade térmica. A este respeito, as Figuras 17-26 descrevem as resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio de acordo com a presente invenção que incluem cerca de 3,0 por cento molar de ácido isoftálico e 2,4 por cento molar de substituição de comonômero de dietileno glicol e resinas de tereftalato de polietileno catalisado por antimônio que incluem cerca de 2,8 por cento molar de ácido isoftálico e 3,0 por cento molar de substituição de comonômero de dietileno glicol. A não ser que de outra maneira mencionada, as viscosidades intrín-
- 10
- 15

secas das resinas de tereftalato de polietileno catalisado por titânio e catalisado por antimônio representadas nas Figuras 17-26 estão entre cerca de 0,80 dL/g e 0,84 dL/g.

5 Aqueles versado na técnica reconhecerão que uma resina de poliéster facilitaria as operações de formação eficientes (por exemplo, moldagem por injeção e moldagem de estiramento-sopro). Surpreendentemente, em um peso molecular desejado, as resinas de tereftalato de polietileno que incluem o agente de ramificação produzem garrafas de refrigerante carbonatado que possuem melhores propriedades físicas do que de outra maneira as resinas idênticas que omitem o agente de ramificação. Naturalmente, tais resinas de tereftalato de polietileno são adequadas não apenas para garrafas de refrigerante carbonatado, mas também outros artigos de poliéster que podem se beneficiar da resistência melhorada (por exemplo, películas, lâminas e outros recipientes).

15 Como observado, as resinas de tereftalato de polietileno da presente invenção tipicamente incluem menos do que cerca de 0,1 por cento molar de agente de ramificação. O agente de ramificação presente nas resinas de tereftalato de polietileno pode também ser expresso em termos de "ramificações equivalentes molares" por mol de polímero padronizado, que é aqui descrito com respeito ao tereftalato de polietileno não modificado.

20 Como aqui usado, o termo "ramificações equivalentes molares" se refere aos sítios reativos disponíveis para a ramificação de cadeia em uma base molar (isto é, o número de sítios reativos com excesso dos dois requeridos para formar uma molécula linear). Por exemplo, como será observado por aqueles de habilidade usual na técnica, um agente de ramificação trifuncional (por exemplo, trimetilol propano ou ácido trimetílico) possui um sítio reativo que está disponível para ramificação. Um agente de ramificação tetrafuncional (por exemplo, pentaeritritol) possui dois sítios reativos que são disponíveis para a ramificação. Similarmente, como outros exemplos, um agente de ramificação pentafuncional e um agente de ramificação hexafuncional podem possuir três e quatro sítios reativos, respectivamente, que são disponíveis para a ramificação.

Como aqui usado, o termo "polímero padronizado" se refere à unidade de repetição de tereftalato de polietileno não modificado, que possui um peso molecular de 192 g/mol. A este respeito, será compreendido por aqueles versado na técnica que, para um dado peso total de tereftalato de polietileno, substituição de comonômero, e agente de ramificação, mudando a fração molar relativa e/ou peso molecular dos modificadores de comonômero afetará os moles totais. Conseqüentemente, para manter consistência através de várias concentrações e pesos moleculares de modificadores de comonômero, a concentração de agente de ramificação de cadeia se baseia na unidade de repetição do tereftalato de polietileno não modificado.

Em outras palavras, a fração em peso de agente de ramificação deve ser calculada como se o polímero fosse produzido de apenas tereftalato de polietileno não modificado. Conseqüentemente, a fração molar e/ou peso molecular dos modificadores de comonômero podem ser menosprezados no cálculo de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado.

Conseqüentemente, como será observado por aqueles versado na técnica, uma resina de tereftalato de polietileno da presente invenção que inclui menos do que cerca de 0,1 por cento molar de um agente de ramificação de cadeia trifuncional (isto é, que fornece um sítio reativo de ramificação de cadeia disponível) pode ser caracterizado como uma resina de tereftalato de polietileno que inclui agente de ramificação em uma quantidade de menos do que cerca de 0,1 por cento de ramificações equivalentes molares de polímero padronizado como aqui definido.

Da mesma maneira, como aqui definido, uma resina de tereftalato de polietileno da presente invenção que inclui menos do que cerca de 0,1 por cento molar de um agente de ramificação de cadeia tetrafuncional (isto é, que fornece dois sítios reativos de ramificação de cadeia disponíveis), pode ser caracterizada como uma resina de tereftalato de polietileno que inclui agente de ramificação em uma quantidade menor do que cerca de 0,2 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado.

Similarmente, como aqui definido, uma resina de tereftalato de polietileno da presente invenção que inclui menos do que cerca de 0,1 por cento molar de um agente de ramificação de cadeia pentafuncional (isto é, que fornece três sítios reativos de ramificação de cadeia disponíveis), pode ser caracterizada como uma resina de tereftalato de polietileno que inclui

5 agente de ramificação em uma quantidade menor do que cerca de 0,3 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado.

Finalmente, como aqui definido, uma resina de tereftalato de polietileno da presente invenção que inclui menos do que cerca de 0,1 por cento molar de um agente de ramificação de cadeia hexafuncional (isto é, que fornece quatro sítios reativos de ramificação de cadeia disponíveis), pode ser caracterizada como uma resina de tereftalato de polietileno que inclui

10 agente de ramificação em uma quantidade menor do que cerca de 0,4 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado.

Para ilustrar esta conexão (isto é, ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado), adotar 1000 gramas de materiais de partida – cerca de 175 ppm de pentaeritritol, que possui um peso molecular

20 de 136,15 g/mol, e o tereftalato de polietileno residual. Isto é equivalente a cerca de 0,175 grama de pentaeritritol, ou 0,0013 mol de pentaeritritol, e 999,825 gramas de tereftalato de polietileno, ou 5,21 moles de unidades de repetição de tereftalato de polietileno. A fração molar de pentaeritritol em relação ao tereftalato de polietileno é, portanto, de cerca de 0,025 por cento

25 molar (isto é, $0,00025$ a $0,0013$ mol de pentaeritritol $\div$ $5,21$ moles de tereftalato de polietileno). Como observado, o pentaeritritol possui dois sítios reativos de ramificação de cadeia disponíveis. Assim, as ramificações equivalentes molares por mol de tereftalato de polietileno não modificado são de cerca de 0,050 por cento (isto é, $0,00050$ ramificação equivalente molar por mol de

30 polímero padronizado).

As resinas de tereftalato de polietileno exemplares da presente invenção podem incluir, entre outras concentrações ilustrativas, agente de

- ramificação de cadeia em uma quantidade de menos do que cerca de 0,4 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; menos do que cerca de 0,3 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; menos do que cerca de 0,2 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; menos do que cerca de 0,14 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; menos do que cerca de 0,1 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; menos do que cerca de 0,08 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; menos do que cerca de 0,075 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; menos do que cerca de 0,06 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; menos do que cerca de 0,05 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; e menos do que cerca de 0,04 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido.
- 20 Outras modalidades exemplares da invenção incluem resinas de tereftalato de polietileno que incorporam o agente de ramificação de cadeia em uma quantidade variando de cerca de 0,02 a cerca de 0,2 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; de cerca de 0,04 a cerca de 0,2 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; de 25 cerca de 0,08 a cerca de 0,2 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; de cerca de 0,03 a cerca de 0,14 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; de cerca de 0,025 a cerca de 0,1 30 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; de cerca de 0,03 a cerca de 0,08 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como

aqui definido; de cerca de 0,025 a cerca de 0,075 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; de cerca de 0,05 a cerca de 0,075 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; de cerca de 0,025 a cerca de 0,05 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; de cerca de 0,04 a cerca de 0,05 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido; de cerca de 0,01 a cerca de 0,04 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido, entre outras concentrações; e de cerca de 0,02 a cerca de 0,03 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado como aqui definido, entre outras concentrações.

A fração em peso que corresponde às ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado pode ser estimada para qualquer agente de ramificação usando a seguinte equação:

$$\text{agente de ramificação (ppm)} = (\text{MEB} \div \text{CBRS}) \cdot (\text{BAMW} \div \text{SPMW}) \cdot 10^6, \text{ em que}$$

MEB = ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado

CBRS = número de sítios reativos de ramificação de cadeia disponíveis

BAMW = peso molecular do agente de ramificação (g/mol)

SPMW = 192 g/mol – peso molecular do polímero padronizado (isto é, tereftalato de polietileno não modificado).

Assim, por exemplo, o pentaeritritol que está presente em uma quantidade entre cerca de 0,0004 e 0,00075 ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado (isto é, entre cerca de 0,04 e 0,075 por cento de ramificações equivalentes molares por mol) é equivalente a uma fração em peso entre cerca de 140 e 270 ppm quando baseado no polímero padronizado de tereftalato de polietileno não modificado (isto é, tendo um peso molecular de unidade de repetição de cerca de 192 g/mol). Esta quantidade exemplar de pentaeritritol foi observada melhorar as propriedades de

garrafas de refrigerante carbonatado formadas a partir das resinas de tereftalato de polietileno da presente invenção.

Como observado, o agente de ramificação trifuncional (por exemplo, trimetilol propano – PM = 134,17 g/mol, ou ácido trimetílico – PM = 210,15 g/mol) possui um sítio de ramificação e o agente de ramificação tetrafuncional (por exemplo, pentaeritritol – PM = 136,15 g/mol) possui dois sítios de ramificação.

Conseqüentemente, para o trimetilol propano, 0,1 por cento molar de agente de ramificação (isto é, cerca de 700 ppm) converte em 0,1 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado, e para o ácido trimelítico, 0,1 por cento molar de agente de ramificação (isto é, cerca de 1100 ppm) converte em 0,1 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado (isto é, uma conversão de 1X). Para o pentaeritritol, ao contrário, 0,1 por cento molar de agente de ramificação (isto é, cerca de 700 ppm) converte em 0,2 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado (isto é, uma conversão de 2X).

Desta maneira, por meio de comparação, o pentaeritritol em 0,1 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado converte em cerca de 350 ppm. De outra maneira mencionada, 350 ppm de pentaeritritol possui ao redor da mesma eficácia de ramificação como 700 ppm de trimetilol propano ou 1100 ppm de ácido trimetílico.

Será observado por aqueles versados nas técnicas químicas que se as ramificações equivalentes molares não foram referidas em um mol de polímero padronizado, uma concentração de agente de ramificação de cadeia (por exemplo, menos do que 0,4 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de poliéster) pode transladar à uma fração em peso levemente mais elevada ou mais baixa (isto é, ppm), dependendo na fração molar e/ou peso molecular médio dos modificadores de comonômero. Mediante o emprego de tereftalato de polietileno não modificado como o polímero padronizado, no entanto, pentaeritritol em cerca de 0,05 por cento de ramificações equivalentes molares por mol de polímero padronizado é equivalente

à uma fração em peso de cerca de 177 ppm, independente da fração molar e/ou peso molecular dos modificadores de comonômero.

Este pedido incorpora completamente por referência as seguintes patentes comumente designadas, cada uma das quais debate as relações molares estequiométricas com respeito aos grupos terminais reativos (isto é, "ramificações equivalentes molares"): Patente U.S. nº 6.623.853, como Polyethylene Glycol Modified Polyester Fibers and Method for Making the Same; Patente U.S. nº 6.582.817, como Nonwoven Fabrics Formed from Polyethylene Glycol Modified Polyester Fibers and Method for Making the Same; Patente U.S. nº 6.509.091, como Polyethylene Glycol Modified Polyester Fibers; Patente U.S. nº 6.454.982, como Method of Preparing Polyethylene Glycol Modified Polyester Filaments; Patente U.S. nº 6.399.705, como Method of Preparing Polyethylene Glycol Modified Polyester Filaments; Patente U.S. nº 6.322.886, como Nonwoven Fabrics Formed from Polyethylene Glycol Modified Polyester Fibers and Method for Making the Same; Patente U.S. nº 6.303.739, como Method of Preparing Polyethylene Glycol Modified Polyester Filaments; e Patente U.S. nº 6.291.066, como Polyethylene Glycol Modified Polyester Fibers and Method for Making the Same.

No relatório descritivo e nas figuras, as modalidades típicas da invenção foram descritas. Os termos específicos foram usados somente em um sentido genérico e descritivo e não para propósitos de limitação.

REIVINDICAÇÕES

1. Resina de tereftalato de polietileno, compreendendo:
polímeros de tereftalato de polietileno incluindo menos do que
cerca de 12 por cento molar de substituição de comonômero;
5 agente de ramificação em uma quantidade maior do que zero e
menor do que cerca de 0,08 por cento molar de ramificações equivalentes
por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato
de polietileno não modificado;
entre cerca de 2 e 50 ppm de titânio elementar;
10 menos do que cerca de 10 ppm de cobalto elementar;
menos do que cerca de 100 ppm de antimônio elementar, se
houver; e
mais do que cerca de 5 ppm de fósforo elementar; e
em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de
15 L^* de mais do que cerca de 65 como classificado no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da
CIE.
2. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 1, em que os polímeros de tereftalato de polietileno incluem entre cerca de 5 e 8 por cento molar de substituição de comonômero.
- 20 3. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 1, que compreende mais do que cerca de 20 ppm de fósforo elementar.
4. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 1, ainda compreendendo o aditivo com índice de aquecimento máximo que está presente em uma quantidade suficiente para melhorar o reaquecimento da resina.
25 5. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,50 dL/g e 0,70 dL/g.
- 30 6. Resina de tereftalato de polietileno, compreendendo:
polímeros de tereftalato de polietileno incluindo menos do que 6
por cento molar de substituição de comonômero;

agente de ramificação em uma quantidade entre cerca de 0,025 e 0,075 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado;

5 entre cerca de 2 e 25 ppm de titânio elementar;
 menos do que cerca de 100 ppm de antimônio elementar, se
 houver; e

 mais do que cerca de 20 ppm de fósforo elementar; e
 em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosi-
10 dade intrínseca entre cerca de 0,60 dL/g e 0,90 dL/g; e
 em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de
 L* de mais do que cerca de 65 como classificado no espaço de cor L*a*b* da
 CIE.

7. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindi-
15 cação 6, em que os polímeros de tereftalato de polietileno incluem entre cer-
ca de 7 e 10 por cento molar de substituição de comonômero.

8. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindi-
cação 6, ainda compreendendo (i) um aditivo com índice de aquecimento
máximo contendo metal que está presente na resina em uma quantidade
20 entre cerca de 10 e 300 ppm, e/ou (ii) um aditivo com índice de aquecimento
máximo com base em carbono que está presente na resina em uma quanti-
dade maior do que 0 ppm e menor do que cerca de 25 ppm.

9. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindi-
cação 6, ainda compreendendo entre cerca de 10 e 50 ppm de cobalto ele-
25 mentar.

10. Resina de tereftalato de polietileno, compreendendo:
polímeros de tereftalato de polietileno incluindo entre cerca de 7
e 10 por cento molar de substituição de comonômero;

 agente de ramificação, se houver, em uma quantidade menor do
30 que cerca de 0,2 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de
polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietile-
no não modificado;

entre cerca de 2 e 20 ppm de titânio elementar;
entre cerca de 10 e 50 ppm de cobalto elementar;
menos do que cerca de 75 ppm de antimônio elementar, se houver; e

- 5 mais do que cerca de 15 ppm de fósforo elementar; e
 em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,60 dL/g; e
 em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de L^* de mais do que cerca de 65 como classificado no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da
10 CIE.

11. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 10, compreendendo o agente de ramificação em uma quantidade entre cerca de 0,03 e 0,08 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado.

12. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 10, ainda compreendendo o aditivo com índice de aquecimento máximo que está presente em uma quantidade suficiente para melhorar o reaquecimento da resina.

- 20 13. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 10, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,70 dL/g e 0,90 dL/g.

14. Resina de tereftalato de polietileno, compreendendo:
 polímeros de tereftalato de polietileno incluindo mais do que 6
25 por cento molar de substituição de comonômero;

- agente de ramificação em uma quantidade maior do que 0 e menor do que cerca de 0,08 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado;

- 30 entre cerca de 10 e 25 ppm de titânio elementar;
 menos do que cerca de 100 ppm de antimônio elementar, se houver; e

aditivo com índice de aquecimento máximo que está presente em uma quantidade suficiente para melhorar o reaquecimento da resina; e em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de L^* de mais do que cerca de 65 como classificado no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE.

15. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 14, ainda compreendendo mais do que cerca de 20 ppm de fósforo elementar.

16. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 14, compreendendo:
menos do que cerca de 75 ppm de antimônio elementar, se houver; e

mais do que cerca de 15 ppm de fósforo elementar.

17. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 14, compreendendo:
menos do que cerca de 50 ppm de antimônio elementar, se houver; e

mais do que cerca de 10 ppm de fósforo elementar.

18. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 14, que compreende:
menos do que cerca de 25 ppm de antimônio elementar, se houver; e

mais do que cerca de 5 ppm de fósforo elementar.

19. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 14, ainda compreendendo entre cerca de 10 e 50 ppm de cobalto elementar.

20. Resina de tereftalato de polietileno, compreendendo:
polímeros de tereftalato de polietileno incluindo menos do que 6 por cento molar de substituição de comonômero e menos do que 12 por cento molar de substituição de comonômero;

agente de ramificação em uma quantidade maior do que zero e menor do que cerca de 0,08 por cento molar de ramificações equivalentes

por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado;

entre cerca de 2 e 20 ppm de titânio elementar;

menos do que cerca de 100 ppm de antimônio elementar, se

5 houver;

pelo menos cerca de 5 ppm de fósforo elementar; e

(i) um aditivo com índice de aquecimento máximo contendo me-

tal que está presente na resina em uma quantidade entre cerca de 10 e 300

ppm, e/ou (ii) um aditivo com índice de aquecimento máximo com base em

10 carbono que está presente na resina em uma quantidade maior do que 0 ppm e menor do que cerca de 25 ppm; e

em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,50 dL/g e 0,90 dL/g; e

em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de

15 L* de mais do que cerca de 65 como classificado no espaço de cor L*a*b* da CIE.

21. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 20, que compreende o agente de ramificação em uma quantidade entre cerca de 0,025 a cerca de 0,05 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado.

22. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 20, que compreende:

menos do que cerca de 50 ppm de antimônio elementar, se hou-

25 ver; e

mais do que cerca de 10 ppm de fósforo elementar.

23. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 20, que compreende pelo menos cerca de 20 ppm de fósforo elementar.

30 24. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com a reivindicação 20, ainda compreendendo pelo menos cerca de 10 ppm de cobalto elementar.

25. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que os polímeros de tereftalato de polietileno incluem entre cerca de 7 e 10 por cento molar de substituição de comonômero.

5 26. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende o agente de ramificação em uma quantidade entre cerca de 0,04 e 0,075 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado.

10 27. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende o agente de ramificação em uma quantidade menor do que cerca de 0,06 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado.

15 28. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende o agente de ramificação em uma quantidade maior do que cerca de 0,02 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado.

20 29. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende o agente de ramificação em uma quantidade entre cerca de 0,01 e 0,04 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado.

25 30. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que o agente de ramificação compreende um ou mais agentes de ramificação alifáticos.

30 31. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que o agente de ramificação compreende um ou mais agentes de ramificação aromáticos.

32. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que o agente de ramificação compre-

ende um ou mais agentes de ramificação etoxilados.

33. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que o agente de ramificação compreende dendrímereos.

5 34. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que o agente de ramificação é selecionado do grupo consistindo em álcoois ou ácidos trifuncionais, tetrafuncionais, pentafuncionais e hexafuncionais, e misturas e derivados dos mesmos, que copolimerizarão com polímeros de tereftalato de polietileno.

10 35. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que o agente de ramificação é selecionado do grupo consistindo em ácido trimésico ($C_6H_3(COOH)_3$), ácido piromelítico ($C_6H_2(COOH)_4$), dianidrido piromelítico, ácido trimelítico, anidrido trimelítico, trimetilol propano ($C_2H_5C(CH_2OH)_3$), dimetilol propano
15 ($C_2H_5C(CH_2OH)_2C_2H_4OC(CH_2OH)_2C_2H_5$), dipentaeritritol ($CH_2OHC(CH_2OH)_2C_2H_4OC(CH_2OH)_2CH_2OH$), pentaeritritol ($C(CH_2OH)_4$), ácido butanotetracarboxílico, glicerol etoxilado, pentaeritritol etoxilado, trimetilol propano etoxilado, ácido benzofenona tetracarboxílico, dianidrido benzo-
20 fenona tetracarboxílico, ácido naftaleno tetracarboxílico, dianidrido naftaleno tetracarboxílico, misturas dos mesmos, e derivados dos mesmos.

36. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que o agente de ramificação compreende (i) pentaeritritol ou derivados dos mesmos, e/ou (ii) anidrido trimelítico ou derivados dos mesmos.

25 37. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, compreendendo entre cerca de 5 e 15 ppm de titânio elementar.

38. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende:

30 entre cerca de 2 e 20 ppm de titânio elementar;
entre cerca de 15 e 40 ppm de cobalto elementar; e
entre cerca de 15 e 75 ppm de fósforo elementar.

39. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende:

menos do que cerca de 25 ppm de antimônio elementar, se houver; e

5 entre cerca de 5 e 100 ppm de fósforo elementar.

40. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende:

menos do que cerca de 10 ppm de antimônio elementar, se houver; e

10 menos do que cerca de 2 ppm de germânio elementar, se houver.

41. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende mais do que cerca de 60 ppm de fósforo elementar.

15 42. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende pelo menos cerca de 100 ppm de fósforo elementar.

43. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, compreendendo um ou mais aditivos com
20 índice de aquecimento máximo contendo metal.

44. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, compreendendo um aditivo com índice de aquecimento máximo contendo metal que está presente na resina em uma quantidade entre cerca de 10 e 300 ppm.

25 45. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende um aditivo com índice de aquecimento máximo selecionado do grupo consistindo em espinélios, negro-de-fumo, carvão ativado e grafite, e combinações dos mesmos.

46. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer
30 uma das reivindicações de 1 a 24, que compreende um aditivo com índice de aquecimento máximo que inclui um espinélio que está presente na resina em uma quantidade entre cerca de 10 e 100 ppm.

47. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, compreendendo um aditivo com índice de aquecimento máximo com base em carbono que está presente na resina em uma quantidade maior do que 0 ppm e menor do que cerca de 25 ppm.

5 48. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, compreendendo um aditivo com índice de aquecimento máximo com base em carbono que está presente na resina em uma quantidade entre cerca de 4 e 16 ppm.

49. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer
10 uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma absorvência (A) de pelo menos $0,18\text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm.

50. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer
15 uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma absorvência (A) de pelo menos $0,20\text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm e em um comprimento de onda de 1280 nm.

51. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer
20 uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma absorvência (A) de pelo menos $0,25\text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda de 1100 nm ou em um comprimento de onda de 1280 nm.

52. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,5 dL/g.

53. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer
25 uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,6 dL/g.

54. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca de mais do que cerca de 0,65 dL/g.

30 55. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca de menos do que cerca de 0,9 dL/g.

56. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,68 dL/g e 0,80 dL/g.

57. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4 ou de 6 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,78 dL/g e 0,86 dL/g.

58. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4 ou de 6 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma viscosidade intrínseca entre cerca de 0,80 dL/g e 0,84 dL/g.

59. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de L^* de mais do que cerca de 70 como classificado no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE como medido nos péletes cristalinos.

60. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de L^* de mais do que cerca de 75 como classificado no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE como medido nos péletes cristalinos.

61. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de L^* de mais do que cerca de 80 como classificado no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE como medido nos péletes cristalinos.

62. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de cor b^* de menos do que cerca de 4 como classificado no espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE como medido nos péletes cristalinos.

63. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui um valor de cor b^* entre - 3 e 2 como classificado pelo espaço de cor $L^*a^*b^*$ da CIE como medido nos péletes cristalinos.

64. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer

uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno tem uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) de mais do que cerca de 140°C em uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto como medido pela calorimetria de varredura diferencial.

5 65. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui uma temperatura máxima exotérmica de cristalização em aquecimento (T_{CH}) entre cerca de 143 °C e 153 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto como medido pela calorimetria de varredura diferencial.

10 66. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que os polímeros de tereftalato de polietileno são compostos em torno de uma relação molar de 1:1 de um componente de tereftalato e um componente diol, e em que:

o componente de tereftalato compreende principalmente de áci-
 15 do tereftálico ou tereftalato de dimetila, e ainda compreende pelo menos um modificador selecionado do grupo consistindo em ácido isoftálico, isoftalato de dimetila, ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, dicarboxilato de dimetil 2,6-naftaleno, ácido bifenil dicarboxílico, ácido cicloexano dicarboxílico, ácido antraceno dicarboxílico, ácido adamantano 1,3-
 20 dicarboxílico, ácido adípico, adipato de dimetila, ácido succínico, succinato de dimetila e anidrido succínico, ácido glutárico, ácido sebácico e ácido aze-
 láico; ou

o componente diol compreende principalmente de etileno glicol, e ainda compreende pelo menos um modificador selecionado do grupo consistindo em dietileno glicol, polialquileno glicóis, 1,3-propanodiol, 1,4-
 25 butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, propileno glicol, 1,4-cicloexano dimetanol, neopentil glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, adamantano-1,3-diol, 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5,5]undecano e isossorbeto; ou ambos.

30 67. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que os polímeros de tereftalato de polietileno são compostos em torno de uma relação molar de 1:1 de um

componente de diácido e um componente diol, e em que o componente de diácido inclui pelo menos cerca de 90 por cento molar de ácido tereftálico e o componente diol inclui pelo menos cerca de 90 por cento molar de etileno glicol.

5 68. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que os polímeros de tereftalato de polietileno são compostos em torno de uma relação molar de 1:1 de um componente de diácido e um componente diol, e em que o componente de diácido inclui pelo menos cerca de 92 por cento molar de ácido tereftálico e o
10 componente diol inclui pelo menos cerca de 92 por cento molar de etileno glicol.

 69. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que os polímeros de tereftalato de polietileno são compostos em torno de uma relação molar de 1:1 de um
15 componente de diéster e um componente diol, em que o componente de diéster inclui pelo menos cerca de 90 por cento molar de tereftalato de dimetila e o componente diol inclui pelo menos cerca de 90 por cento molar de etileno glicol.

 70. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer
20 uma das reivindicações de 1 a 24, em que os polímeros de tereftalato de polietileno compreendem pelo menos cerca de 4 por cento molar de substituição de comonômero diol e menos do que cerca de 3 por cento molar de substituição de comonômero diácido e/ou diéster.

 71. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer
25 uma das reivindicações de 1 a 24, em que os polímeros de tereftalato de polietileno compreendem pelo menos cerca de 3 por cento molar de substituição de comonômero diácido e/ou diéster e menos do que cerca de 3,5 por cento molar de substituição de comonômero diol.

 72. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer
30 uma das reivindicações de 1 a 24, em que os polímeros de tereftalato de polietileno compreendem pelo menos cerca de 4 por cento molar de substituição de comonômero diácido e/ou diéster e menos do que cerca de 3 por

cento molar de substituição de comonomero diol.

73. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que os polímeros de tereftalato de polietileno compreendem um componente de diácido que inclui entre cerca de 3 e 6 por cento molar de ácido isoftálico e um componente de diol que inclui entre cerca de 1 e 4 por cento molar de dietileno glicol.

74. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno compreende menos do que cerca de 5 ppm de acetaldeído.

75. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui menos do que 10 por cento de turvação em uma espessura entre 4,5 e 6 mm como medido em uma forma de graduação.

76. Resina de tereftalato de polietileno de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a resina de tereftalato de polietileno possui menos do que 15 por cento de turvação em uma espessura de mais do que 6 mm como medido em uma forma de graduação.

77. Artigo formado a partir da resina de tereftalato de polietileno como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 24.

78. Película formada a partir da resina de tereftalato de polietileno como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 24.

79. Lâmina formada a partir da resina de tereftalato de polietileno como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 24.

80. Pré-molde formado a partir da resina de tereftalato de polietileno como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 24.

81. Recipiente formado a partir da resina de tereftalato de polietileno como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 24.

82. Recipiente designado para uma capacidade de produto de menos do que cerca de 2,5 litros e formado a partir da resina de tereftalato de polietileno como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que o recipiente tem espessura de parede lateral de menos do que 0,5 mm e obscurecimento de parede lateral de menos do que 10 por cento.

83. Garrafa de dois litros formada a partir da resina de tereftalato de polietileno como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, em que a garrafa de dois litros tem obscurecimento de parede lateral de menos do que 5 por cento.

5 84. Método para a produção de resina de tereftalato de polietileno, que compreende:

 reagir em uma reação de esterificação um componente de diácido que inclui pelo menos cerca de 90 por cento molar de ácido tereftálico e um componente de diol que inclui pelo menos 90 por cento molar de etileno glicol para formar precursores de tereftalato de polietileno;

10 introduzir titânio durante a reação de esterificação em uma quantidade suficiente para a resina de tereftalato de polietileno incluir entre cerca de 2 e 50 ppm de titânio elementar;

 introduzir cobalto durante a reação de esterificação em uma
15 quantidade suficiente para a resina de tereftalato de polietileno incluir pelo menos cerca de 10 ppm de cobalto elementar;

 polimerizar os precursores de tereftalato de polietileno através da policondensação em fase de fusão para formar os polímeros de tereftalato de polietileno;

20 antes ou durante a condensação em fase de fusão, introduzir o agente de ramificação em uma quantidade suficiente para a resina de tereftalato de polietileno incluir entre 0,01 e 0,08 por cento molar de ramificações equivalentes por mol de polímero padronizado, o polímero padronizado sendo tereftalato de polietileno não modificado; e

25 introduzir fósforo nos polímeros de tereftalato de polietileno.

 85. Método de acordo com a reivindicação 84, em que a etapa de reação em uma reação de esterificação de um componente de diácido e um componente diol compreende reagir um componente de diácido que inclui pelo menos cerca de 92 por cento molar de ácido tereftálico e um
30 componente diol que inclui pelo menos cerca de 92 por cento molar de etileno glicol para formar precursores de tereftalato de polietileno.

 86. Método de acordo com a reivindicação 84, em que a etapa

de reação em uma reação de esterificação de um componente de diácido e um componente diol compreende reagir um componente de diácido que inclui pelo menos cerca de 94 por cento molar de ácido tereftálico e um componente diol que inclui pelo menos cerca de 94 por cento molar de etileno glicol para formar precursores de tereftalato de polietileno.

87. Método de acordo com a reivindicação 86, em que a etapa de introduzir titânio e a etapa de introduzir cobalto compreendem a introdução de titânio e cobalto concorrentemente durante a reação de esterificação.

88. Método de acordo com a reivindicação 86, em que:

a etapa de introduzir titânio compreende a introdução de titânio em uma quantidade suficiente para a resina de tereftalato de polietileno incluir menos do que 25 ppm de titânio elementar; e

a etapa de introduzir cobalto compreende a introdução de cobalto em uma quantidade suficiente para a resina de tereftalato de polietileno incluir menos do que cerca de 50 ppm de cobalto elementar.

89. Método de acordo com a reivindicação 86, ainda compreendendo a etapa de introduzir, após a conclusão da reação de esterificação, fósforo em uma quantidade suficiente para os polímeros de tereftalato de polietileno incluir entre cerca de 2 e 100 ppm de fósforo elementar.

90. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, em que:

a etapa de introduzir titânio compreende a introdução de titânio em uma quantidade suficiente para a resina de tereftalato de polietileno incluir menos do que 20 ppm de titânio elementar; e

a etapa de introduzir cobalto compreende a introdução de cobalto em uma quantidade suficiente para a resina de tereftalato de polietileno incluir entre cerca de 15 e 40 ppm de cobalto elementar.

91. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, em que a etapa de polimerizar os precursores de tereftalato de polietileno através da policondensação em fase de fusão compreende a polimerização dos precursores de tereftalato de polietileno através da policondensação em fase de fusão para formar polímeros de tereftalato de polietileno

que incluem entre cerca de 5 e 8 por cento molar de substituição de comonômero.

92. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, em que a etapa de polimerizar os precursores de tereftalato de polietileno através da policondensação em fase de fusão compreende a polimerização dos precursores de tereftalato de polietileno através da policondensação em fase de fusão para formar polímeros de tereftalato de polietileno que incluem entre cerca de 7 e 10 por cento molar de substituição de comonômero.

93. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, em que a etapa de introduzir fósforo nos polímeros de tereftalato de polietileno compreende a introdução de fósforo nos polímeros de tereftalato de polietileno após a policondensação em fase de fusão estar essencialmente completa.

94. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, em que a etapa de introduzir fósforo nos polímeros de tereftalato de polietileno compreende a introdução de fósforo nos polímeros de tereftalato de polietileno em uma quantidade suficiente para seqüestrar a atividade catalítica do titânio e do cobalto.

95. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, em que:

a etapa de polimerizar os precursores de tereftalato de polietileno através da policondensação em fase de fusão compreende a polimerização dos precursores de tereftalato de polietileno através de um processo de policondensação em fase de fusão contínuo para formar uma fusão de poliéster que compreende polímeros de tereftalato de polietileno; e

em que a etapa de introduzir fósforo nos polímeros de tereftalato de polietileno compreende a introdução de fósforo na fusão de poliéster formada durante o processo de policondensação em fase de fusão contínuo.

96. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, em que:

a etapa de polimerizar os precursores de tereftalato de polietileno através da policondensação em fase de fusão compreende a polimeriza-

ção dos precursores de tereftalato de polietileno através de um processo de policondensação em fase de fusão contínuo para formar uma fusão de poliéster que compreende polímeros de tereftalato de polietileno; e

em que a etapa de introdução de fósforo nos polímeros de tereftalato de polietileno compreende introduzir na forma fundida do poliéster durante o processo contínuo de policondensação em fase de fusão um conector reativo tendo um peso molecular menor do que cerca de 10.000 g/mol, carreador reativo sendo o veículo de liberação para o fósforo.

97. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, ainda compreendendo a etapa de cristalização dos polímeros de tereftalato de polietileno.

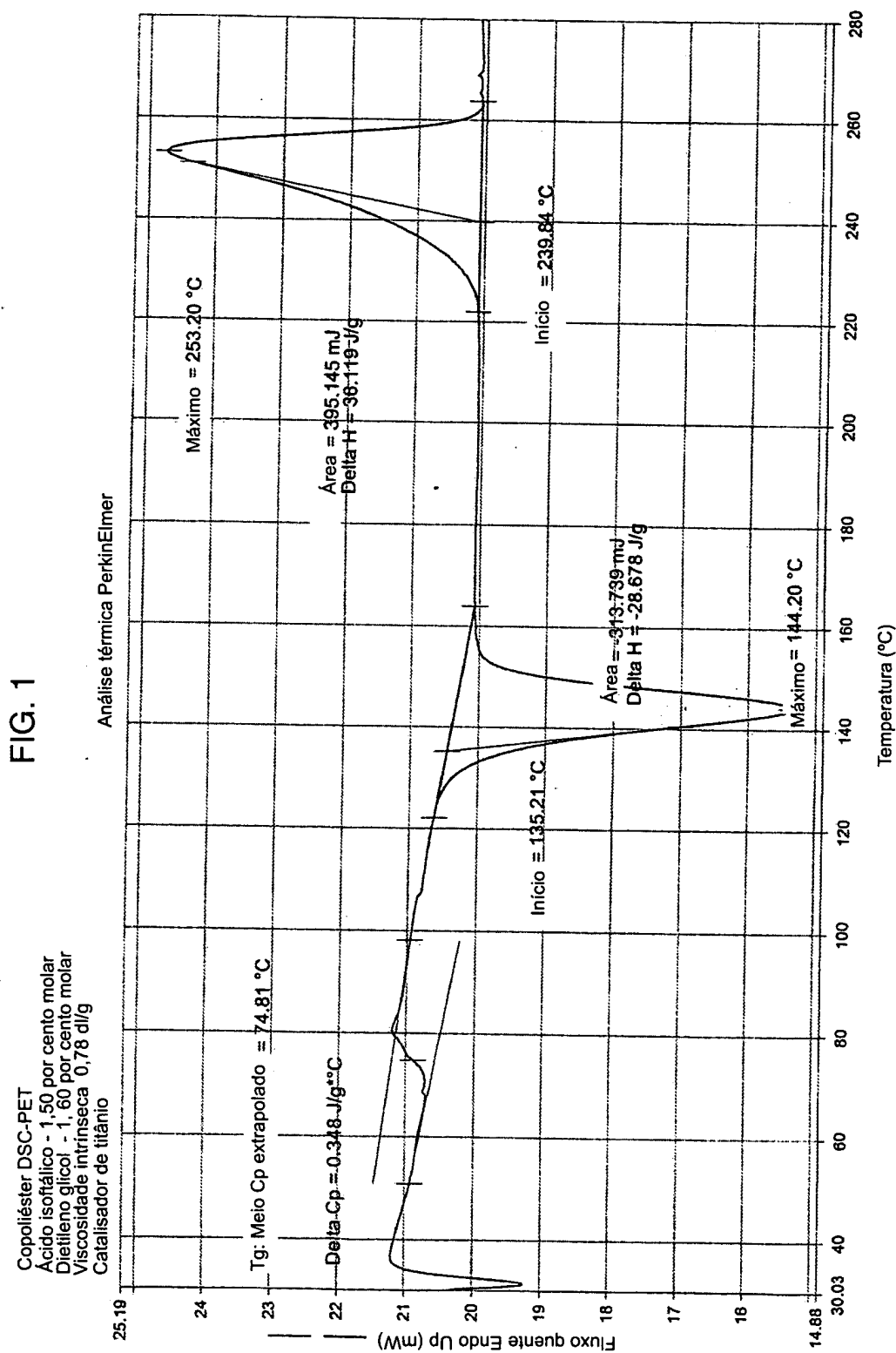
98. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, ainda compreendendo a etapa de polimerização em estado sólido dos polímeros de tereftalato de polietileno.

99. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, em que o método produz uma resina de tereftalato de polietileno que compreende entre cerca de 2 e 50 ppm de titânio elementar, mais do que cerca de 10 ppm de cobalto elementar, mais do que cerca de 5 ppm de fósforo elementar, e menos do que cerca de 25 ppm de antimônio elementar, se houver.

100. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, em que o método produz uma resina de tereftalato de polietileno que compreende entre cerca de 2 e 50 ppm de titânio elementar, mais do que cerca de 10 ppm de cobalto elementar, mais do que cerca de 20 ppm de fósforo elementar, e menos do que cerca de 100 ppm de antimônio elementar, se houver.

101. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, ainda compreendendo a etapa de formar os polímeros de tereftalato de polietileno em um artigo.

102. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 84 a 89, ainda compreendendo a etapa de formar os polímeros de tereftalato de polietileno em uma lâmina, película, preforma ou recipiente.

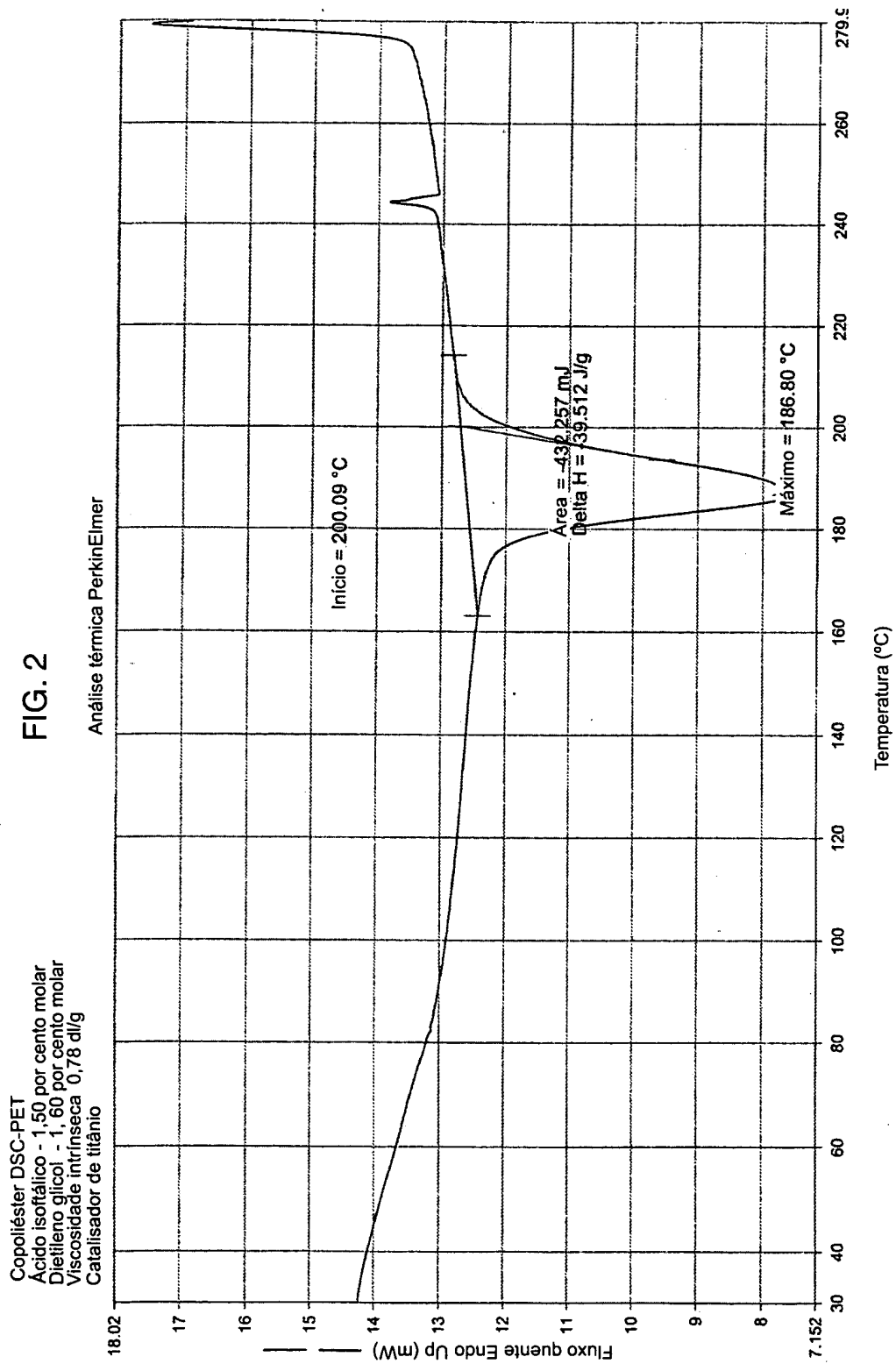


1) Mantido durante 1 min em 30,00 °C

2) Aquecido de 30,00 °C para 280,00 °C em 10,00 °C/min

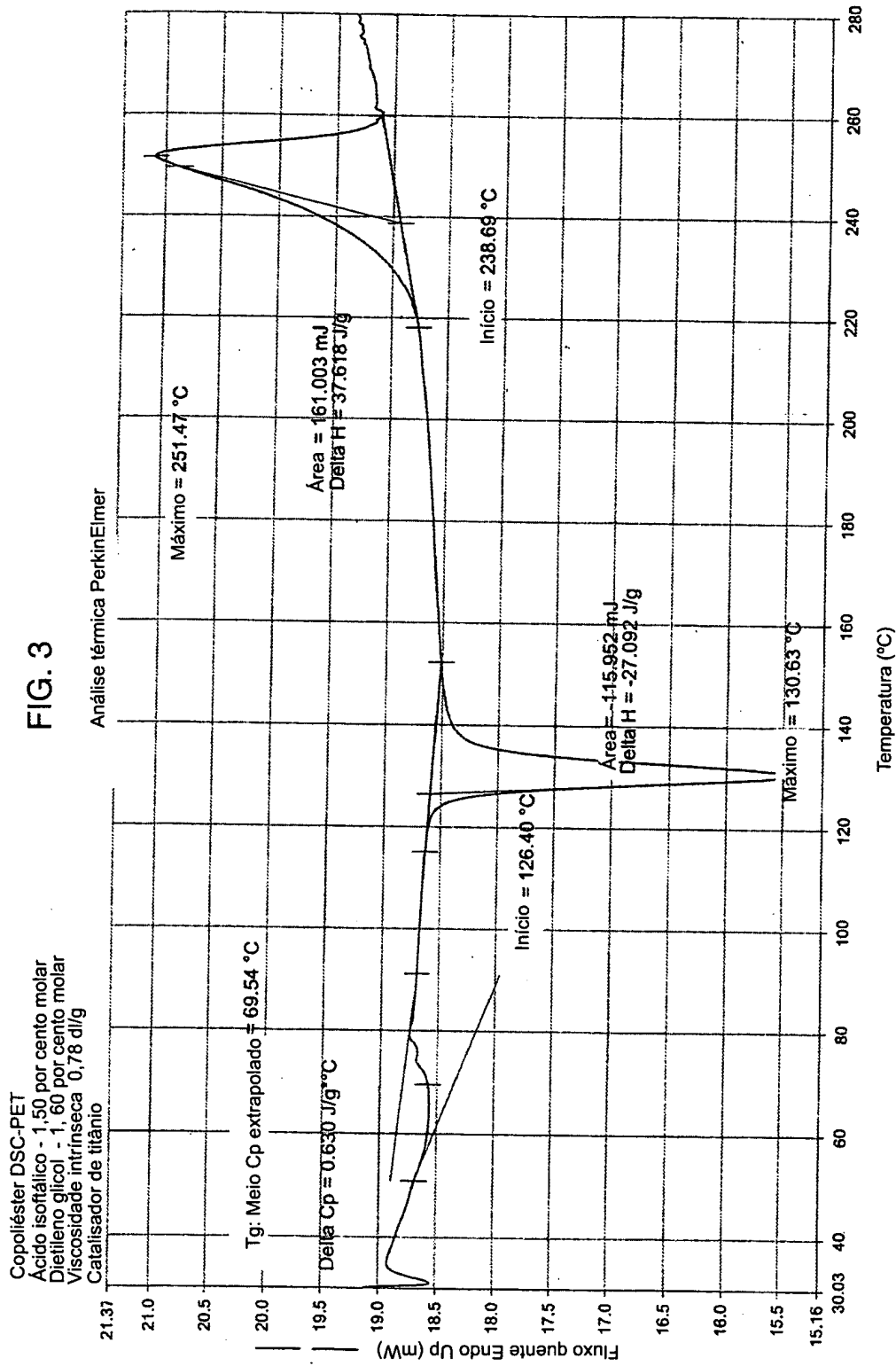
3) Mantido durante 2,0 min em 280,00 °C

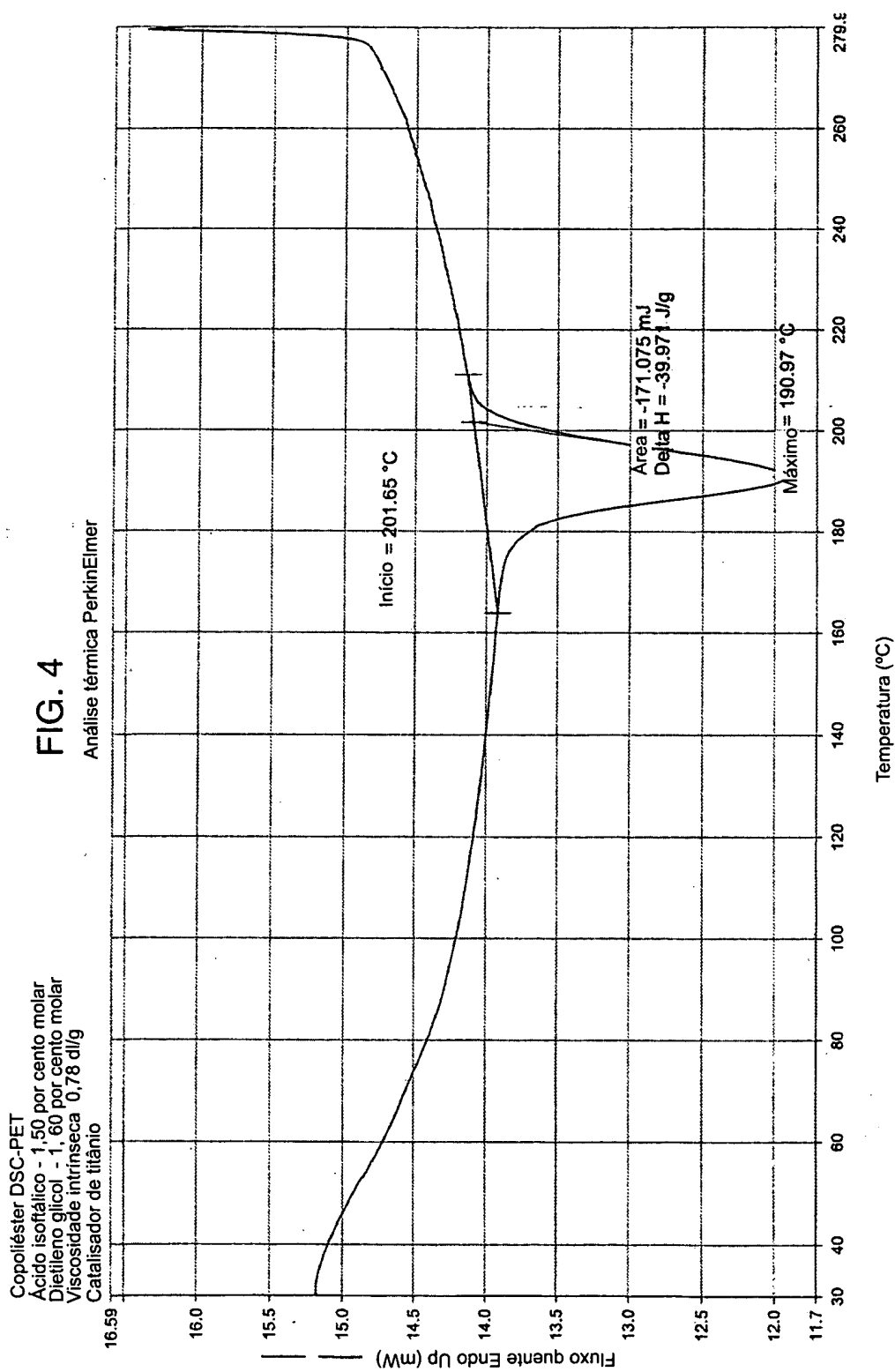
4) Esfriado de 280,00 °C para 30,00 °C em 10,00 °C/min



1) Mantido durante 1 min em 30,00 °C
 2) Aquecido de 30,00 °C para 280,00 °C em 10,00 °C/min

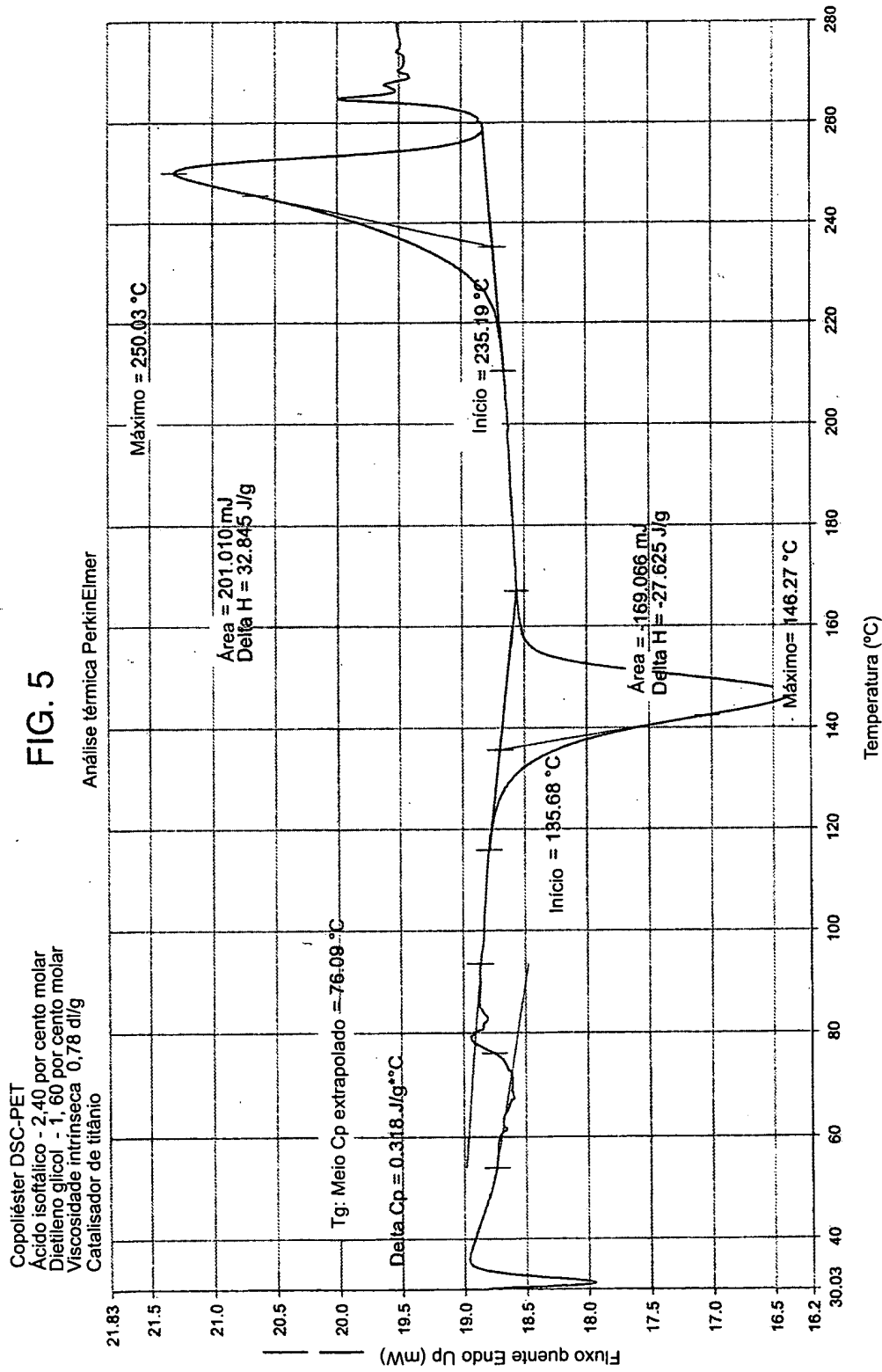
3) Mantido durante 2,0 min em 280,00 °C
 4) Esfriado de 280,00 °C para 30,00 °C em 10,00 °C/min





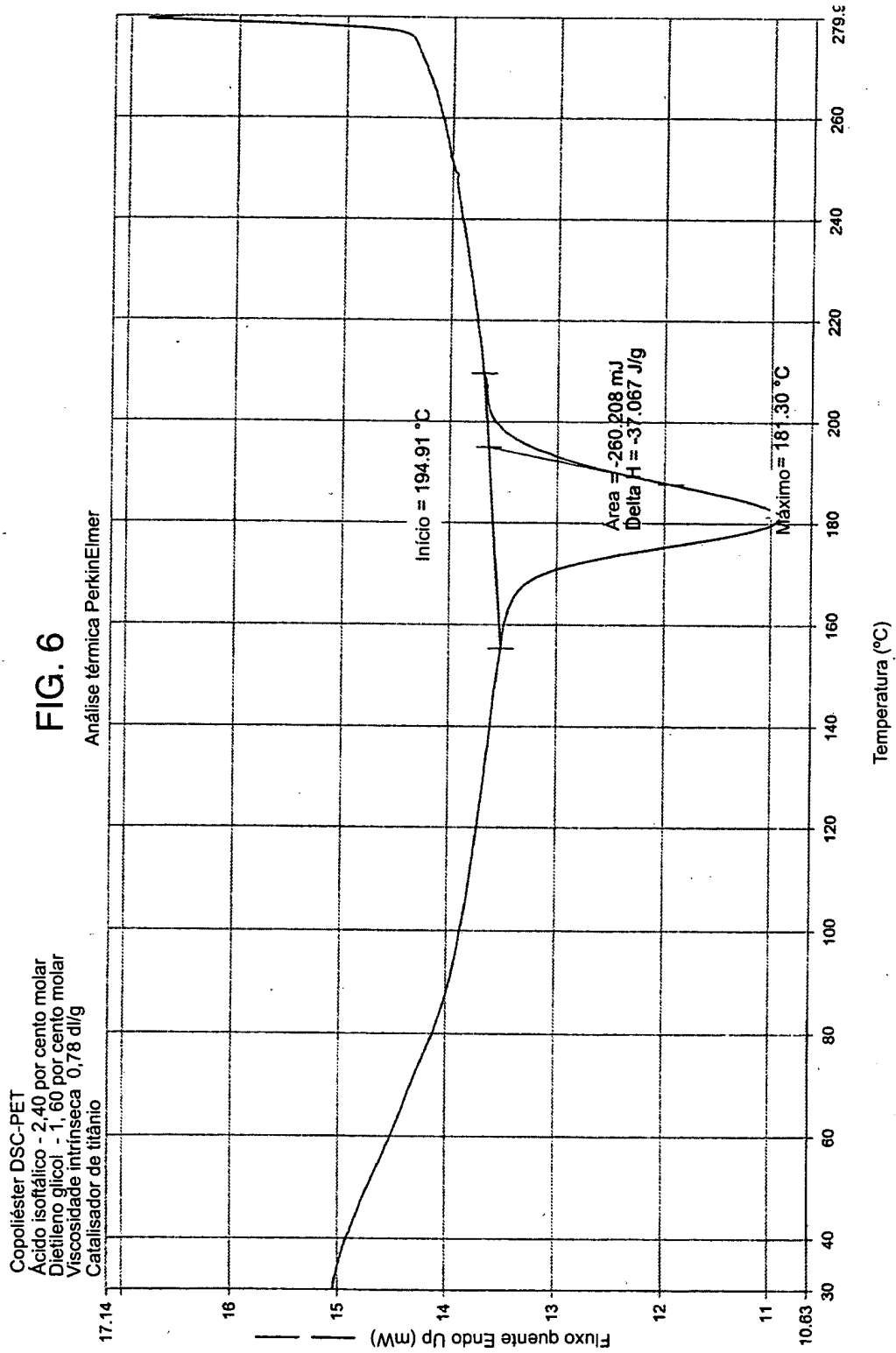
1) Mantido durante 1 min em 30,00 °C
2) Aquecido de 30,00 °C para 280,00 °C em 10,00 °C/min

3) Mantido durante 2,0 min em 280,00 °C
4) Esfriado de 280,00 °C para 30,00 °C em 10,00 °C/min



1) Mantido durante 1 min em 30,00 °C
 2) Aquecido de 30,00 °C para 280,00 °C em 10,00 °C/min

3) Mantido durante 2,0 min em 280,00 °C
 4) Esfriado de 280,00 °C para 30,00 °C em 10,00 °C/min

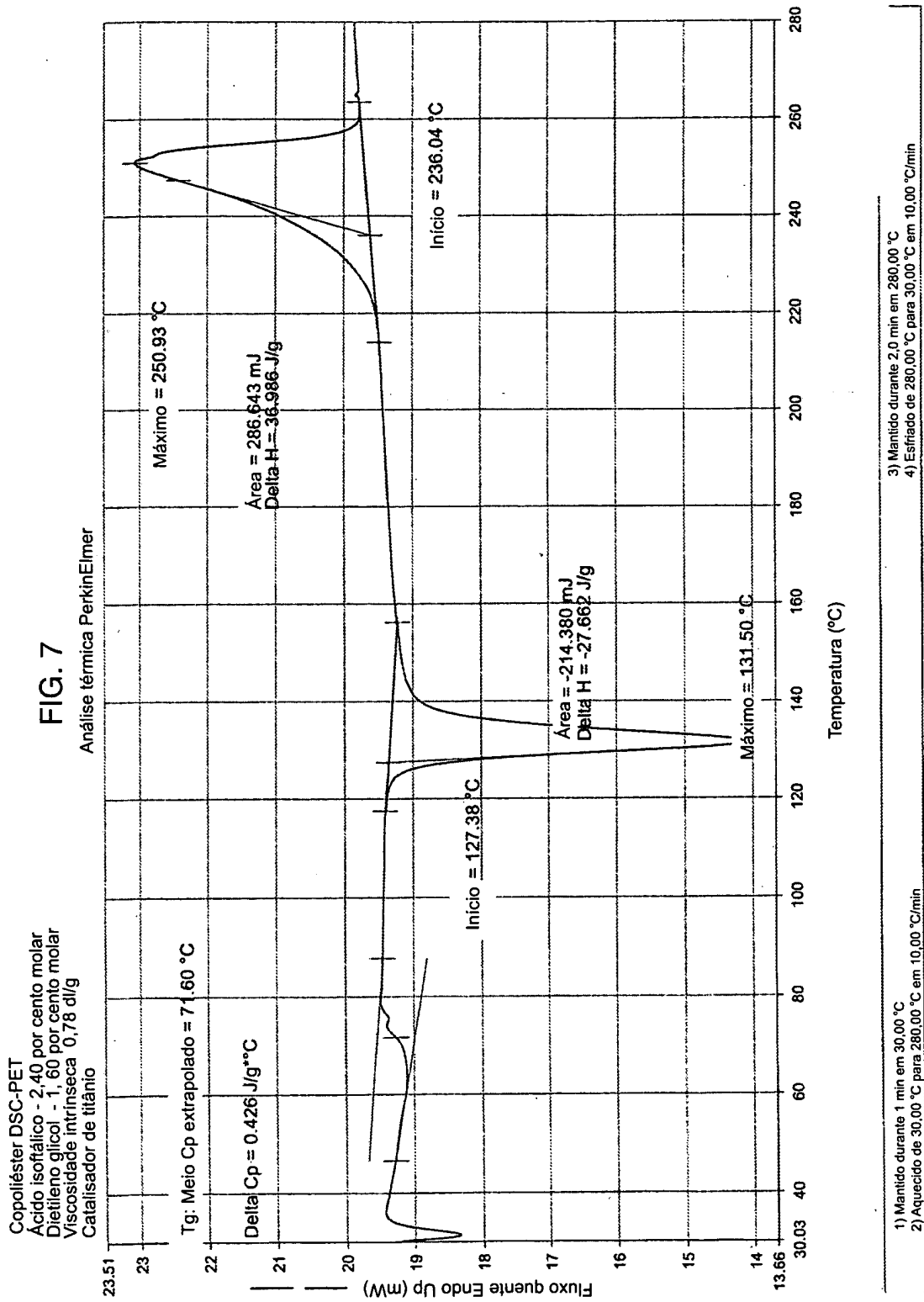


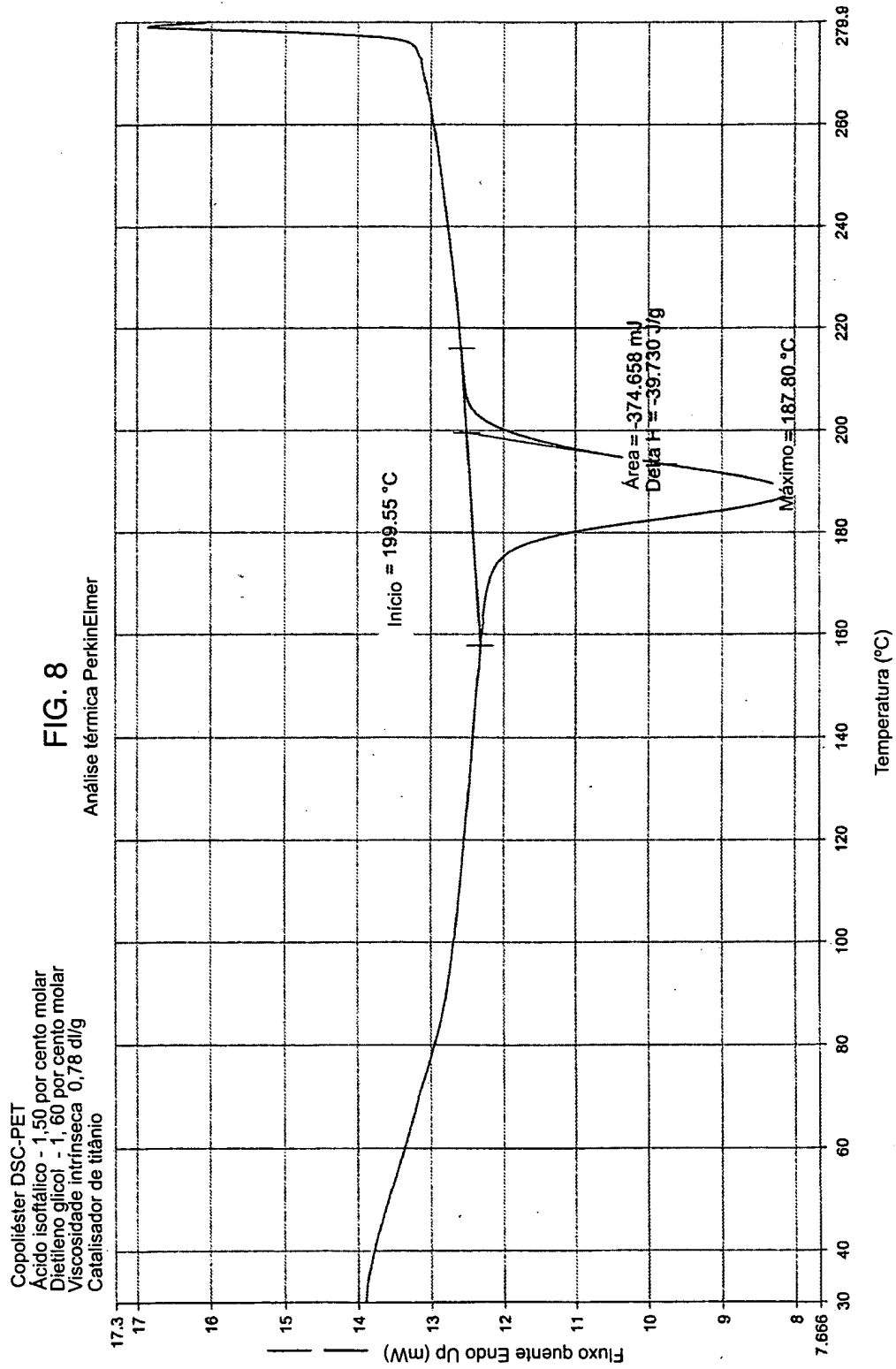
1) Mantido durante 1 min em 30,00 °C

2) Aquecido de 30,00 °C para 280,00 °C em 10,00 °C/min

3) Mantido durante 2,0 min em 280,00 °C

4) Esfriado de 280,00 °C para 30,00 °C em 10,00 °C/min





1) Mantido durante 1 min em 30,00 °C
 2) Aquecido de 30,00 °C para 280,00 °C em 10,00 °C/min

3) Mantido durante 2,0 min em 280,00 °C
 4) Esfriado de 280,00 °C para 30,00 °C em 10,00 °C/min

FIG. 9 (Concentração de acetaldeído)

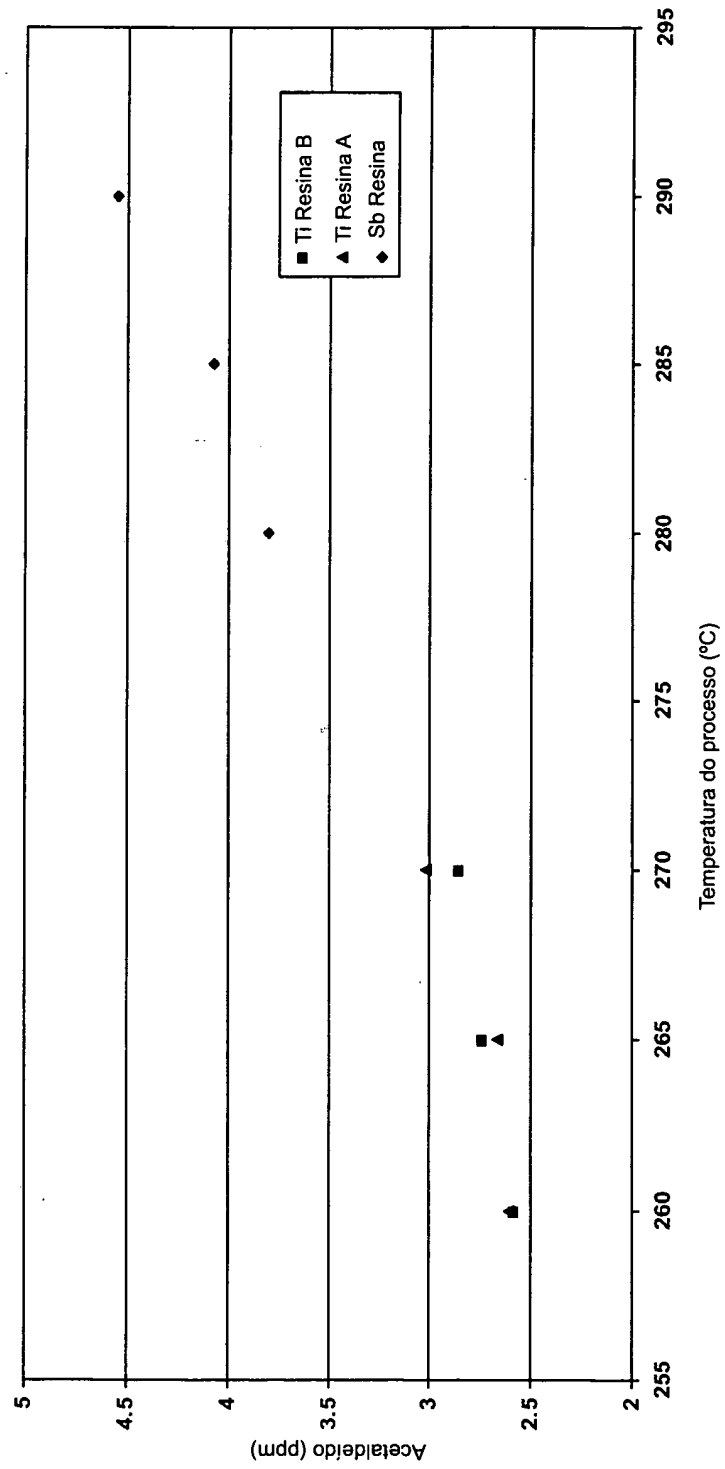


FIG. 10 (Pressão de carga máxima)

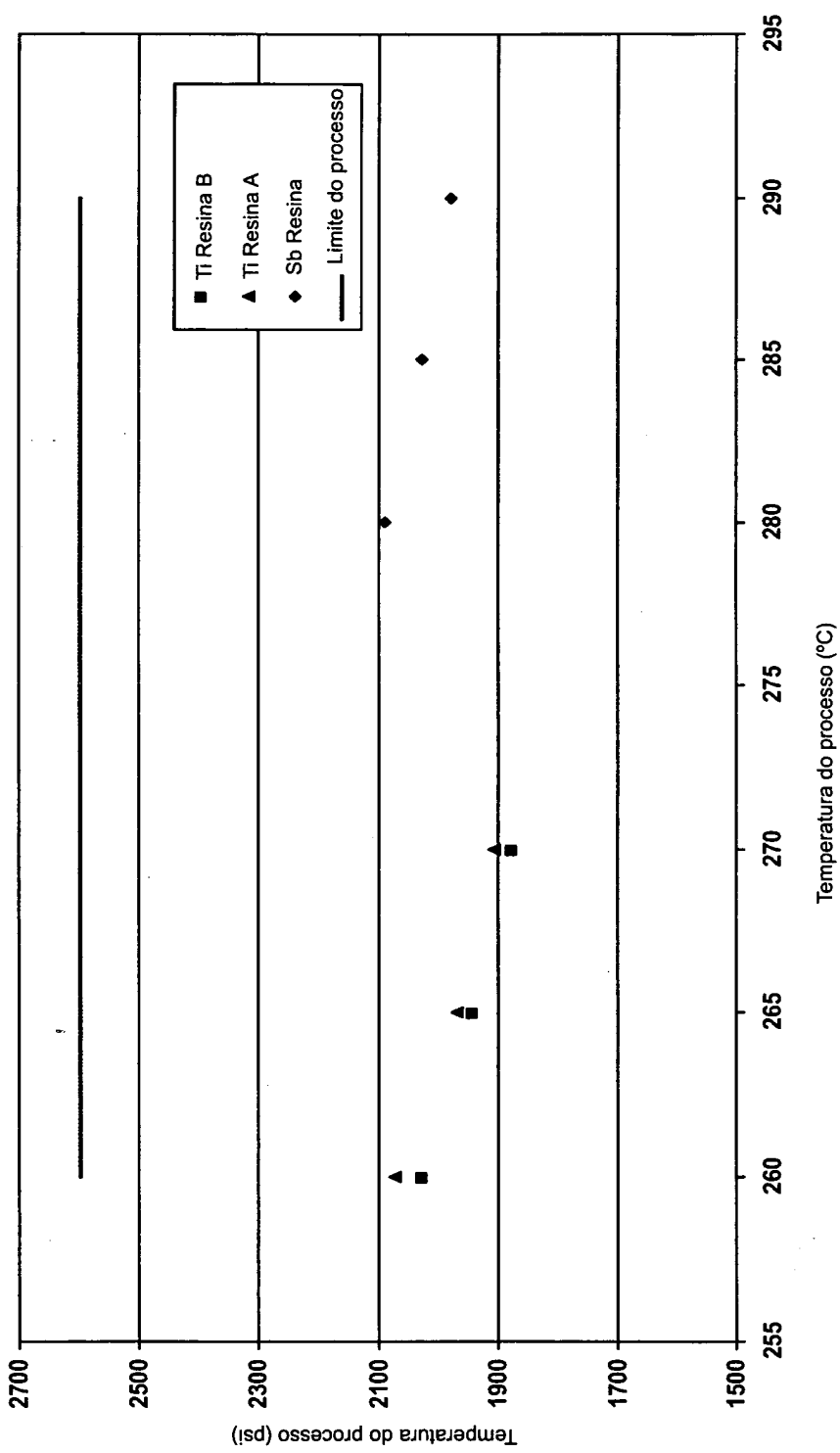


FIG. 11 (Obscureidade v. espessura de placa)

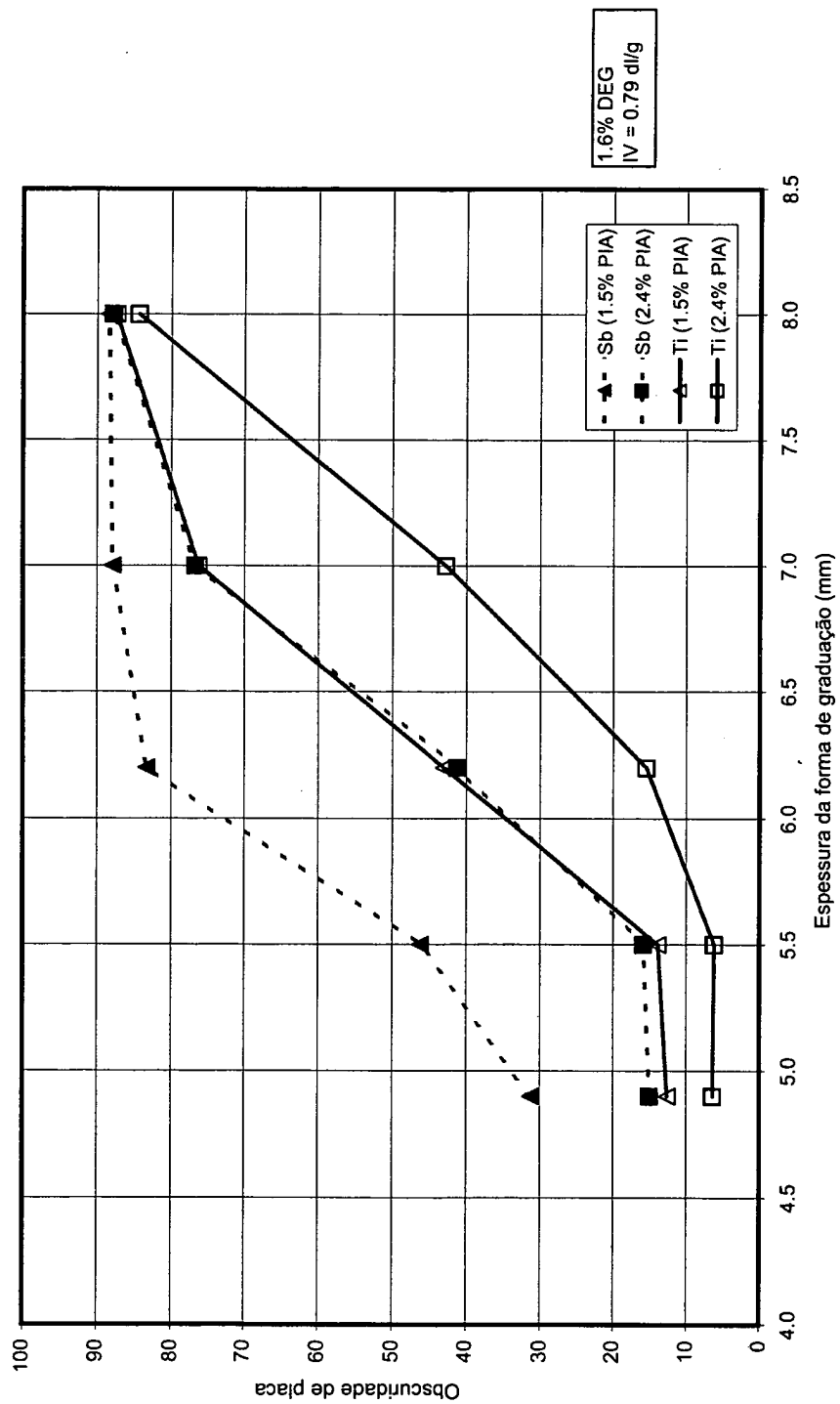
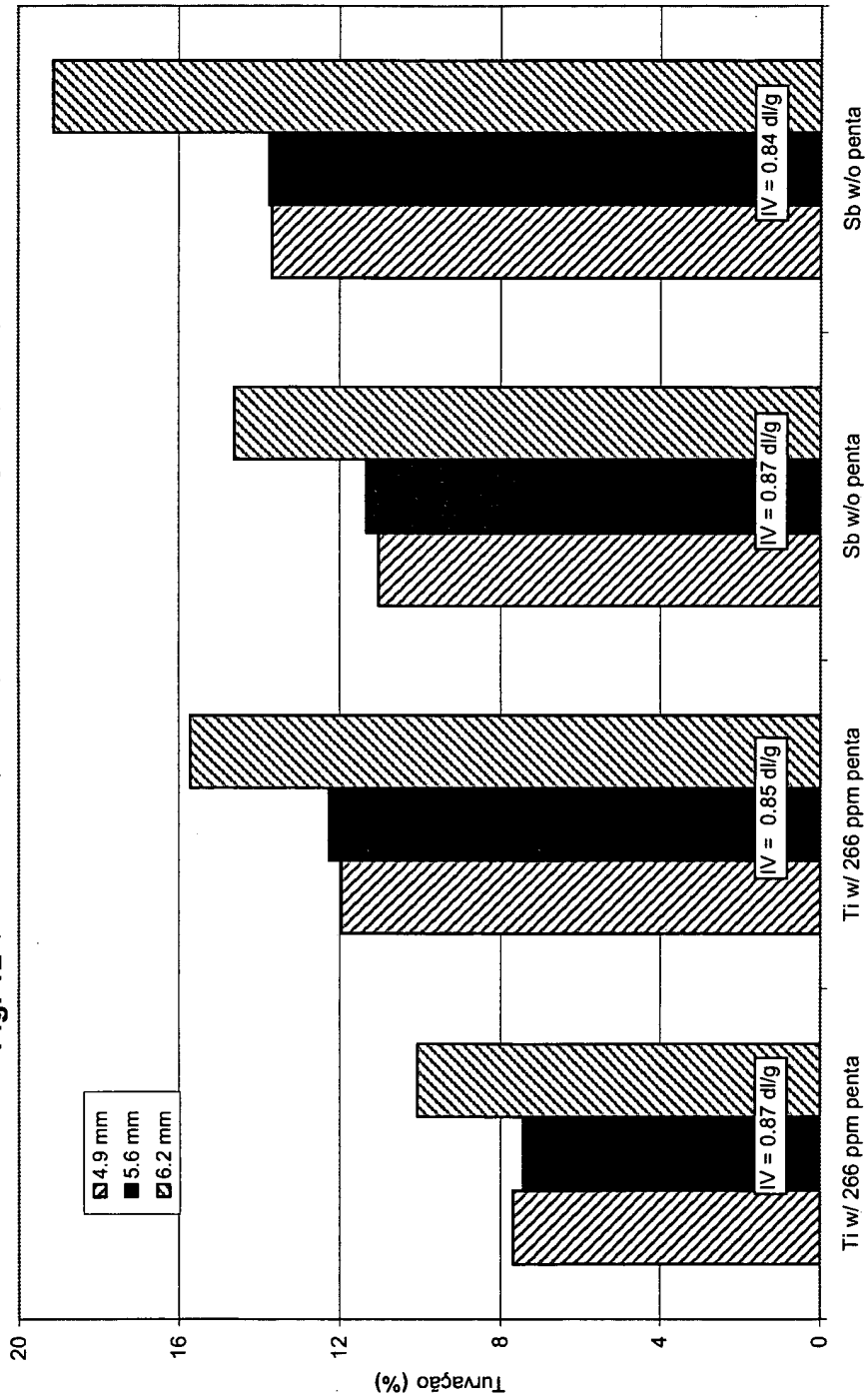


Fig. 12 (Obscuridade de placa - Espessura da forma de graduação e IV)



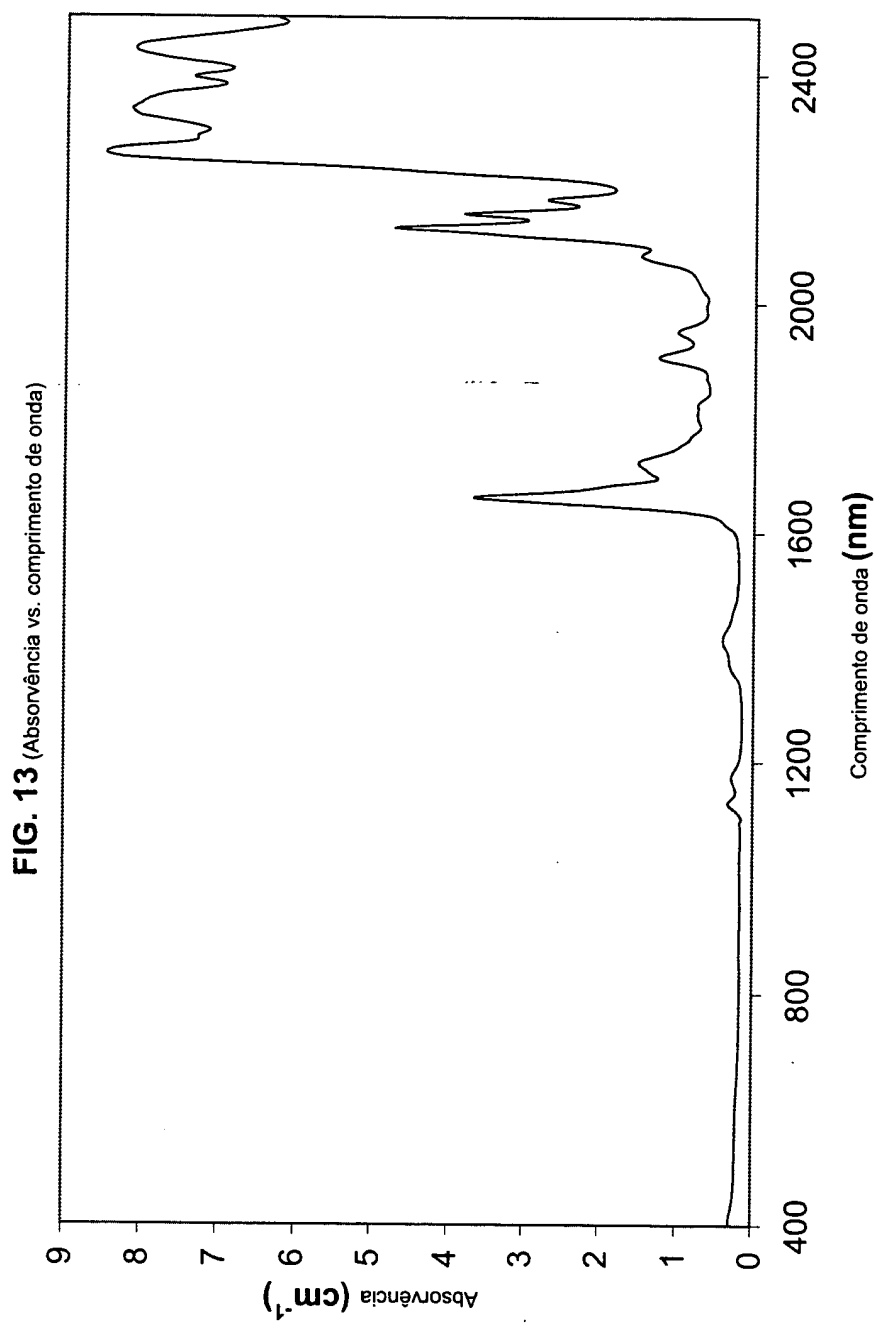


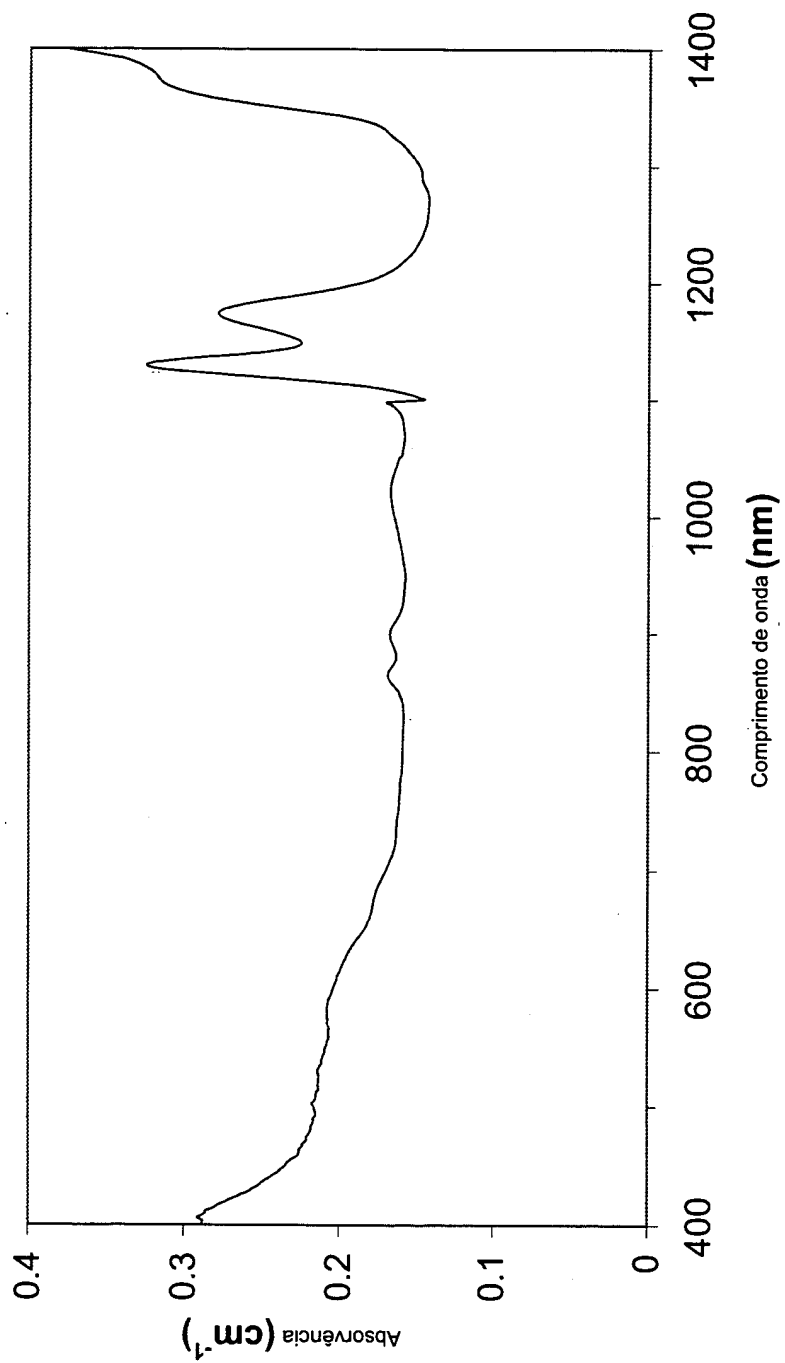
FIG. 14 (Absorvência vs. comprimento de onda)

FIG. 15

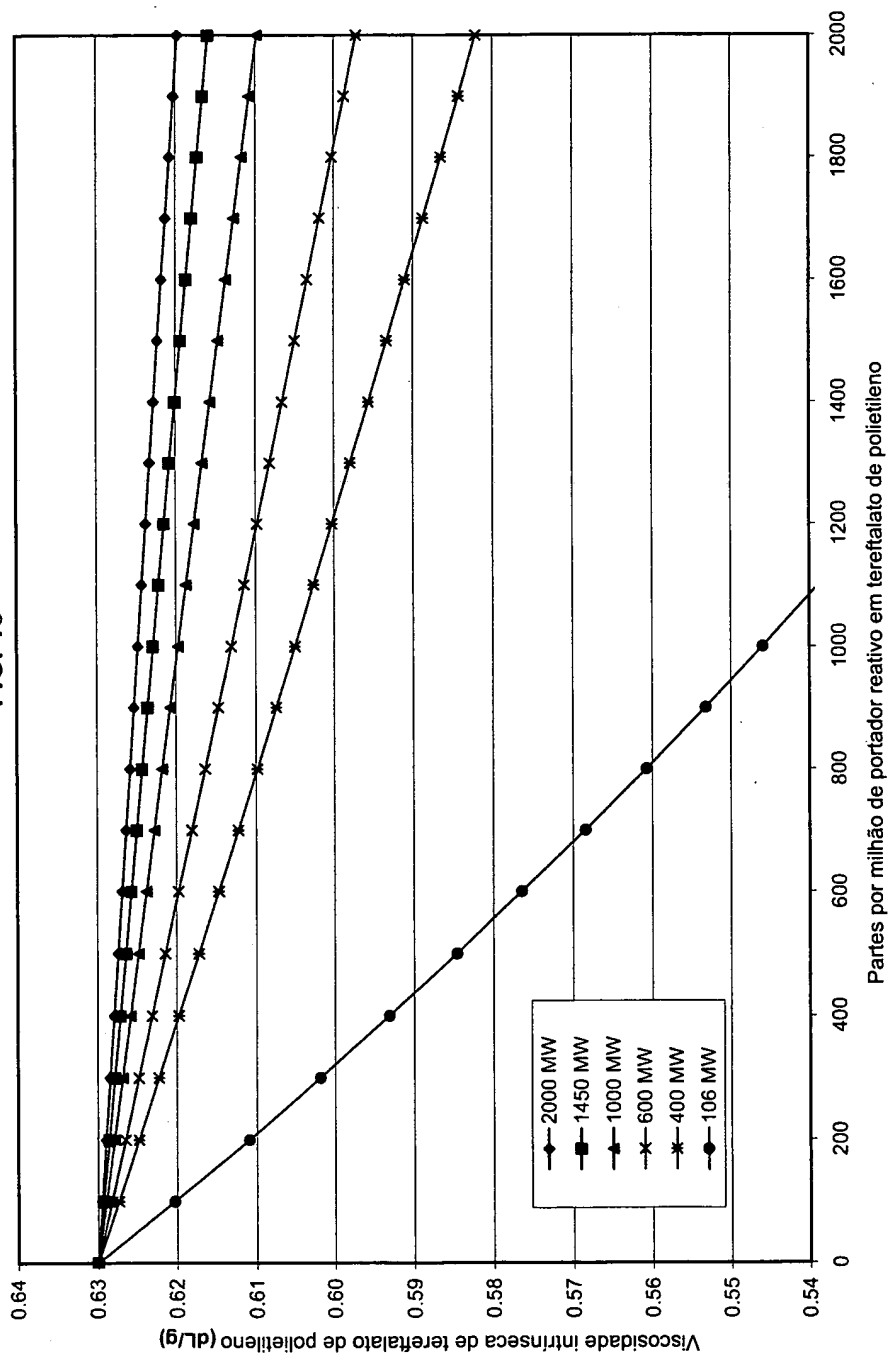


FIG. 16

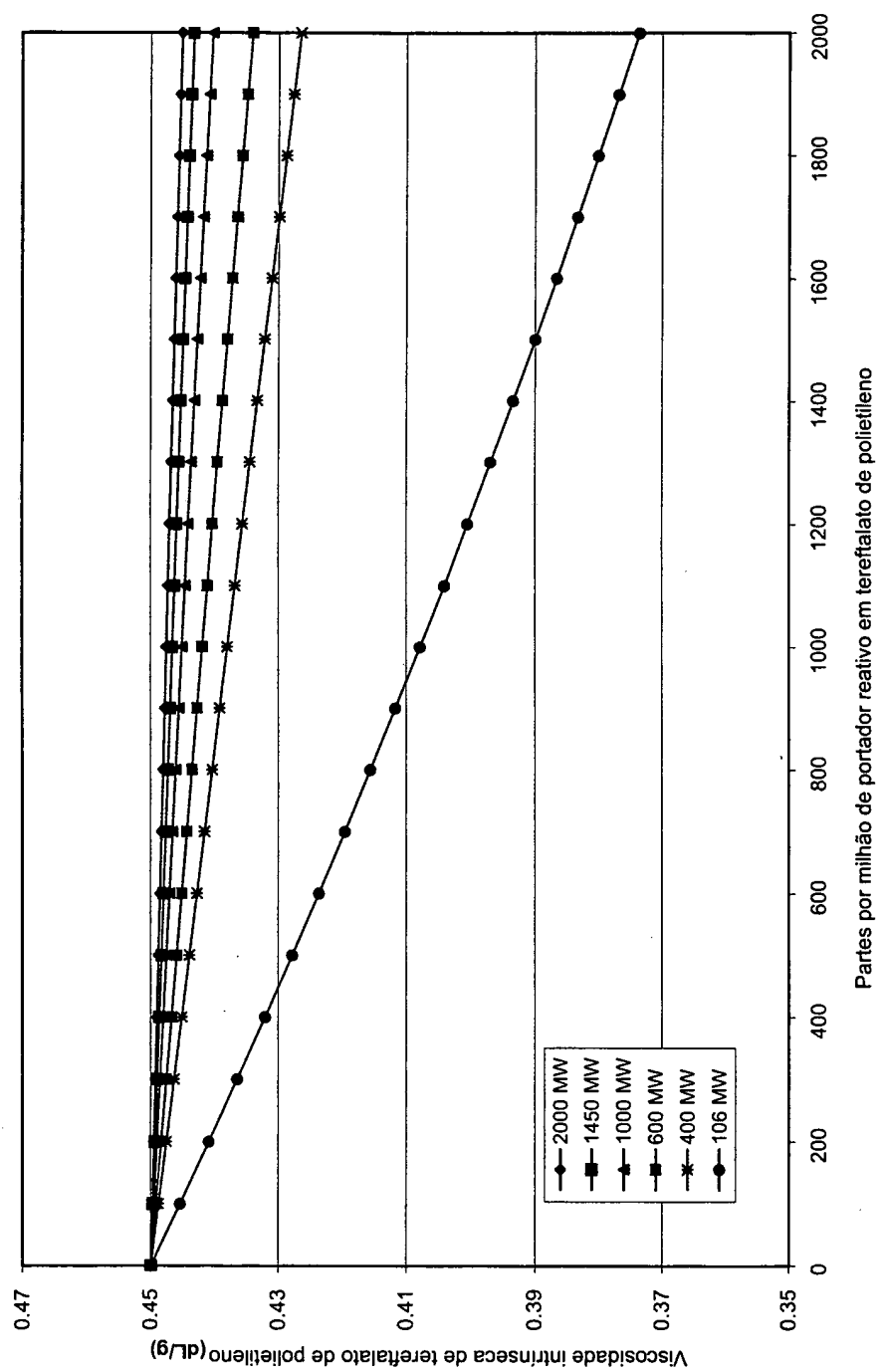


Fig. 17 (Fragmentação por tensão cáustica acelerada)
Garrafas de CSD de 20 oz

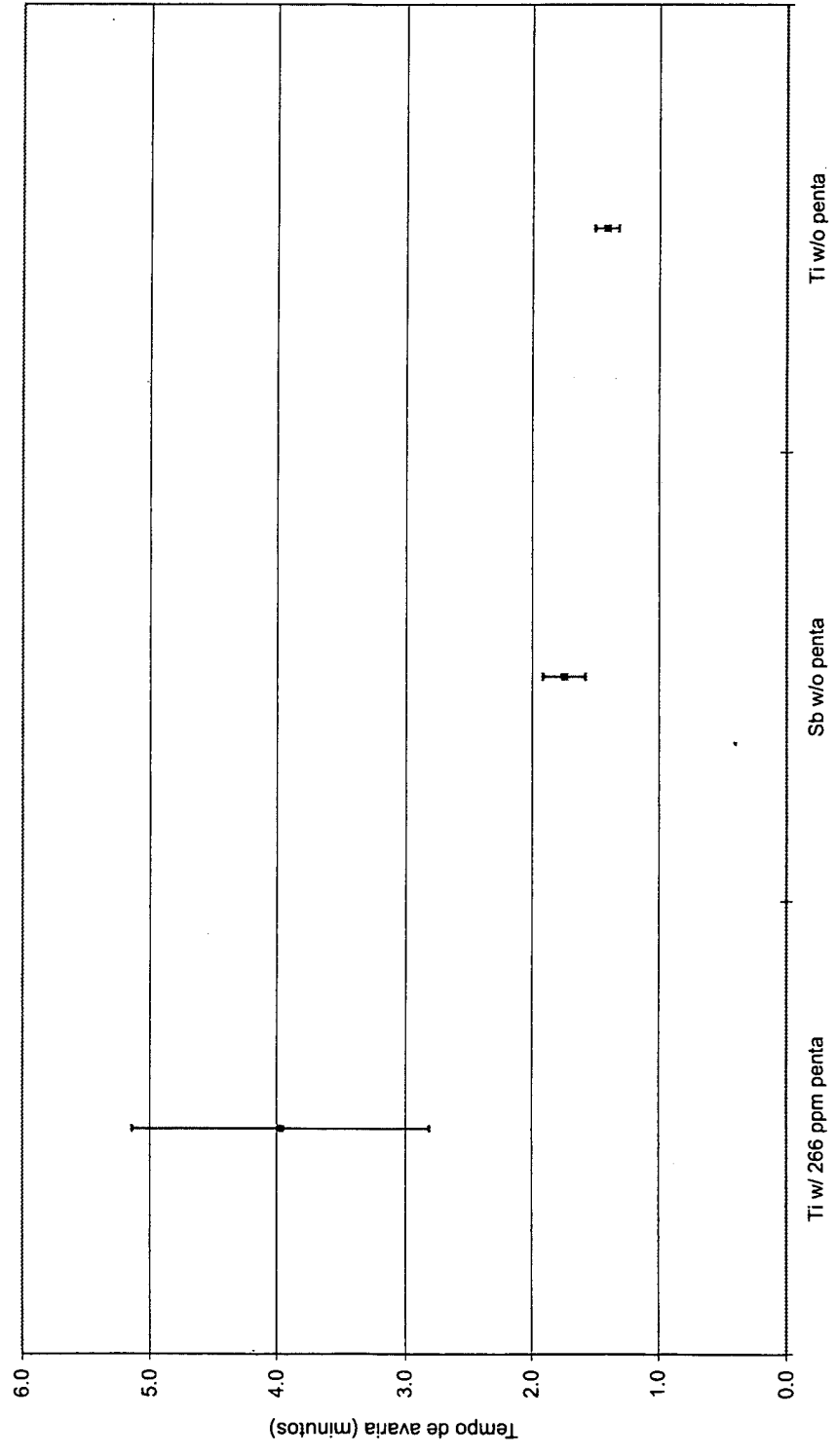


Fig. 18 (Fragmentação por tensão cáustica - Exposição prolongada)
Garrafas de CSD de 20 oz

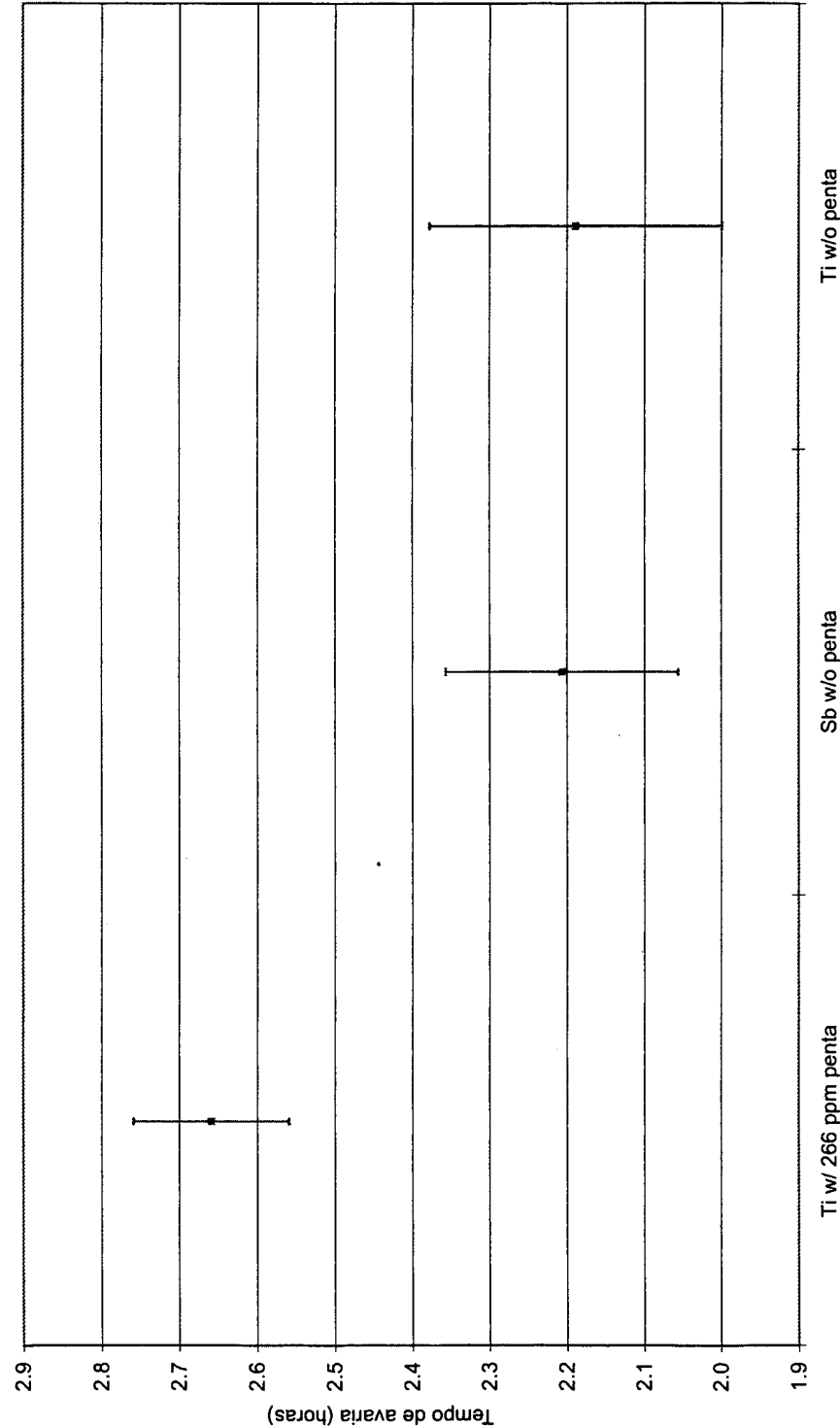


Fig. 19 (Fragmentação por tensão cáustica acelerada)
Garrafas de CSD de 20 oz.

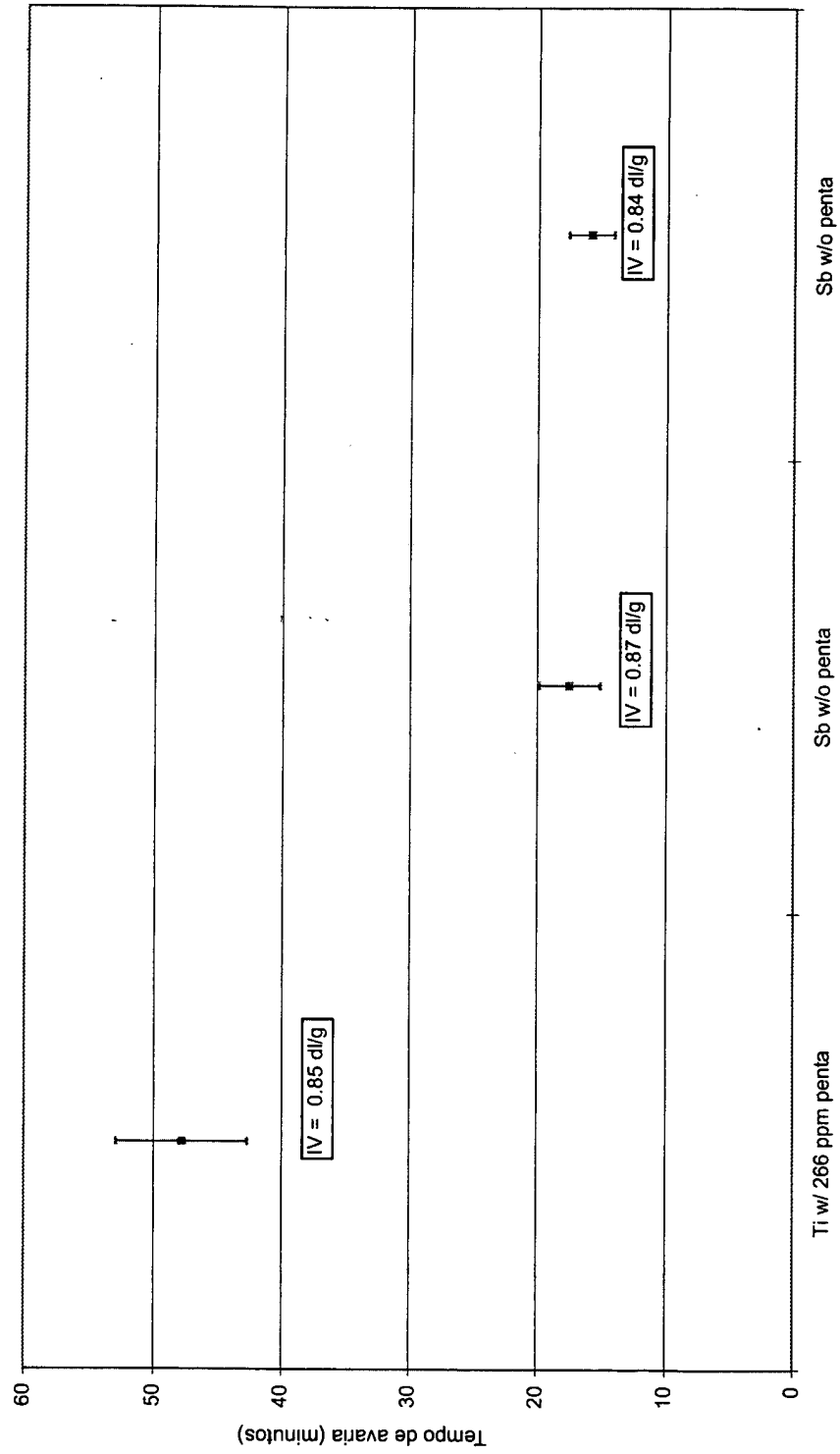


Fig. 20 (Fragmentação por tensão cáustica - Exposição prolongada)
Garrafas de CSD de 20 oz

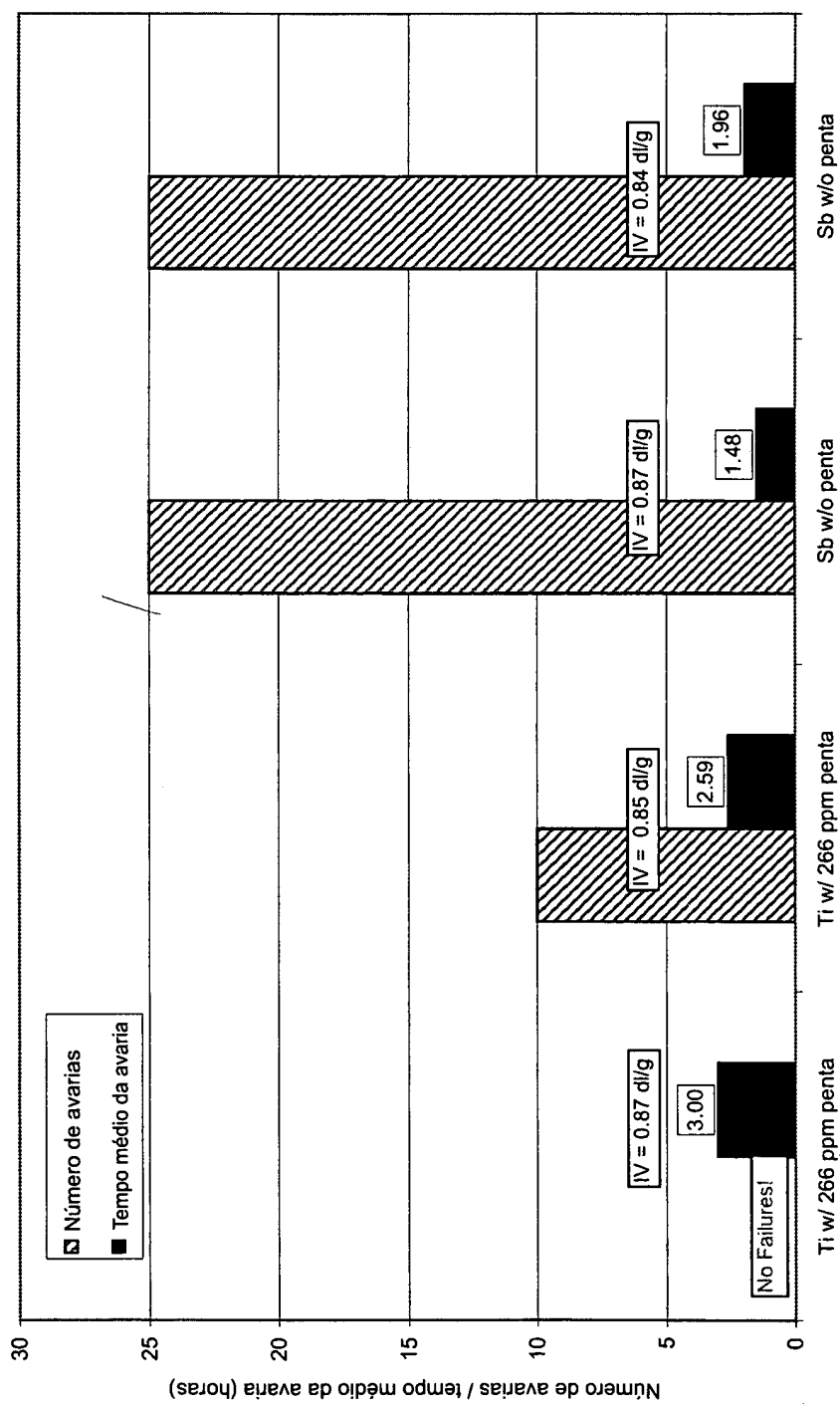


Fig. 21 (Expansão percentual - Um minuto em 135 psig)
Garrafas de CSD de 20 oz.

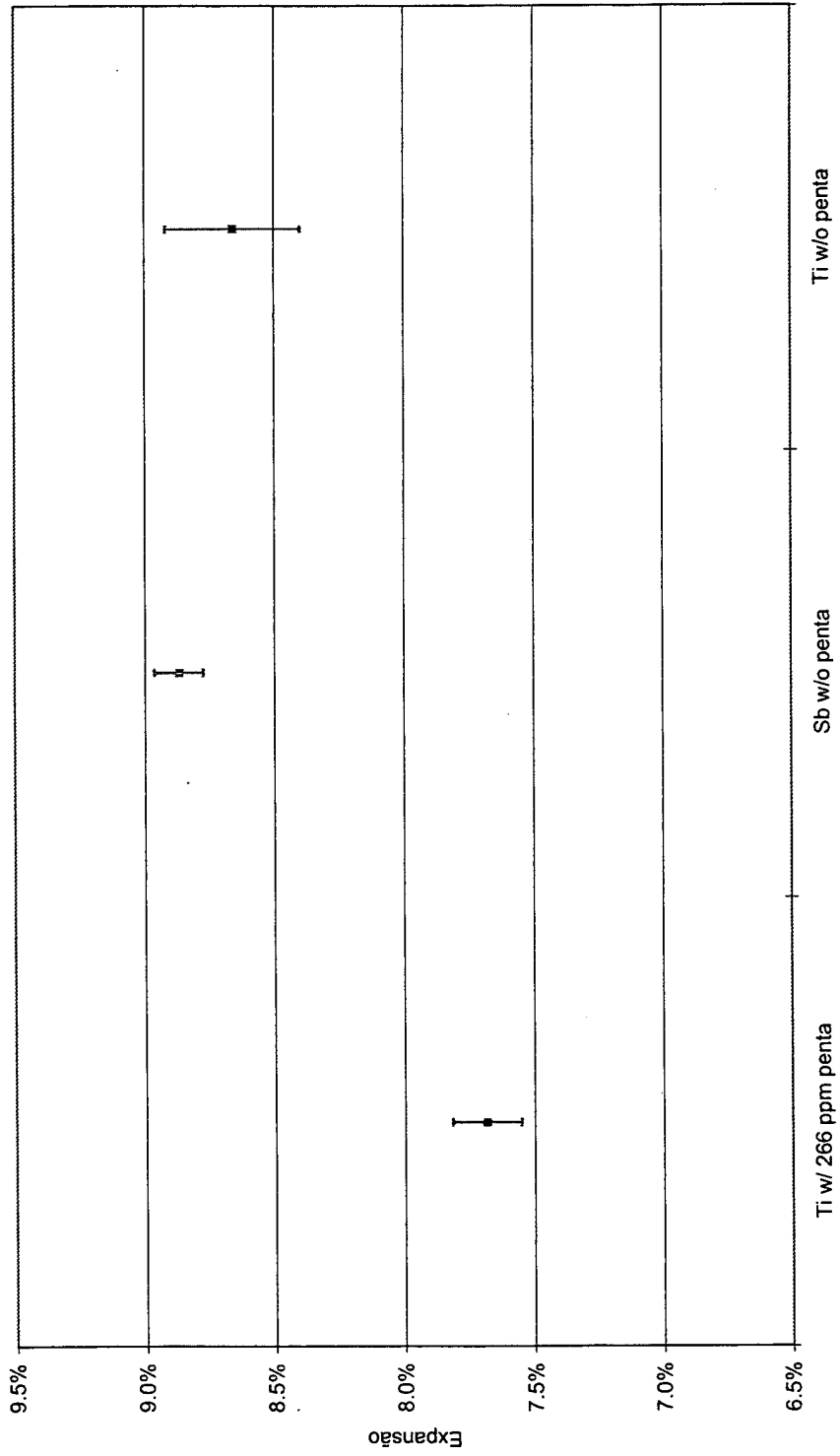


Fig. 22 (Estabilidade térmica - Mudança de altura percentual)
Garrafas de CSD de 20 oz

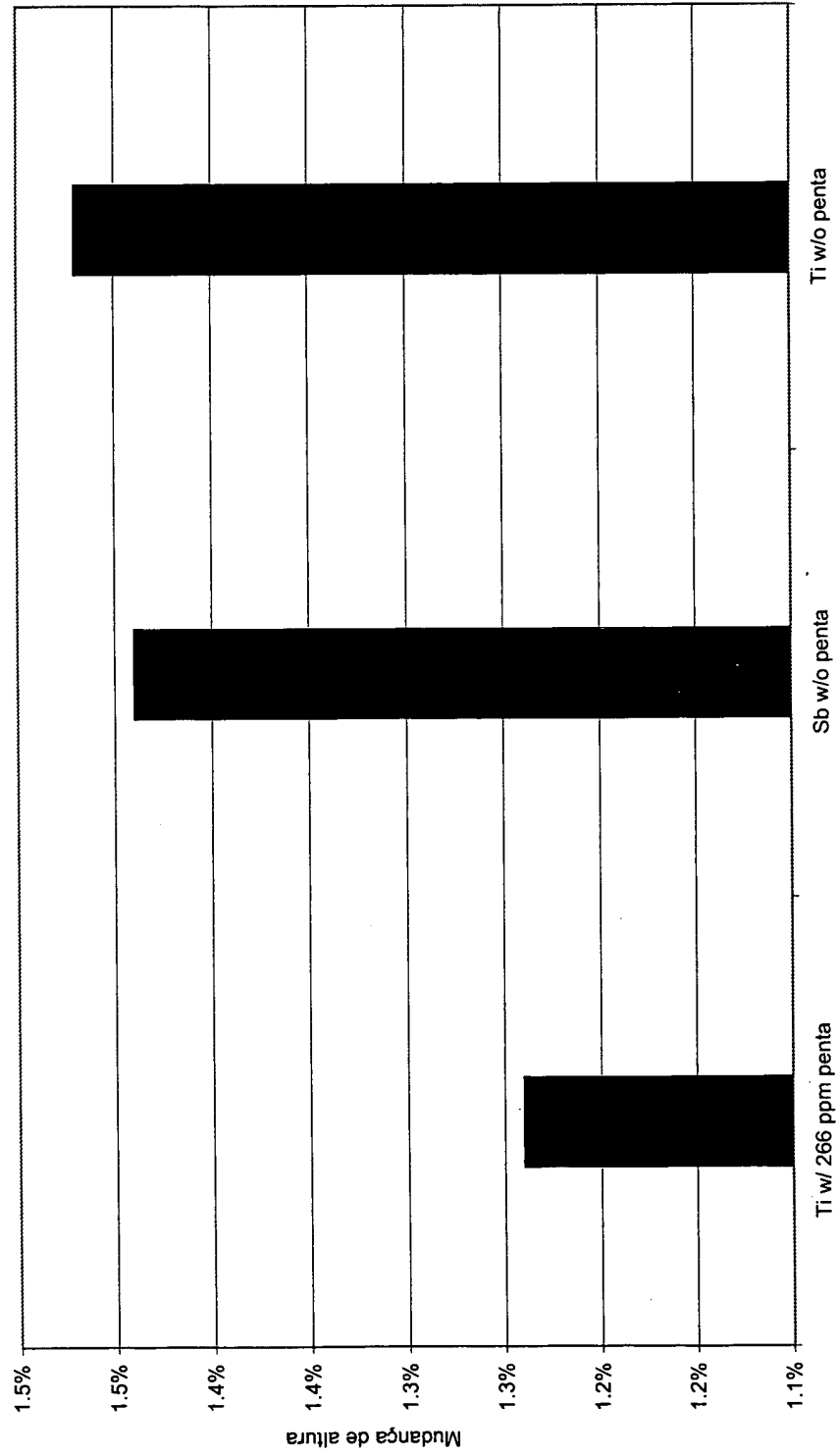


Fig. 23 (Estabilidade térmica - Mudança de diâmetro do gargalo percentual)
Garrafas de CSD de 20 oz.

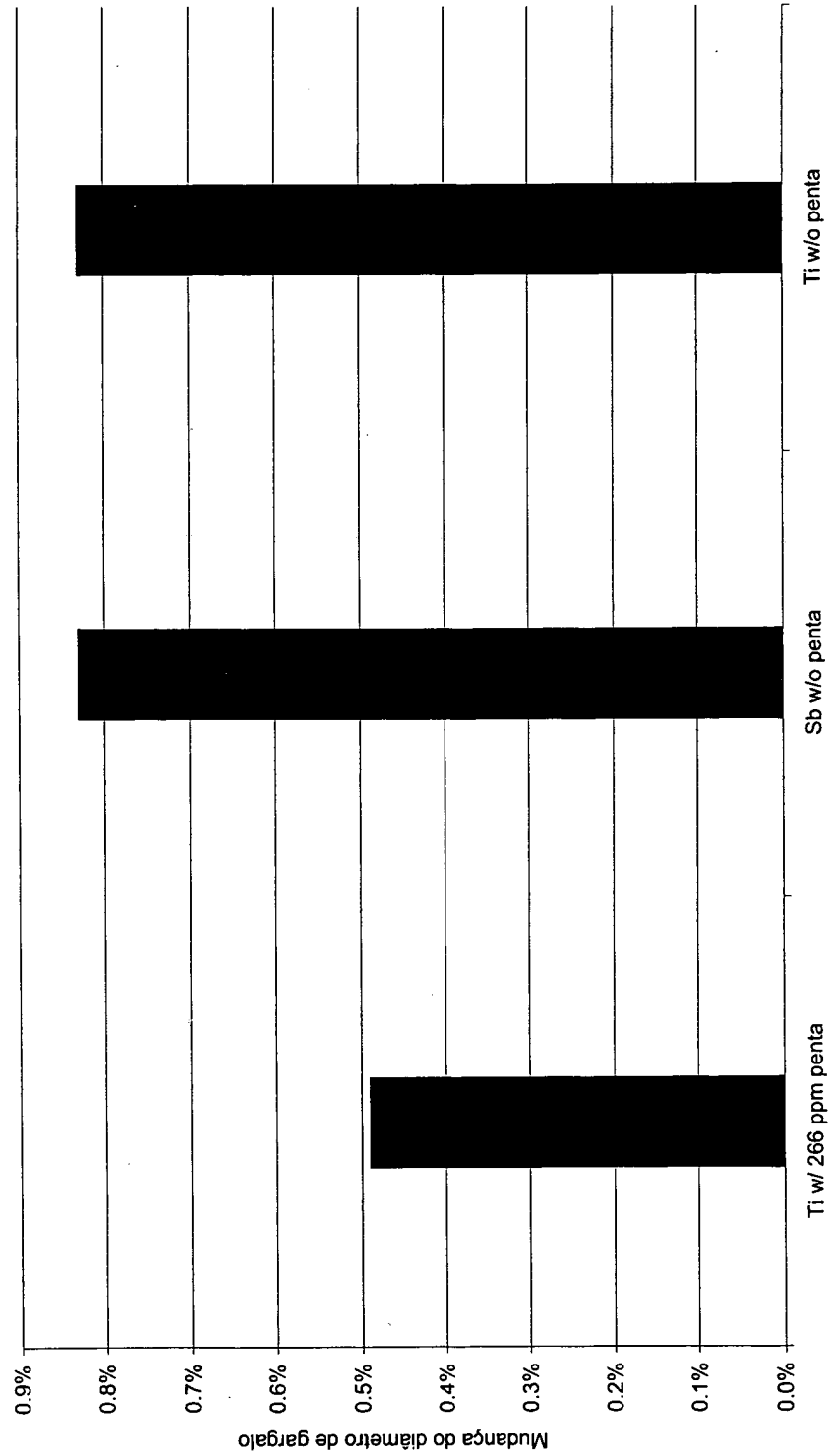


Fig. 24 (Resultados de estabilidade térmica - Mudança de altura e diâmetro do gargalo percentual)
Garrafas de CSD de 20 oz.



Fig. 25 (Estabilidade térmica - Altura máxima da linha de carga e base)
Garrafas de CSD de 20 oz.

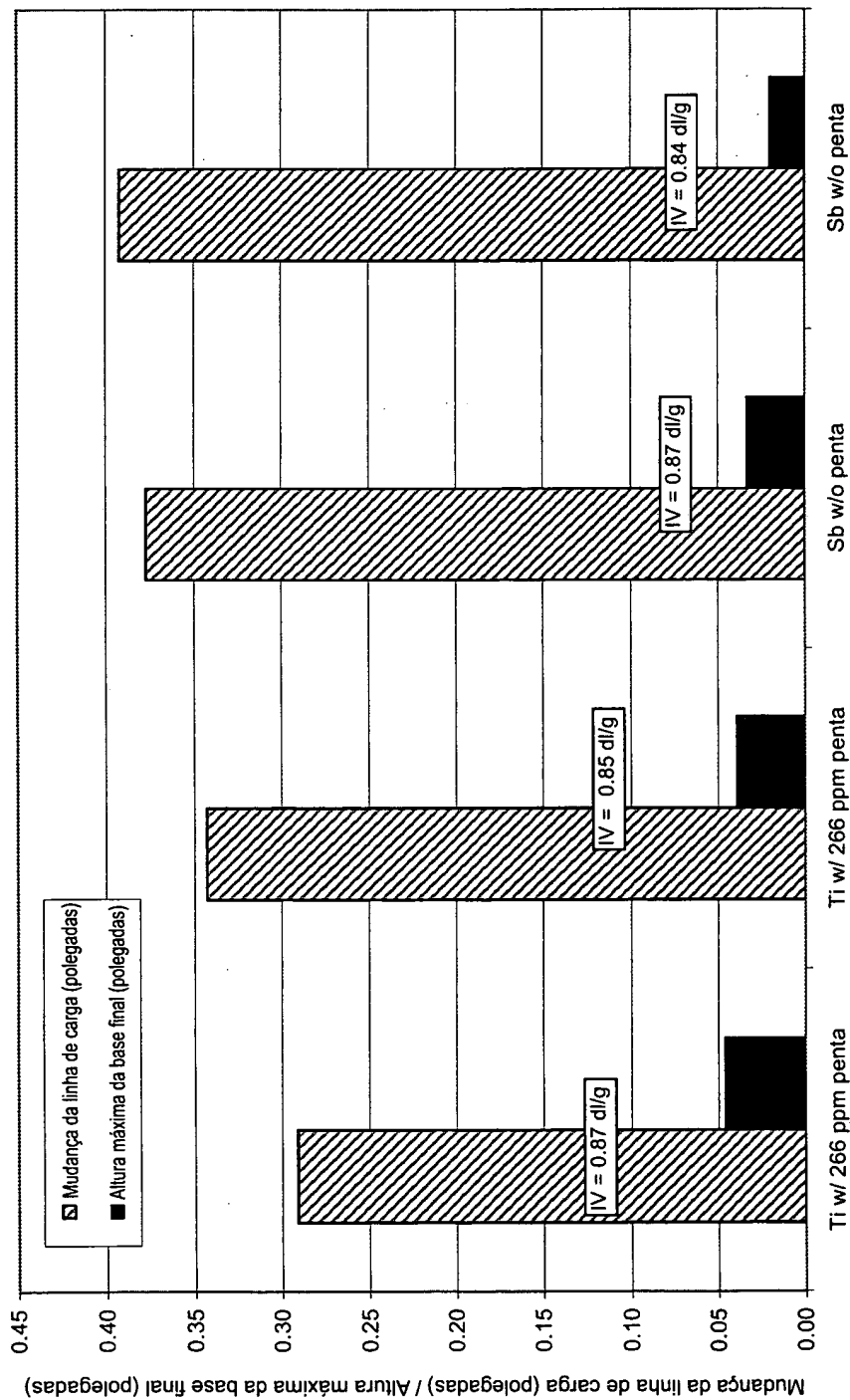
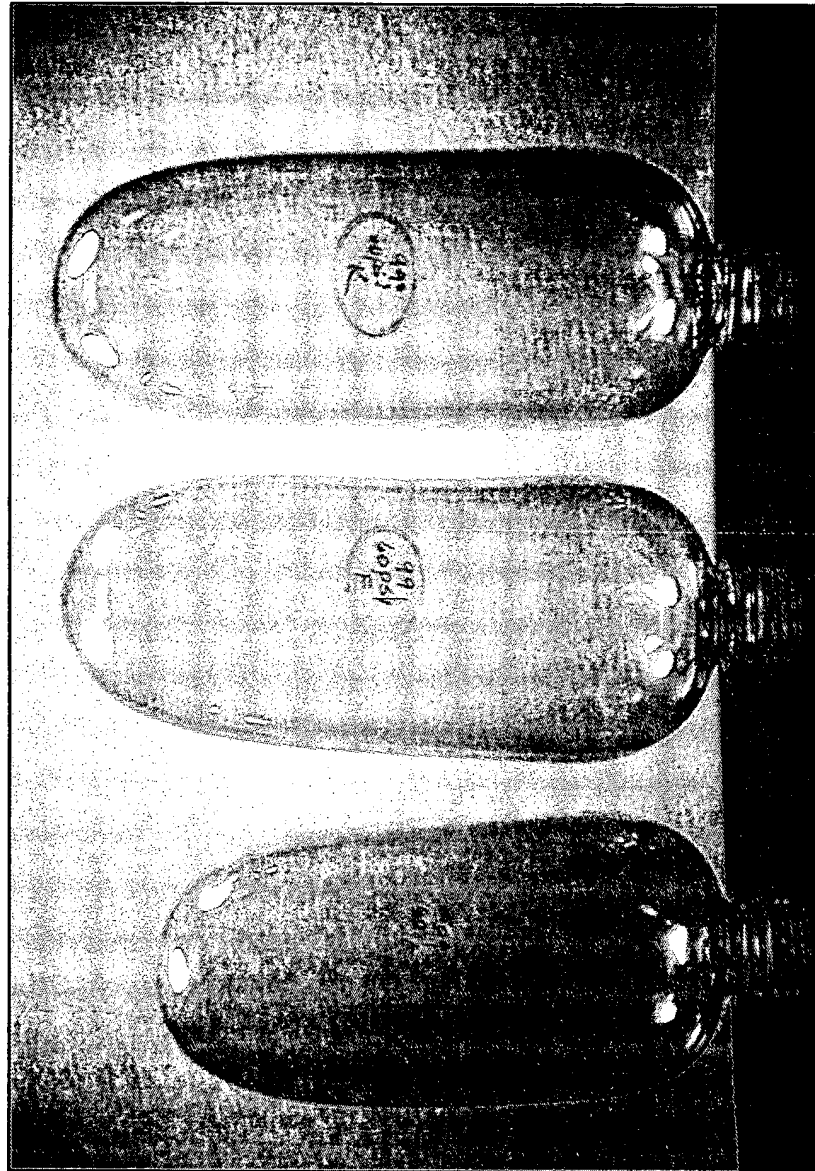


Fig. 26 (Relação de estiramento natural)
Pré-formas de CSD de 20 oz. ("sopro livre" @ 60 psig e 99 °C)



Ti w/266 ppm de pentaeritritol Sb w/o pentaeritritol Ti w/o pentaeritritol

RESUMO

Patente de Invenção: "RESINAS DE POLIÉSTER PARA MOLDAGEM A INJEÇÃO COM ALTA EFICIÊNCIA".

- A presente invenção refere-se à resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio que são capazes de serem formadas em artigos (por exemplo, preformas de garrafa de bebida leve carbonatada e água) em tempos reduzidos do ciclo de moldagem por injeção. Em particular as resinas de tereftalato de polietileno catalisadas por titânio da presente invenção podem ser formadas em preformas de garrafa de bebida leve carbonatada em tempos reduzidos do ciclo de moldagem por injeção para produzir garrafas de bebida leve carbonatada com alta limpidez que possuem resistência satisfatória à rachadura de tensão e deformação térmica.