



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

(11) PI 0511460-8 B1

(22) Data do Depósito: 17/05/2005

(45) Data de Concessão: 12/07/2016



(54) Título: MÉTODO PARA INCORPORAR UM COMPOSTO ABSORVEDOR DE LUZ UV EM UM POLIÉSTER

(51) Int.Cl.: C08G 63/688; C08G 63/685; C08G 63/78; C08G 63/21

(30) Prioridade Unionista: 27/05/2005 US 10/855,722

(73) Titular(es): GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V..

(72) Inventor(es): PERRY MICHAEL MURDAUGH, EARL EDMONDSON HOWELL, JR, CORY LEE WELLS, MAX ALLEN WEAVER, JASON CLAY PEARSON

“MÉTODO PARA INCORPORAR UM COMPOSTO ABSORVEDOR DE LUZ UV EM UM POLIÉSTER”

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para incorporar um absorvedor de luz ultravioleta (UV) em um poliéster ou composição de poliéster. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a um processo para incorporar um absorvedor de luz UV em um poliéster preparado usado esterificação direta de um ácido dicarboxílico e um diol.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] O poliéster é uma resina polimérica amplamente usada em várias aplicações baseadas em fibras e acondicionamento. A produção de poliéster comercial, em geral, envolve esterificação direta, onde o glicol desejado, em excesso molar, é reagido com um ácido dicarboxílico aromático para formar um éster; ou por transesterificação ou troca de éster se a parte aromática inicial for um diéster de baixo peso molecular de um ácido dicarboxílico aromático, tal como tereftalato de dimetil (DMT) que é policondensado sob pressão reduzida e em temperaturas elevadas formam poli (tereftalato de etileno) (PET). Como o produto destas reações de condensação tende a ser reversível e de forma a aumentar o peso molecular dos poliésteres, esta reação é freqüentemente realizada em um sistema de reação de policondensação multi-câmara tendo várias câmaras de reação operando em série. No caso onde a parte aromática inicial for um ácido dicarboxílico aromático, água é o subproduto da reação. No caso onde a parte aromática inicial for um diéster de um ácido dicarboxílico aromático, tal como DMT, metanol é o subproduto da reação. Em cada caso, o subproduto de reação é removido por destilação.

[0003] O éster de diglicol então passa para a segunda etapa de pré-polimerização para formar oligômeros de peso molecular intermediário antes

de passar para a terceira etapa de poliesterificação ou etapa de policondensação em fusão operada em baixa pressão e alta temperatura. O peso molecular da cadeia polimérica continua a aumentar nesta segunda câmara com compostos voláteis sendo continuamente removidos. Este processo é repetido sucessivamente para cada reator, com cada reator sucessivo sendo operado em pressões menores e menores. O resultado desta condensação em etapas é a formação de poliéster com alto peso molecular e uma maior viscosidade inerente em relação à etapa de esterificação. Para algumas aplicações que requerem ainda uma maior viscosidade em fusão, a polimerização em estado sólido é praticada.

[0004] Poli (tereftalato de etileno) ou PET modificado é o polímero de escolha para a fabricação de recipientes de bebida e comida, tais como garrafas e jarras plásticas usadas para bebidas carbonatadas, água, sucos, alimentos, detergentes, cosméticos, e outros produtos. Contudo, muitos destes produtos são afetados, i.e., degradados por luz ultravioleta (UV) em comprimentos de onda na faixa de aproximadamente 250 a 390 nm. É bem conhecido que os polímeros podem ser tornados resistentes à degradação por luz UV pela mistura física em tais polímeros de vários estabilizantes de luz UV, tais como benzofenonas, benzotriazóis e monobenzoatos de resorcinol. Embora estes estabilizantes funcionam bem para absorver radiação, muitos destes compostos se decompõem sob as condições em que os poliésteres são fabricados ou processados. A decomposição de tais estabilizantes frequentemente causa descoloração amarela do poliéster e resulta num poliéster contendo pouco, se algum, do estabilizante.

[0005] A Patente U.S. 4.617.374 de Pruett et al. descreve o uso de certos compostos de metina absorvedores de UV que podem ser incorporados no poliéster ou em uma composição de policarbonato. Estes compostos absorvedores de UV têm sido verificados serem úteis na preparação de

poliésteres, tais como poli(tereftalato de etileno) e copolímeros de poli(tereftalato de etileno) e poli(tereftalato de 1,4-cicloexilenodimetileno). Os compostos melhoram a absorção de luz visível ou ultravioleta com uma absorbância máxima dentro da faixa de cerca de 320 a cerca de 380 nm. Funcionalmente, estes compostos contêm um grupo éster ou ácido, que se condensa na cadeia polimérica como um terminador. Pruett et al. ensinam a preparação do poliéster usando transesterificação, i.e., onde DMT é um material inicial, e a adição do composto de absorção de UV no início do processo. Contudo, foi inesperadamente verificado que o processo pelo qual o poliéster é preparado e o ponto no qual o composto absorvedor de UV é adicionar ao poliéster contribui para a eficiência em que tal(is) composto(s) absorvedor(es) de UV é(são) incorporado(s) no poliéster. Foi verificado que estes compostos absorvedores de UV não são prontamente incorporados no poliéster preparado usando esterificação direta como descrito acima. A perda de compostos absorvedores de UV resulta em custos adicionais para a formação de poliéster.

[0006] As Patentes U.S. 6.207.740 e 6.559.216 de Zhao et al descreve certos compostos baseados em metina polioxialquilenados que são adequados para uso como compostos absorvedores de UV em termoPlásticos. Estas patentes ensinam que tais compostos à base de metina polioxialquilenados são normalmente líquidos e podem ser misturados com termoplásticos já polimerizados, tais como poliésteres, poliolefinas, polímeros halogenados, e poliamidas. Contudo, as patentes não descrevem ou fornecem uma sugestão razoável como se ou quando tais compostos à base de metina polioxialquilenados podem ser incorporados na composição de poliéster durante a fabricação e particularmente se o poliéster é feito utilizando esterificação direta de um diácido e um diol.

[0007] Com isso, há necessidade de métodos de incorporação de

compostos absorvedores de UV em composições de poliéster feitas usando o método de esterificação direta, e, particularmente, compostos absorvedores de UV do tipo descrito na Patente U.S. 4.617.374.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0008] Brevemente, a presente invenção é um método para incorporar mais que 25% do composto absorvedor de luz UV em um poliéster preparado usando um processo de esterificação direta. O processo inclui as etapas de esterificar diretamente os reagentes compreendendo um ácido dicarboxílico e um diol pelo contato dos reagentes sob condições suficientes para formar um produto esterificado compreendendo pelo menos um dentre: um éster, um oligômero, um poliéster de baixo peso molecular e misturas destes; submeter o produto esterificado à policondensação para formar um poliéster; e adicionar pelo menos um composto absorvedor de UV a um dos reatores quando pelo menos 50 por cento dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tiverem sido esterificados. Em uma forma de realização preferida, de 0 a 100% da quantidade desejada de um composto absorvedor de UV é adicionada durante uma ou mais etapas de policondensação em que poliéster de alto peso molecular pode ser preparado submetendo-se os produtos esterificados do reator de esterificação a uma pluralidade de zonas de policondensação de vácuo e temperatura crescentes.

[0009] Com isso, é um objeto da presente invenção se incorporar um composto absorvedor de UV em um poliéster preparado utilizando esterificação direta de um diácido e um diol. É outro objeto da presente invenção se incorporar um composto absorvedor de UV em um poliéster preparado utilizando esterificação direta de um diácido e um diol, em que o rendimento de um composto absorvedor de UV incorporado no poliéster é maior que 50%.

[00010] Estes e outros objetos e vantagens da presente invenção vão se tornar mais aparentes para aqueles versados na técnica em vista da seguinte descrição. Deve ser entendido que o conceito inventivo não deve ser considerado limitado às construções descritas aqui, mas, ao invés, pelo escopo das reivindicações em anexo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[00011] Os poliésteres que podem ser usados de acordo com a presente invenção incluem poliésteres lineares, termoplásticos, cristalinos ou amorfos produzidos por técnicas de esterificação e polimerização direta a partir dos reagentes selecionados dentre um ou mais ácidos dicarboxílicos e um ou mais dióis. Como usado aqui, o termo "poliéster" é usado geralmente e inclui homopolímeros e copolímeros. Por exemplo, uma mistura de ácidos dicarboxílicos, preferivelmente ácidos dicarboxílicos aromáticos, e um ou mais dióis pode ser aquecida na presença de catalisadores de esterificação e/ou poliesterificação em temperaturas na faixa de cerca de 150 a cerca de 300°C e pressões desde a atmosférica até cerca de 0,2 mmHg. Normalmente, o ácido dicarboxílico é esterificado com o(s) diol(óis) em pressão atmosférica e em uma temperatura na extremidade inferior da faixa especificada. Os poliésteres normalmente têm grau de fibra ou de moldagem e têm uma viscosidade intrínseca (IV) de cerca de 0,4 a cerca de 1,2 dl/g, como medido de acordo com o método ASTM D4603-03, usando uma solução de 0,25 grama de polímero dissolvido em 25 ml de uma solução de solvente composta de 60% em peso de fenol e 40% em peso de 1,1,2,2-tetracloroetano a 25°C.

[00012] Os poliésteres preferidos compreendem pelo menos cerca de 50 por cento em moles de resíduos de ácido tereftálico e pelo menos cerca de 50 por cento em moles de etileno glicol e/ou resíduos de 1,4-cicloexanodimetanol, em que o componente de ácido tem 100% em moles e o componente de diol tem 100% bem moles. Os poliésteres particularmente

preferidos são aqueles que contêm de cerca de 75 a 100 por cento em moles de resíduos de ácido tereftálico e de cerca de 75 a 100 por cento em moles de resíduos de etileno glicol, em que o componente de ácido tem 100% em moles e o componente de diol tem 100% em moles. Como usado aqui, "resíduo" significa a porção de um composto que é incorporada em uma composição de poliéster após a policondensação.

[00013] Os processos de esterificação direta são bem conhecidos por aqueles versados na técnica e incluem tais processos descritos nas Patentes U.S. 4.100.142; 3.781.213; e 3.689.481, cujas descrições são incorporadas aqui como referência.

[00014] Em uma forma de realização da presente invenção, os poliésteres de qualidade adequada podem ser preparados em uma maneira contínua pela esterificação direta do ácido dicarboxílico com o glicol em um reator de esterificação operado em uma pressão acima da pressão de vapor parcial do glicol e em uma temperatura de reação suficiente para permitir a remoção contínua de água da reação de esterificação, continuando a esterificação por um tempo suficiente para formar os produtos de esterificação e adicionar os compostos absorvedores de UV aos produtos esterificados quando pelo menos 50% dos grupos carbóxi inicialmente presentes no reagente de ácido dicarboxílico. Com isso, o composto absorvedor de UV pode ser adicionado ao(s) reator(es) de esterificação, ao(s) reator(es) de policondensação ou a uma combinação de ambos os reatores de esterificação e policondensação. Tais produtos de esterificação são bem conhecidos por aqueles versados na técnica e incluem pelo menos um dentre: um éster, um oligômero, um poliéster de baixo peso molecular e misturas destes. Um aspecto importante da presente invenção é que pelo menos 50% dos grupos carbóxi inicialmente presentes no ácido dicarboxílico podem ser esterificados antes do(s) composto(s) absorvedor(es) de UV ser(em) adicionado(s) aos produtos de esterificação.

Desejavelmente, pelo menos cerca de 70%, preferivelmente, pelo menos cerca de 80%, mais preferivelmente, pelo menos cerca de 85%, e, mais preferivelmente, mais que cerca de 90% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes são esterificados antes dos compostos absorvedores de UV serem adicionados aos produtos esterificados.

[00015] Com isso, a quantidade de composto absorvedor de UV que pode ser adicionada ao reator de esterificação pode variar de 0 a 100% da quantidade desejada para ser incorporada no poliéster. Preferivelmente, a quantidade de composto absorvedor de UV adicionada ao reator de esterificação é de 0 a cerca de 80% da quantidade restante adicionada no reator de policondensação. Mais preferivelmente, a quantidade adicionada ao reator de esterificação é de 0 a cerca de 50% do composto absorvedor de UV com a quantidade restante adicionada ao reator de policondensação. É entendido que as quantidades ou faixas quantitativas usadas aqui inclui não somente aquelas quantidades expressamente especificadas, mas também inclui faixas aí. Alguém versado na técnica vai reconhecer que a quantidade de composto absorvedor de UV adicionada ao reator e a quantidade desejada a ser incorporada no poliéster podem ser diferentes e depende do rendimento do composto absorvedor de UV incorporado no poliéster.

[00016] Foi verificado que a quantidade de composto absorvedor de UV que pode ser adicionada durante o processo de reação de esterificação e têm um maior rendimento que 25% é diretamente proporcional à percentagem de grupos carbóxi esterificados inicialmente presentes nos reagentes. Isto é, conforme a quantidade de produtos esterificados presentes no processo de reação de esterificação aumenta, uma quantidade crescente de compostos absorvedores de UV pode ser adicionada ao(s) reator(es) de esterificação sem efeitos prejudiciais nos compostos absorvedores de UV. Contudo, pelo menos 50% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes devem ser esterificados antes que qualquer quantidade de compostos absorvedores de

UV seja adicionada ao reator de esterificação.

[00017] Após a esterificação, o poliéster com alto peso molecular pode ser preparado usando-se qualquer processo de policondensação conhecido em que os produtos de esterificação preparados no reator de esterificação são passados através de uma pluralidade de zonas de temperatura e vácuo crescentes, terminando, por exemplo, com um terminador de polímero operando sob um vácuo de cerca de 0,1 a 10 mmHg (13,1 Pa a 1,33 kPa) em uma temperatura de cerca de 270 a 310°C. Alguém versado na técnica vai entender que tais zonas podem ser incorporadas em um único reator tendo uma pluralidade de zonas operacionais distintas, cada uma das quais tendo uma temperatura de operação, uma pressão e um tempo de residência distintos, ou tais zonas podem ser representadas por uma pluralidade de reatores de policondensação distintos operados em série, de tal forma que a mistura de poliéster seja progressivamente polimerizada na fase em fusão onde o poliéster removido da última câmara de reação tem uma viscosidade inerente de cerca de 0,1 a cerca de 0,75 dl/g, medida de acordo com o método descrito acima.

[00018] De acordo com a presente invenção, de 0 a 100% da quantidade desejada de composto absorvedor de UV a ser incorporado no poliéster pode ser adicionado ao reator de policondensação durante qualquer estágio de policondensação. Preferivelmente, a quantidade de composto absorvedor de UV que pode ser adicionada ao reator de policondensação durante a policondensação é maior que 50%, mais preferivelmente, maior que 80%, e, mais preferivelmente, maior que 95%. Embora não se ligue a qualquer teoria, acredita-se que água expandida durante a esterificação cause efeitos prejudiciais de esterificação ao o absorvedor de UV e reduz o rendimento de composto absorvedor de UV incorporado no poliéster. Assim, o composto absorvedor de luz pode ser adicionado ao(s) reator(es) de esterificação quando pelo menos 50 por cento dos grupos carbóxi

inicialmente presentes nos reagentes tenham sido esterificados, ou, desejavelmente, podem ser adicionados ao(s) reator(es) de policondensação em qualquer estágio durante a policondensação, uma vez que o material no reator de policondensação geralmente tem mais que 90 por cento dos grupos carbóxi esterificados. Alternativamente, uma porção do composto absorvedor de UV pode ser adicionada aos produtos esterificados no(s) reator(es) de esterificação e o equilíbrio do composto absorvedor de UV é adicionado ao PET no(s) reator(es) de policondensação.

[00019] A adição do composto absorvedor de UV de acordo com a presente invenção fornece um rendimento de composto absorvedor de UV incorporado no poliéster de mais que 25%, preferivelmente, maior que 40%, mais preferivelmente, maior que 50%, e, mais preferivelmente, maior que cerca de 75%. Como usado aqui, "rendimento" é o valor percentual da quantidade de composto absorvedor de UV ou resíduo(s) deste presente(s) no poliéster dividido pela quantidade de composto(s) absorvedor(es) de UV adicionado(s) ao processo por unidade de polímero.

[00020] A concentração do composto absorvedor de UV, ou de seu resíduo, no polímero de condensação pode ser variada substancialmente dependendo da função pretendida do resíduo absorvedor de UV e/ou do uso da composição do polímero. Por exemplo, quando a composição polimérica for para a fabricação de recipientes com parede relativamente fina, a concentração do composto absorvedor de UV vai tipicamente estar na faixa de cerca de 50 a 1500 ppm (medida em partes em peso de absorvedor de UV por partes por milhão em peso do polímero), com a faixa de cerca de 200 a 800 ppm sendo preferida. As concentrações de absorvedores de UV podem ser aumentadas até níveis de cerca de 0,01 a cerca de 5,0% se for desejado que os polímeros contendo estes compostos absorvedores de UV tenham resistência melhorada à intempérie e/ou quando os polímeros ou fibras feitos destes são corados(as) com corantes dispersos. As composições de polímero

contendo quantidades substancialmente maiores do composto absorvedor de UV, ou de seus resíduos, por exemplo, de cerca de 2,0 a 10,0 por cento em peso, podem ser usadas como concentrados de polímero. Tais concentrados podem ser misturados com o mesmo polímero ou com um diferente de acordo com procedimentos convencionais para se obter composições poliméricas que vão conter uma quantidade predeterminada do resíduo ou resíduos em uma forma não-extraível.

[00021] Os poliésteres que são adequados para incorporar os absorvedores de UV de acordo com o método da presente invenção são poliésteres formados pela reação direta de um ácido dicarboxílico com diol. O componente de diácido pode ser selecionado dentre ácidos dicarboxílicos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos. Os componentes de diácido adequados podem ser selecionados dentre ácido isoftálico; ácido 1,4-cicloexanodicarboxílico; ácido 1,3-cicloexanodicarboxílico; ácido succínico; ácido glutárico; ácido adípico; ácido sebáico; e ácido 1,12-dodecanodióico. Preferivelmente, o componente de diácido é ácido tereftálico.

[00022] O componente de diol do poliéster pode ser selecionado dentre etileno glicol; 1,4-cicloexanodimetanol; 1,2-propanodiol; 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,2-cicloexanodiol; 1,4-cicloexanodiol; 1,2-cicloexanodimetanol; 1,3-cicloexanodimetanol; 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutano diol; X,8-bis(hidroximetil)tríciclo-[5.2.1.0]-decano, em que X representa 3, 4, ou 5; dióis contendo um ou mais átomos de oxigênio na cadeia, e.g., dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol; dióis contendo de cerca de 2 a cerca de 18, preferivelmente de 2 a 12 átomos de carbono em cada parte alifática e misturas destes. Os dióis cicloalifáticos podem ser empregados em sua configuração cis ou trans ou como misturas de ambas as formas. Os dióis preferidos incluem etileno glicol; 1,4-cicloexanodimetanol; e misturas destes. Em muitos casos, o diol pode compreender uma maior

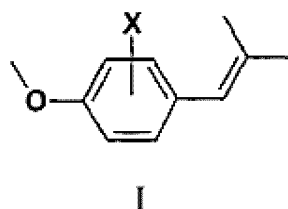
quantidade de etileno glicol e quantidades modificadoras de cicloexanodimetanol e/ou dietileno glicol.

[00023] O ácido tereftálico e etileno glicol podem ser alimentados separadamente no reator de esterificação. Contudo, um benefício econômico é realizado pelo emprego de uma única linha de alimentação fornecendo ácido tereftálico e etileno glicol ao reator de esterificação. A duplicação do sistema de alimentação e problemas de regulação de pressão com linhas de alimentação de glicol e ácido separadas são eliminados com o emprego de um único sistema de alimentação de reagentes. Foi verificado que, para uma esterificação substancialmente completa do componente ácido dicarboxílico na mistura de reação, i.e., mais que 90%, uma quantidade em excesso de diol sobre a quantidade estequiométrica é requerida. Uma relação de diol/diácido na faixa de 1,01:1 para 2,5:1, respectivamente, é desejável. Certamente, um maior excesso de glicol seria operável, mas seria não-econômico. Com o emprego da unidade de esterificação primária auto-compensável, somada com o fato de que a esterificação e a formação de oligômero de baixo peso molecular ocorrem quase simultaneamente, uma relação molar relativamente baixa de diol/diácido da ordem de 1,1:1 a 1,8:1, respectivamente, é preferida. Opcionalmente, uma pasta ou suspensão pastosa pode ser preparada a partir de ácido tereftálico / etileno glicol na relação molar de cerca de 1,2:1 a 1,4:1, respectivamente, e, preferivelmente, cerca de 1,3:1, respectivamente, para ser bombeada sob uma pressão aplicada ao reator de esterificação.

[00024] O composto absorvedor de luz UV pode ser adicionado ao reator de esterificação e/ou ao reator de policondensação usando métodos conhecidos para a adição de tais aditivos. Por exemplo, o composto absorvedor de luz UV pode ser adicionado diretamente aos reatores via uma linha de alimentação separada ou pode ser misturado com qualquer tipo de fluido que é compatível com um processo de poliéster. O composto absorvedor de luz UV pode ser uma solução diluída ou uma dispersão ou

suspensão pastosa concentrada que é capaz de ser bombeada diretamente no reator ou pode ser adicionada a uma corrente carreadora, tal como uma ou mais correntes de reagentes ou de reciclo. Como alguém versado na técnica vai entender, o termo singular "reator" pode incluir um único reator ou uma pluralidade de reatores, com cada reator tendo uma ou mais zonas de reação. Além disso, o termo "reator" pode também incluir pontos de alimentação que são fisicamente localizados fora do reator, tais como, por exemplo, em uma entrada ou descarga da bomba, em uma linha de recirculação, em um ponto de refluxo, bem como em um ou mais pontos em tubulação associada e em equipamento de transferência. Por exemplo, uma corrente lateral de produtos pode ser removida do(s) processo(s) de esterificação e policondensação de PET, o composto absorvedor de UV seria misturados com o conteúdo da corrente lateral, que então seria retornado para o reator. Contudo, o termo "reator" é usado aqui para o propósito de brevidade e clarificação da descrição.

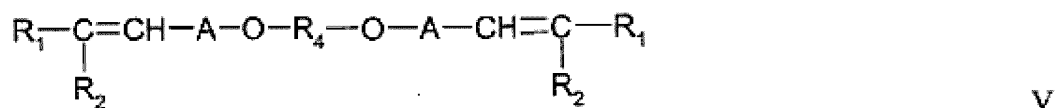
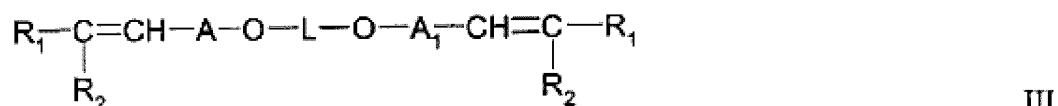
[00025] Os absorvedores de UV usados no método desta forma de realização são descritos nas Patentes U.S. 4.617.374; 4.707.537; 4.749.773; 4.749.774; 4.826.903; 4.845.187; 5.254.625; 5.459.224; 5.532.332; 6.207.740; e 6.559.216; e nas publicações de pedido de Patente U.S. 2003/0078326 e 2003/0078328, cujas descrições são incorporadas aqui como referência. Os absorvedores de UV são caracterizados por terem pelo menos um radical 4-oxibenzilideno da Fórmula I:



em que X é hidrogênio ou até duas partes selecionadas do grupo que consiste de hidróxi, C₁-C₆ alquil, C₁-C₆ alcóxi e halogênio, e em que o composto absorvedor de UV inclui um grupo reativo com poliéster.

[00026] Os compostos preferidos úteis na prática da presente invenção

que contêm a parte da Fórmula I incluem um ou mais dos compostos representados pelas Fórmulas II-VII abaixo:



em que:

R é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C₁-C₁₂-alquil, C₁C₁₂-alquil substituído, aril, C₃-C₈-cicloalquil, C₃-C₈-alquenil e - (CHR'CHR''O)_pCH₂-CH₂-R₅.

R' e R'' são independentemente selecionados do grupo que consiste de hidrogênio e C₁-C₁₂ alquil;

n é um número inteiro variando de 2 a 4;

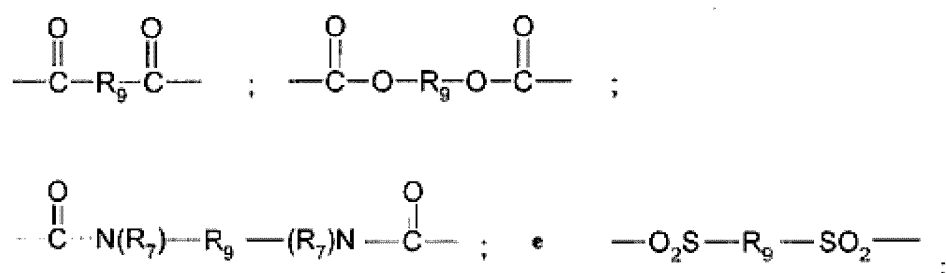
R₁ é selecionado do grupo que consiste de -CO₂R₆ e ciano;

R₂ é selecionado do grupo que consiste de ciano, -CO₂R₆, C₁-

C₆-alquilsulfonil, arilsulfonil, carbamoil, C₁-C₆-alcanoil, aroil, aril, e heteroaril;

R₃ é selecionado do grupo que consiste de -COR₇, -CON(R₇)R₈ e -SO₂R₇;

R₄ é selecionado do grupo que consiste de:



R₅ é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, hidróxi, C₁-C₆-alcóxi, C₁-C₆-alcanoilóxi e ariloxi;

R₆ é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C₁-C₁₂-alquil, C₁-C₁₂-alquil substituído, -(CHR'CHR"O-)_pCH₂CH₂R₅, C₃-C₈-alquenil, C₃-C₈-cicloalquil, aril, e ciano;

R₇ é selecionado do grupo que consiste de C₁-C₆-alquil, C₃-C₈-cicloalquil e aril;

R₈ é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C₁-C₆-alquil, C₃-C₈-cicloalquil e aril;

R₉ é selecionado do grupo que consiste de C₁-C₁₂-alquileno, arileno e C₃-C₈-cicloalquileno, e -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR"-;

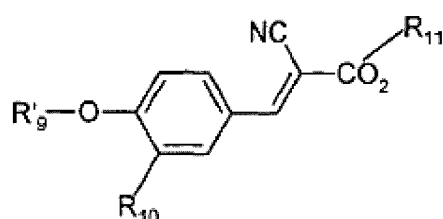
L é um grupo de ligação orgânico divalente ligado por átomos de carbono não-oxo;

L₁ é um grupo de ligação di, tri, ou tetravalente, onde o radical divalente é selecionado do grupo que consiste de C₂-C₁₂-alquileno, -(CHR'CHR"O-)_pCHR'CHR"-, C₁-C₂-alquilenoarileno-C₁-C₂-alquileno, -CH₂CH₂O-arileno-OCH₂CH₂, e -CH₂-1,4-cicloexileno-CH₂-; onde os radicais trivalente e tetravalente são selecionados do grupo que consiste de hidrocarboneto alifático C₃-C₈ tendo três ou quatro ligações covalentes. Exemplos de radicais trivalentes e tetravalentes incluem -CH(-CH₂-)₂ e

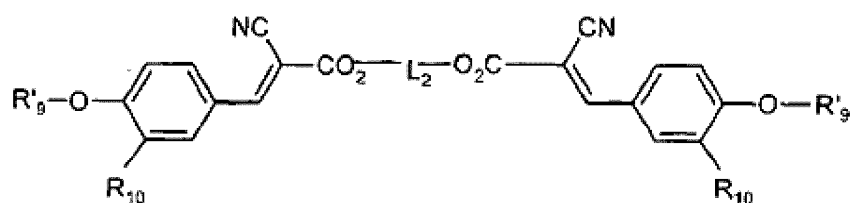
$C(CH_2-)_4$.

A e A_1 são independentemente selecionados do grupo que consiste de 1,4-fenileno e 1,4-fenileno com um ou dois grupos selecionados do grupo que consiste de hidróxi, halogênio, C_1 - C_6 -alquil e C_1 - C_6 -alcóxi; com a condição de que pelo menos um grupo reativo com poliéster esteja presente em cada um dos absorvedores de UV das Fórmulas II - VII acima.

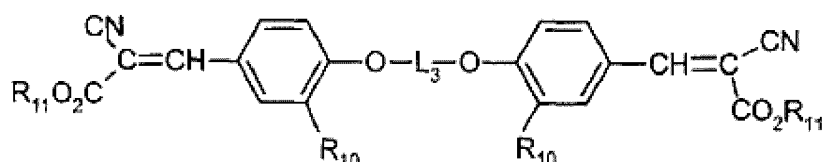
[00027] Os compostos de 4-oxibenzilideno incluem as seguintes Fórmulas VIII-X:



VIII



IX



X

em que:

R'₉ é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C_1 - C_6 -alquil e $-(CHR'CHR''O-)_pCH_2CH_2OR_{12}$;

R₁₀ é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio e C_1 - C_6 -alcóxi;

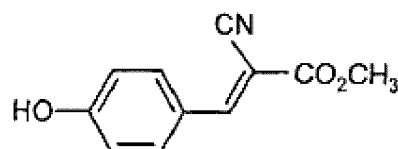
R₁₁ é selecionado do grupo que consiste de C_1 - C_6 -alquil, cicloexil, fenil e $-(CHR'CHR''O-)_pR_{12}$;

R₁₂ é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio e C_1 - C_6 -alquil;

L_2 é selecionado do grupo que consiste de C_2 - C_6 -alquilenos, - $(CH_2CH_2O)_p$ - CH_2CH_2 e - CH_2 -cicloexano-1,4-diil- CH_2 -; e

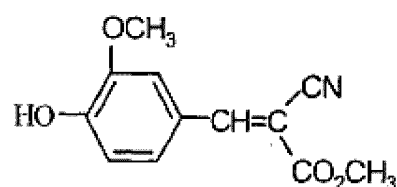
L_3 é selecionado do grupo que consiste de C_2 - C_6 -alquilenos, - $(CH_2CH_2O)_p$ - CH_2CH_2 - e C_3 - C_8 -alquilenos.

[00028] O absorvedor de UV mais preferido é representado pelas Fórmulas XI e XII:



XI

e



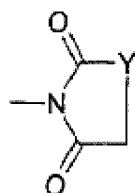
XII

[00029] A parte alcoxilada denotada aqui pela fórmula $(CHR'CHR''O)_p$ tem um comprimento de cadeia em que p é de 1 a 100, preferivelmente p é menos que cerca de 50; mais preferivelmente, p é menor que 8, e, mais preferivelmente, p é de 1 a 3. Em uma forma de realização preferida, a parte alcoxilada compreende resíduos de óxido de etileno, resíduos de óxido de propileno, ou resíduos de ambos.

[00030] O termo " C_1 - C_{12} -alquil" é usado para denotar um radical de hidrocarboneto alifático que contém de um a doze átomos de carbono e é de cadeia reta ou ramificada.

[00031] O termo " C_1 - C_{12} -alquil substituído" é usado para denotar um radical C_1 - C_{12} -alquil substituído com 1 a 3 grupos selecionados do grupo que consiste dos seguintes: halogênio, hidróxi, ciano, carbóxi, succinimido, glutarimido, ftalimidino, ftalimido, 2-pirrolidono, C_3 - C_8 -cicloalquil, aril, acrilamido, o-benzoicsulfimido, $-SO_2N(R_{13})R_{14}$, $-CON(R_{13})R_{14}$, $R_{13}CON(R_{14})-$, $R_{15}SO_2-$, $R_{15}O-$, $R_{15}S-$, $R_{15}SO_2N(R_{13})-$, $-OCON(R_{13})R_{14}$, $-CO_2R_{13}$, $R_{13}CO-$, $R_{13}OCO_2-$, $R_{13}CO_2-$, aril, heteroaril, heteroariltio, e grupos

tendo a fórmula XIII:



XIII

em que:

Y é selecionado do grupo que consiste de C₂-C₄-alquilenos; -O-, -S-, -CH₂O- e -N(R₁₃)-;

R₁₃ e R₁₄ are selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C₁-C₆-alquil, C₃-C₈-cicloalquil, C₃-C₈-alquenil, e aril;

R₁₅ é selecionado do grupo que consiste de C₁-C₆-alquil, C₃-C₈-cicloalquil, C₃-C₈-alquenil e aril.

[00032] O termo "C₁-C₆-alquil" é usado para denotar radicais hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada e estes opcionalmente substituídos, a não ser que de outra forma especificado, com 1-2 grupos selecionado do grupo que consiste de hidróxi, halogênio, carbóxi, ciano, aril, arilóxi, ariltio, C₃-C₈-cicloalquil, C₁-C₆-alcóxi, C₁-C₆-alquiltio; C₁-C₆-alquilsulfonil; arilsulfonil; C₁-C₆-alcoxycarbonil, e C₁-C₆-alcanoiloxi.

[00033] Os termos "C₁-C₆-alcóxi", "C₁-C₆-alquiltio", "C₁-C₆-alquilsulfonil", "C₁-C₆-alcoxycarbonil", "C₁-C₆-alcoxycarboniloxi", "C₁-C₆-alcanoil", e "C₁-C₆-alcanoiloxi" denotam as seguintes estruturas, respectivamente: -OC₁-C₆-alquil, -S-C₁-C₆-alquil, -O₂S-C₁-C₆-alquil, -CO₂-C₁-C₆-alquil, -OCO₂-C₁-C₆-alquil, -OC-C₁-C₆-alquil, e -OCO-C₁-C₆-alquil em que os grupos C₁-C₆-alquil podem opcionalmente ser substituídos com até dois grupos selecionados dentre hidróxi, halogênio, ciano, aril, -OC₁-C₄-alquil, -OCOC₁-C₄-alquil e -CO₂-C₁-C₄-alquil, em que a porção C₁-C₄-alquil dos grupos representa um radical de hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada saturada que contém de um a quatro átomos de carbono.

[00034] Os termos "C₃-C₈-cicloalquil" e "C₃-C₈-alquenil" são usados

para denotar radicais cicloalifáticos saturados e radicais de hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada contendo pelo menos uma ligação carbono-carbono, respectivamente, com cada radical contendo de três a oito átomos de carbono.

[00035] Os termos " C_1 - C_{12} -alquileno", " C_2 - C_6 -alquileno" e " C_1 - C_2 -alquileno" denotam radicais divalentes de hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada contendo de um a doze, de dois a seis, e de um a dois átomos de carbono, respectivamente, e estes opcionalmente substituídos com um ou dois grupos selecionados dentre hidróxi, halogênio, aril e C_1 - C_6 -alcanoioli.

[00036] O termo " C_3 - C_8 -alquenileno" é usado para denotar um radical de hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada divalente que contém pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono e com cada radical contendo de três a oito átomos de carbono.

[00037] O termo " C_3 - C_8 -cicloalquileno" denota um radical de hidrocarboneto divalente C_3 a C_8 tendo de três a oito átomos de carbono, opcionalmente substituídos com um ou dois grupos selecionados dentre hidróxi, halogênio, aril e C_1 - C_6 -alcanoioli.

[00038] Nos termos "aril", "arili", "ariltio", arilsulfonil" e "aroli", os grupos aril ou as porções aril dos grupos são selecionados dentre fenil e naftil, e estes podem opcionalmente ser substituídos com hidróxi, halogênio, carbóxi, C_1 - C_6 -alquil, C_1 - C_6 -alcóxi e C_1 - C_6 -alcoxicarbonil.

[00039] Nos termos "heteroaril" e "heteroariltio", os grupos heteroaril ou as porções heteroaril dos grupos são radicais heteroaromáticos mono ou biciclo contendo pelo menos um heteroátomo selecionado do grupo que consiste de oxigênio, enxofre e nitrogênio ou uma combinação destes átomos, em combinação com carbono para completar o anel aromático. Exemplos de grupos heteroaril adequados incluem: furil, tienil, benzotiazoli, tiazoli, isotiazoli, pirazoli, pirrolil, tiadiazoli, oxadiazoli, benzoxazoli, benzimidazoli, piridil, pirimidinil e tazoli e tais grupos substituídos com 1-2 grupos selecionados de C_1 - C_6 -alquil, C_1 - C_6 -alcóxi, C_3 - C_8 -cicloalquil, ciano,

halogênio, carbóxi, C₁-C₆alcoxicarbonil, aril, ariltio, arilóxi e C₁-C₆-alquiltio.

[00040] O termo "halogênio" é usado para incluir flúor, cloro, bromo e iodo.

[00041] O termo "carbamoil" é usado para representar o grupo que tem a fórmula:

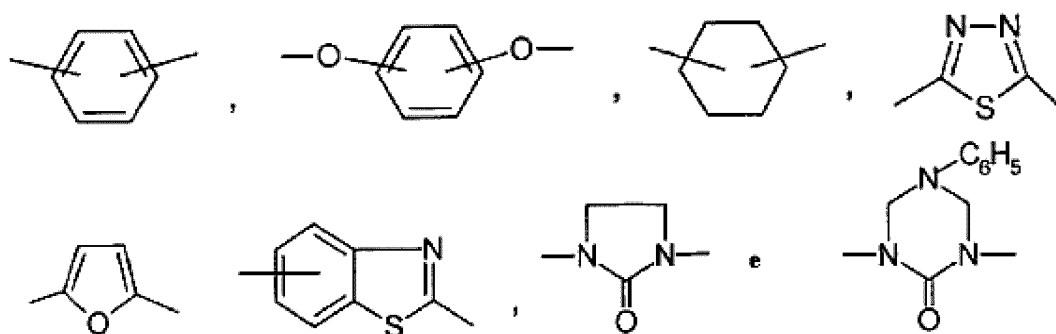
- CON(R₁₃)R₁₄, em que R₁₃ e R₁₄ são previamente definidos.

[00042] O termo "arileno" é usado para representar 1,2-; 1,3-; 1,4-fenileno e estes radicais opcionalmente substituídos com 1-2 grupos selecionados de C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-alcóxi e halogênio.

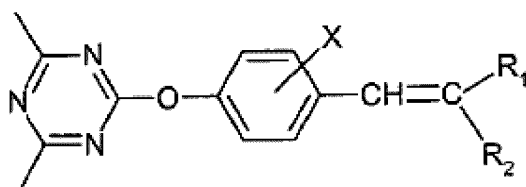
[00043] Os grupos de ligação divalentes acima L e L₁ podem ser selecionados dentre uma variedade de partes de hidrocarboneto divalentes incluindo: -(CHR'CHR"O)_pCH₂CH₂-, C₃-C₈-cicloalquilenos, -CH₂-C₃-C₈-cicloalquilenos -CH₂- e C₃-C₈-alquenilenos. Os grupos de ligação C₁-C₁₂ alquilenos podem conter, dentro de sua cadeia principal, heteroátomos, por exemplo, oxigênio, enxofre e nitrogênio e nitrogênio substituídos [-N(R₁₃)], em que R₁₃ é como previamente definido, e/ou grupos cíclicos, tais como C₃-C₈-cicloalquilenos, arilenos, grupos heteroaromáticos divalentes ou grupos de éster, tais como:



[00044] Algumas das partes cíclicas que podem ser incorporadas na cadeia de C₁-C₁₂-alquilenos de átomos incluem:



[00045] Exemplos de grupos de ligação de heteroarileno divalentes adicionais incluem triazinas não substituídas e substituídas, tais como 1,3,5-triazin-2,4-diil, 6-metoxi-1,3,5-triazin-2,4-diil e o grupo tendo a fórmula XIV:



XIV

em que X, R₁ e R₂ são como definidos acima.

[00046] Alguém versado na técnica vai entender que cada uma das referências aqui aos grupos ou partes tendo uma faixa estabelecida de átomos de carbono, tais como C₁-C₄-alquil, C₁-C₆-alquil, C₁-C₁₂alquil, C₃-C₈-cicloalquil, C₃-C₈-alquenil, C₁-C₁₂-alquilenos, C₂-C₆-alquilenos, etc. inclui partes de todos dentro o número de átomos de carbono mencionado dentro das faixas. Por exemplo, o termo "C₁-C₆ alquil" inclui não somente o grupo C₁ (metil) como também o grupo C₆ (hexil), mas também cada um dos grupos C₂, C₃, C₄, e C₅ correspondentes incluindo seus isômeros. Em adição, será entendido que cada um dos pontos individuais dentro de uma faixa estabelecida de átomos de carbono podem ser também combinados para descrever sub-faixas que estão inerentemente dentro da faixa total estabelecida. Por exemplo, o termo "C₃-C₈-cicloalquil" inclui não somente as partes cíclicas individuais C3 a C8, mas também contempla as sub-faixas, tais como C₄-C₆-cicloalquil.

[00047] O termo "grupo reativo com poliéster" é usado aqui para descreve um grupo que é reativo com pelo menos um dos grupos funcionais a partir dos quais o poliéster é preparado sob condições de formação de poliéster. Exemplos de tais grupos são hidróxi, carbóxi, C₁-C₆-alcoxicarbonil, C₁-C₆-alcoxicarbonilóxi e C₁-C₆-alcanoilóxi e semelhantes.

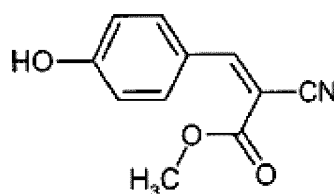
[00048] Alguém versado na técnica vai entender que vários artigos termoplásticos podem ser feitos onde excelente proteção contra UV do conteúdo seria importante. Exemplos de tais artigos incluem garrafas, recipientes de armazenagem, folhas, filmes, fibras, placas, mangueiras, tubos, seringas, e semelhantes. Basicamente, os possíveis usos para poliéster tendo absorvedor de luz com pouca cor e de baixa migração é volumoso e não pode facilmente ser envelopado.

[00049] A presente invenção é ilustrada em maiores detalhes pelos exemplos específicos apresentados abaixo. Deve ser entendido que estes exemplos são formas de realização ilustrativas e não são voltados para serem limitantes da presente invenção, mas, ao invés, devem ser construídos amplamente dentro do escopo e do conteúdo das reivindicações em anexo.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

[00050] O oligômero de poliéster foi preparado pela adição do composto absorvedor de UV ao reator de esterificação na iniciação do reator de esterificação. Para preparar o oligômero de poliéster, os seguintes reagentes foram misturados juntos em um béquer de aço inoxidável: 651,35 g de ácido tereftálico purificado (3,92 moles); 13,29 g de ácido isoftálico purificado (0,08 moles); 397,25g of etileno glicol virgem (6,40 moles); 0,23 g de trióxido de antimônio, e 0,309 g de um composto absorvedor de UV que teoricamente vai fornecer uma concentração de 400 partes de composto absorvedor para 1.000.000 de partes de polímero. O composto absorvedor de

UV tinha a seguinte fórmula:



e foi preparado de acordo com a Patente U.S. 4.617.374. Os reagentes foram misturados usando um agitador de pa de raio de 5,08 cm conectado a um motor elétrico para formar uma pasta. Após aproximadamente dez minutos de agitação, a pasta foi aspirada em um reator pressurizado de aço inoxidável de 2 litros. Após toda a mistura ter sido carregada no reator, o reator foi purgado três vezes pela pressurização com nitrogênio, então exaurindo o nitrogênio. Durante a pressurização inicial, a agitação foi iniciada usando-se um elemento de agitação de estilo âncora com 5,08 cm de diâmetro acionado por um acoplamento magnético a um motor. A agitação foi aumentada até que uma taxa final de 180 rpm, como medida pela rotação da haste, fosse alcançada.

[00051] Depois de a pressão dentro do reator alcançar 275,8 kPa, a pressão foi vagarosamente exaurida para retornar o sistema para próximo da pressão atmosférica enquanto se mantém uma purga de nitrogênio vagarosa pelo reator. Depois da purga de nitrogênio final, a pressão dentro do reator estava novamente em 275,8 kPa.

[00052] Após esta etapa de pressurização final, o conteúdo do reator foi aquecido até 245°C durante aproximadamente 60 minutos usando-se uma espiral de aquecimento por resistência externa ao conteúdo do reator. Durante o tempo de aquecimento, a pressão do reator e a taxa de agitação foram mantidas em 275,8 kPa e 180 rpm, respectivamente.

[00053] Depois da temperatura de reação alvo de 245°C ser alcançada, as condições de reação foram mantidas constantes para a duração da seqüência de reação. O tempo de reação foi de 200 minutos, com base em uma extensão esperada de término das reações de esterificação. O subproduto da reação é água. A extensão real de reação foi estimada pelo monitoramento

da massa de água coletada com o tempo. Água foi removida do vaso por destilação do vapor d'água do reator através de uma coluna vertical aquecida com diâmetro de 2,54 cm, comprimento de 76,2 cm, ajustado na cabeça do reator. Esta coluna foi preenchida com contas de vidro de diâmetro de 0,64 cm para facilitar a separação dos subprodutos da reação com baixo ponto de ebulição de etileno glicol livre e dos produtos de esterificação. A coluna foi conectada por uma seção horizontal de tubo a um condensador resfriado com água. A extremidade inferior do condensador foi equipada com uma válvula de controle de pressão que foi posicionada diretamente acima de um béquer que fica sobre uma balança. Esta disposição permitiu a remoção contínua de produtos de reação com baixo ponto de ebulição do reator.

[00054] No final dos 200 minutos, a pressão do reator foi reduzida para a pressão atmosférica durante um período de tempo de vinte e cinco minutos. O oligômero foi coletado em uma panela de aço inoxidável, deixado resfriar e então analisado.

[00055] As análises do produto de oligômero usando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de prótons determinaram a extensão de reação, a relação molar de etileno glicol para as partes de tereftalato e isoftalato, o teor dietileno glicol e a concentração do grupo final.

[00056] O oligômero foi deixado endurecer, pulverizado e subsequente polimerizado como descrito abaixo.

[00057] Aproximadamente 119 g de produto de oligômero granulado foram colocados em um frasco de fundo redondo de 500 ml. Um agitador de pá de aço inoxidável com uma haste de 0,635 de diâmetro e uma pá com diâmetro de 5,08 cm foi inserido no frasco de fundo redondo. Um adaptador fabricado com equipamentos para uma linha de purga de nitrogênio, um braço de linha de vácuo/ retirada de condensado, um adaptador de haste de agitação apertada por vácuo, e um septo de borracha para injeção de aditivos, foi inserido na junta de vidro cônica padrão 24/40 para frasco.

[00058] Uma purga de nitrogênio foi iniciada e o aparelho montado foi imerso em um banho de metal fundido pré-aquecido, cuja temperatura tinha equilibrado em 225°C. Quando o conteúdo do frasco fundiu, a agitação foi iniciada. As condições usada para todo o processo de reação são sumarizadas na tabela abaixo.

Tabela I

Estágio	Duração (minutos)	Temp. (°C)	Pressão (kPa)	Taxa de agitação (rpm da haste)
1	0,1	225	atmosférica	25
2	5	225	atmosférica	25
3	20	265	atmosférica	50
4	5	265	atmosférica	100
5	5	285	atmosférica	100
6	1	285	26,6	100
7	1	285	0,1	100
8	75	285	0,1	75
9	1	285	20	0

[00059] Fósforo foi injetado na mistura no estágio 6 como uma solução de ácido fosfórico em etileno glicol. O nível de fósforo alvo foi 20 ppm, com base no rendimento teórico de poliéster. Após o término do tempo de reação indicado na Tabela I acima, o banho de metal foi removido e a agitação parada. Dentro de quinze minutos, a massa de poliéster tinha resfriado suficientemente para solidificar. O sólido resfriado foi isolado do frasco e moído em um moinho de martelo Wiley para produzir um pó grosso, cujo diâmetro de partículas médio foi menor que 3 mm. O pó foi submetido a vários testes, tais como viscosidade da solução, cor, teor de dietileno glicol e concentração de absorvedor de ultravioleta.

[00060] O procedimento de reação descrito tipicamente produz um poliéster tendo uma viscosidade intrínseca como medida em 25°C em uma mistura de 60% em peso de fenol, 40% em peso de 1,1,2,2-tetracloroetanol, dentro da faixa de 0,60-0,72 dl/g.

[00061] O rendimento de composto absorvedor de UV presente no polímero foi 23%. Isto foi determinado pela medição da absorbância de uma solução produzida pela dissolução de uma massa conhecida (~0,2 g) do

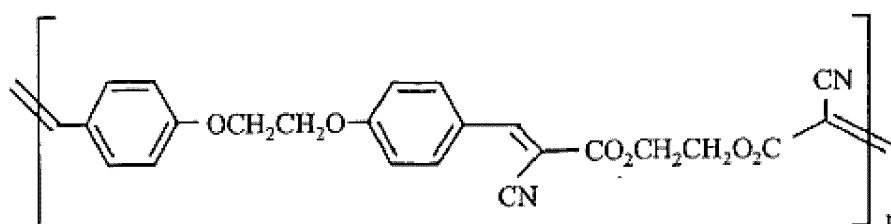
produto de reação em 25 ml de uma mistura de ácido trifluoroacético (TFA) - cloreto de metileno (5% em peso de TFA, 95% de cloreto de metileno). A absorbância da solução foi comparada àquela de uma série padrão produzida por misturas 5% de ácido trifluoroacético - 95% de cloreto de metileno com quantidades conhecidas do composto absorvedor de UV. As medições de absorbância para esta série de amostras produziram uma relação entre a concentração de composto absorvedor de UV e uma absorbância da solução de acordo com a lei de Beer: $A = abc$ (onde A = absorbância, a = absortividade molar, b = comprimento do trajeto e c = concentração). As medições foram feitas usando-se uma célula de 1 cm com um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 35. A absorbância foi medida para todas as amostras a 345 nm. A mistura de solvente pura foi usada para calibrar o instrumento antes da avaliação das amostras contendo o absorvedor de ultravioleta. A concentração do composto absorvedor de UV foi determinada pela extrapolação da absorbância da amostra de teste para um ajuste linear dos dados de absorbância vs. concentração gerados para a série padrão.

EXEMPLO COMPARATIVO 2

[00062] O procedimento do Exemplo Comparativo 1 foi repetido. O rendimento do composto absorvedor de UV no polímero foi de 26%.

EXEMPLO COMPARATIVO 3

[00063] O procedimento do Exemplo Comparativo 1 foi repetido, com a exceção de que o composto absorvedor de UV foi preparado de acordo com a Patente U.S. 5.532.332 e tinha a seguinte fórmula:

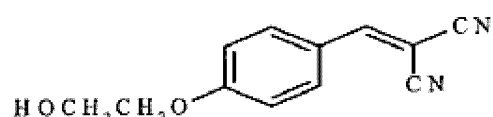


[00064] O rendimento do composto absorvedor de UV presente no

polímero foi 26%.

EXEMPLO COMPARATIVO 4

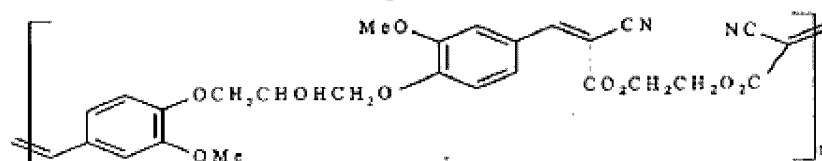
[00065] O procedimento do Exemplo Comparativo 1 foi repetido, com a exceção de que o composto absorvedor de UV foi preparado de acordo com a Patente U.S. 4.707.537 e tinha a seguinte fórmula:



[00066] O rendimento do composto absorvedor de UV, mostrado acima, que estava presente no polímero foi determinado para ser 4%.

EXEMPLO COMPARATIVO 5

[00067] O procedimento do Exemplo Comparativo 1 foi repetido, com a exceção de que o composto absorvedor de UV foi preparado de acordo com a Patente U.S. 5.532.332 e tinha a seguinte fórmula:



[00068] O rendimento do composto absorvedor de UV, mostrado acima, que estava presente no polímero foi determinado para ser 11%.

EXEMPLO 1

[00069] O oligômero de poliéster foi preparado de acordo com o Exemplo Comparativo 1, com a exceção de que nenhum absorvedor de UV foi adicionado à mistura carregada no reator de pressão. Ao invés, 2,0 gramas de uma mistura contendo 2,00 g de um composto absorvedor de UV do Exemplo Comparativo 1 em 100 g de etileno glicol foram adicionados ao frasco no início da polimerização. Este nível de adição teoricamente vai fornecer uma concentração de 400 partes de composto absorvedor para 1.000.000 de partes de polímero.

[00070] O rendimento do composto absorvedor de UV presente no produto de polímero foi 77%

EXEMPLO 2-7

[00071] O procedimento dos Exemplos 2-7 aparece na Tabela II abaixo.

Tabela II

Exemplo	Ponto de adição de absorvedor de UV	Rendimento de UVI (concentração encontrada / concentração carregada)
2	pós-esterificação - pré-vácuo	80%
3	pós-esterificação - pré-vácuo	75%
4	pós-esterificação - pré-vácuo	75%
5	pós-esterificação - pré-vácuo	85%
6	pós-esterificação - pré-vácuo	77%
7	pós-esterificação - pós-vácuo	86%

EXEMPLO 8

[00072] O procedimento do Exemplo 1 foi repetido, com a exceção de que o composto absorvedor de UV foi aquele descrito no Exemplo Comparativo 3 acima. O rendimento do composto absorvedor de UV, mostrado acima, que estava presente no produto de polímero foi determinado para ser 44%.

EXEMPLO 9

[00073] O procedimento do Exemplo 1 foi repetido, com a exceção de que o composto absorvedor de UV foi aquele descrito no Exemplo Comparativo 4 acima. O rendimento do composto absorvedor de UV, mostrado acima, que estava presente no produto de polímero foi determinado para ser 25%.

EXEMPLO 10

[00074] O procedimento do Exemplo 1 foi repetido, com a exceção de que o composto absorvedor de UV foi aquele descrito no Exemplo Comparativo 5 acima. O rendimento do composto absorvedor de UV, mostrado acima, que estava presente no produto de polímero foi determinado para ser 42%.

[00075] Tendo descrito a presente invenção em detalhes, aqueles versados na técnica vão apreciar que as modificações podem ser feitas em

vários aspectos da presente invenção sem se afastar do escopo e do espírito da presente invenção descrita aqui. Portanto, não deve ser pretendido que o escopo da presente invenção seja limitado pelas formas de realização específicas ilustradas e descritas aqui, mas, ao invés, é pretendido que o escopo da presente invenção seja determinado pelas reivindicações em anexo e seus equivalentes. Além disso, todas as patentes, pedidos de patente, publicações, e referências na literatura apresentados aqui são incorporados como referência por completo para qualquer descrição pertinente à prática da presente invenção.

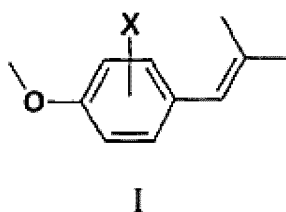
REIVINDICAÇÕES

1. Método para incorporar um composto absorvedor de luz UV em um poliéster preparado usando esterificação direta de reagentes compreendendo um ácido dicarboxílico e um diol, caracterizado pelo fato de que compreende:

a. combinar os ditos reagentes em um reator de esterificação sob condições suficientes para formar um produto esterificado compreendendo pelo menos um de: um éster, um oligômero, um poliéster de baixo peso molecular e misturas destes;

b. polimerizar o produto esterificado em um reator de policondensação para formar um poliéster; e

c. adicionar pelo menos um composto absorvedor de UV a pelo menos um dentre o reator de esterificação e o reator de policondensação, quando pelo menos 50% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tenham sido esterificados, em que o dito compostos absorvedor de UV inclui pelo menos um radical 4-oxibenzilideno da Fórmula I:



em que X é hidrogênio ou até duas partes selecionadas do grupo que consiste de hidróxi, C₁-C₆ alquil, C₁-C₆ alcóxi e halogênio, e em que o composto absorvedor de UV inclui um grupo reativo com poliéster.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito ácido dicarboxílico é selecionado do grupo que consiste de ácidos dicarboxílicos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o dito ácido dicarboxílico é selecionado do grupo que consiste de ácido tereftálico; ácido naftaleno dicarboxílico; ácido isoftálico, ácido 1,4-cicloexanodicarboxílico; ácido 1,3-cicloexanodicarboxílico; ácido succínico;

ácido glutárico; ácido adípico; ácido sebácico; e ácido 1,12-dodecanodióico.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito diol é selecionado do grupo que consiste de: etileno glicol; 1,4-cicloexanodimetanol; 1,2-propanodiol; 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,2-cicloexanodiol; 1,4-cicloexanodiol; 1,2-cicloexanodimetanol; 1,3-cicloexanodimetanol; 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutano diol; X,8-bis(hidroximetil)tríciclo-[5.2.1.0]-decano, em que X representa 3, 4, ou 5; dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol; dióis contendo de cerca de 2 a cerca de 18 átomos de carbono em cada parte alifática e misturas destes.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito poliéster compreende mais que 50% em moles de resíduos de ácido tereftálico e mais que 50% em moles de resíduos de etileno glicol, em que o componente ácido tem 100% em moles e o componente diol tem 100% em moles.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito poliéster compreende mais que 75% em moles de resíduos de ácido tereftálico e mais que 75% em moles de resíduos de etileno glicol, em que o componente ácido tem 100% em moles e o componente diol tem 100% em moles.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV é adicionado a pelo menos um dos ditos reatores quando pelo menos cerca de 70% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tiverem sido esterificados.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV é adicionado a pelo menos um dos ditos reatores quando pelo menos cerca de 80% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tiverem sido esterificados.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que o dito composto absorvedor de UV é adicionado a pelo menos um dos ditos reatores quando pelo menos cerca de 85% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tiverem sido esterificados.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV é adicionado a pelo menos um dos ditos reatores quando mais que cerca de 90% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tiverem sido esterificados.

11. Método de acordo com as reivindicações 1 e 7 a 10, caracterizado pelo fato de que de 0-100% do dito composto absorvedor de UV é adicionado ao reator de esterificação.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que de 0 a cerca de 80% do dito composto absorvedor de UV é adicionado ao reator de esterificação.

13. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que de 0 a cerca de 50% do dito composto absorvedor de UV é adicionado ao reator de esterificação.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que de 0 a 100% do dito composto absorvedor de UV é adicionado ao reator de policondensação.

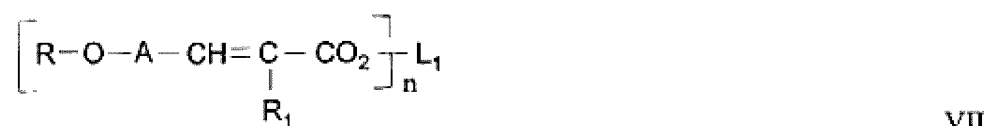
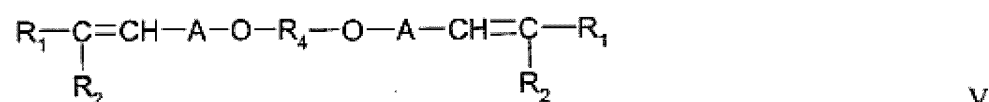
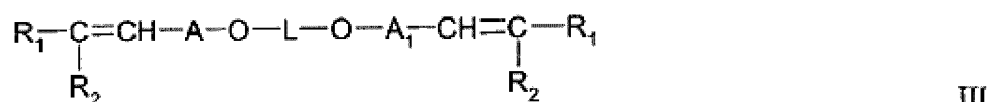
15. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que mais que 50% do dito composto absorvedor de UV é adicionado ao reator de policondensação.

16. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que mais que 80% do dito composto absorvedor de UV é adicionado ao reator de policondensação.

17. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que mais que 95% do dito composto absorvedor de UV é adicionado ao reator de policondensação.

18. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV compreende pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste de compostos representados pelas Fórmulas II-VII:



em que:

R é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C₁-C₁₂-alquil, C₁-C₁₂-alquil substituído, aril, C₃-C₈-cicloalquil, C₃-C₈-alquenil e - (CHR'CHR''O)_pCH₂-CH₂-R₅, em que p é um número inteiro de 1 a 100;

R' e R'' são independentemente selecionados do grupo que consiste de hidrogênio e C₁-C₁₂ alquil;

n é um número inteiro variando de 2 a 4;

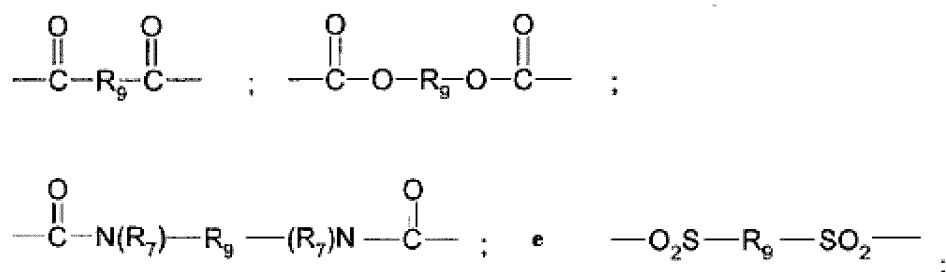
R₁ é selecionado do grupo que consiste de -CO₂R₆ e ciano;

R₂ é selecionado do grupo que consiste de ciano, -CO₂R₆, C₁-C₆-alquilsulfonil, arilsulfonil, carbamoil, C₁-C₆-alcanoil, aroil, aril, e

heteroaril;

R_3 é selecionado do grupo que consiste de $-\text{COR}_7$, $-\text{CON}(\text{R}_7)\text{R}_8$ e $-\text{SO}_2\text{R}_7$;

R_4 é selecionado do grupo que consiste de:



R_5 é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, hidróxi, C_1 - C_6 -alcóxi, C_1 - C_6 -alcanoilóxi e ariloxi;

R_6 é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C_1 - C_{12} -alquil, C_1 - C_{12} -alquil substituído, $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O-})_p\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_5$, C_3 - C_8 -alquenil, C_3 - C_8 -cicloalquil, aril, e ciano, em que p é um número inteiro de 1 a 100;

R_7 é selecionado do grupo que consiste de C_1 - C_6 -alquil, C_3 - C_7 -cicloalquil e aril;

R_8 é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C_1 - C_6 -alquil, C_3 - C_8 -cicloalquil e aril;

R_9 é selecionado do grupo que consiste de C_1 - C_{12} -alquileno, arileno e C_3 - C_8 -cicloalquileno, e $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O-})_p\text{CHR}'\text{CHR}''-$; em que p é um número inteiro de 1 a 100;

L é um grupo de ligação orgânico divalente ligado por átomos de carbono não-oxo;

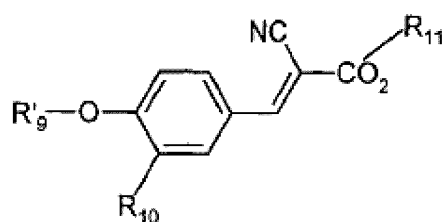
L_1 é um grupo de ligação di, tri, ou tetravalente, onde o radical divalente é selecionado do grupo que consiste de C_2 - C_{12} -alquileno, $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O-})_p\text{CHR}'\text{CHR}''-$, C_1 - C_2 -alquileno-1,4-fenileno- C_1 - C_2 -alquileno, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-1,4-fenileno-OCH}_2\text{CH}_2$, e $-\text{CH}_2$ -1,4-cicloexileno- CH_2- ; onde p é um número inteiro de 1 a 100, e em que os radicais trivalente e tetravalente são selecionados do grupo que consiste de hidrocarboneto alifático C_3 - C_8 tendo três ou quatro ligações covalentes;

A e A₁ são independentemente selecionados do grupo que consiste de 1,4-fenileno e 1,4-fenileno substituído com um ou dois grupos selecionados do grupo que consiste de hidróxi, halogênio, C₁-C₆-alquil e C₁-C₆-alcóxi.

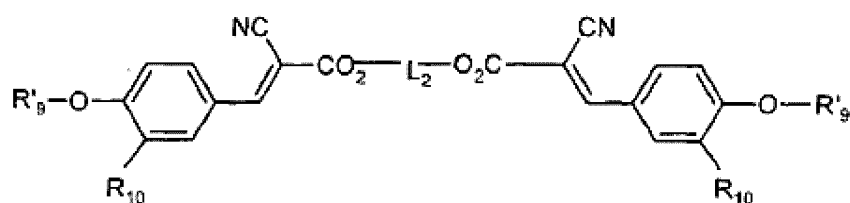
19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a dita parte alcóxilada representada pela fórmula - (CHR'CHR''O-)_p é selecionada do grupo que consiste de resíduos de óxido de etileno, resíduos de óxido de propileno, ou resíduos de ambos, e p é menor que cerca de 50.

20. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que p é 1-3.

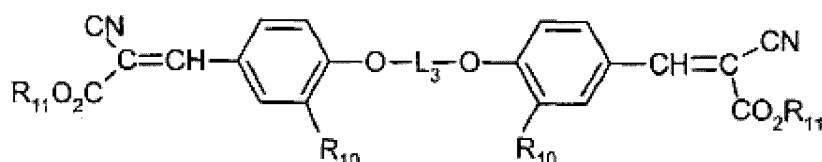
21. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV é selecionado do grupo que consiste de compostos representados pelas Fórmulas VIII-X:



VIII



IX



X

em que:

R'₉ é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C₁-C₆-alquil e -(CHR'CHR''O-)_pCH₂CH₂OR₁₂, em que p é um número inteiro de 1 a

100;

R_{10} é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio e C_1 - C_6 -alcóxi;

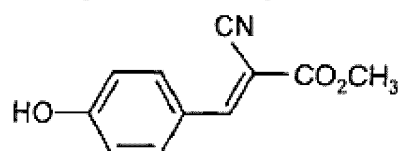
R_{11} é selecionado do grupo que consiste de C_1 - C_6 -alquil, cicloexil, fenil e $-(CHR'CHR''O)_pR_{12}$, em que p é um número inteiro de 1 a 100;

R_{12} é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio e C_1 - C_6 alquil;

L_2 é selecionado do grupo que consiste de C_2 - C_6 -alquilenos, $-(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ e $-CH_2$ -cicloexano-1,4-diil- CH_2- , em que p é um número inteiro de 1 a 100; e

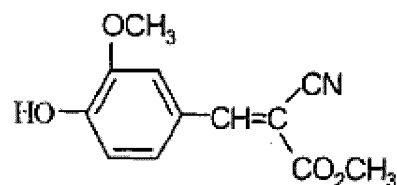
L_3 é selecionado do grupo que consiste de C_2 - C_6 -alquilenos, $-(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ e C_3 - C_8 -alquenilenos, em que p é um número inteiro de 1 a 100.

22. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV é selecionado dos compostos representados pelas Fórmulas XI e XII:



XI

e



XII

23. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de composto absorvedor de UV incorporado no dito poliéster tem um rendimento maior que 25%, em que rendimento é o valor percentual da quantidade de composto absorvedor de UV ou resíduo(s) deste presente(s) no poliéster dividido pela quantidade de composto(s)

absorvedor(es) de UV adicionado(s) ao processo por unidade de polímero.

24. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o rendimento é maior que 40%.

25. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o rendimento é maior que 50%.

26. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o rendimento é maior que 75%.

27. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a quantidade de composto absorvedor de UV incorporada ao dito poliéster possui um rendimento maior que 25%, em que rendimento é o valor percentual da quantidade de composto absorvedor de UV ou resíduo(s) deste presente(s) no poliéster dividido pela quantidade de composto(s) absorvedor(es) de UV adicionado(s) ao processo por unidade de polímero, caracterizado pelo fato de que o método compreende:

c. adicionar pelo menos um composto absorvedor de UV a pelo menos um dentre o reator de esterificação e o reator de policondensação, quando pelo menos 70% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tenham sido esterificados.

28. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o ácido dicarboxílico é selecionado do grupo que consiste de ácido tereftálico; ácido naftaleno dicarboxílico; ácido isoftálico, ácido 1,4-cicloexanodicarboxílico; ácido 1,3-cicloexanodicarboxílico; ácido succínico; ácido glutárico; ácido adípico; ácido sebáico; e ácido 1,12-dodecanodióico, e em que o dito diol é selecionado do grupo que consiste de: etileno glicol; 1,4-cicloexanodimetanol; 1,2-propanodiol; 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,2-cicloexanodiol; 1,4-cicloexanodiol; 1,2-cicloexanodimetanol; 1,3-cicloexanodimetanol; 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutano diol; X,8-bis(hidroximetil)tríciclo-[5.2.1.0]-decano, em que X representa 3, 4, ou 5; dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno

glicol, tripropileno glicol; dióis contendo de cerca de 2 a cerca de 18 átomos de carbono em cada parte alifática e misturas destes.

29. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o dito poliéster compreende mais que 75% em moles de resíduos de ácido tereftálico e mais que 75% em moles de resíduos de etileno glicol, em que o componente ácido tem 100% em moles e o componente diol tem 100% em moles.

30. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV é adicionado a pelo menos um dos ditos reatores quando pelo menos cerca de 80% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tiverem sido esterificados.

31. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV é adicionado a pelo menos um dos ditos reatores quando pelo menos cerca de 90% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tiverem sido esterificados.

32. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que de 0-100% do dito composto absorvedor de UV são adicionados ao reator de esterificação.

33. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que de 0-100% do dito composto absorvedor de UV são adicionados ao reator de policondensação.

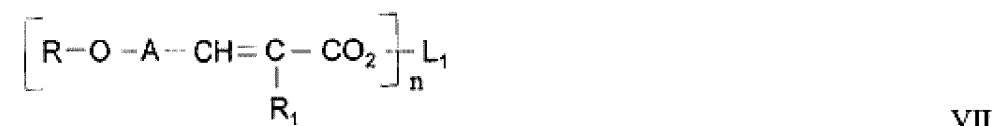
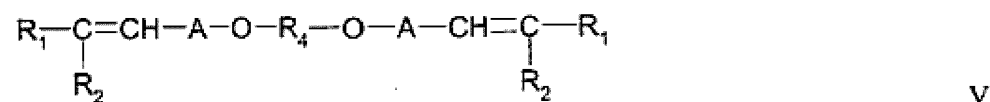
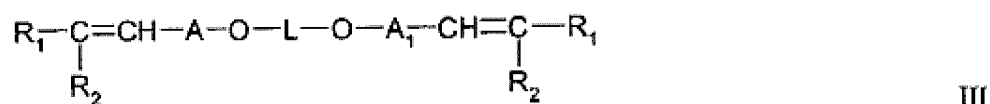
34. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que a quantidade de composto absorvedor de UV incorporado no dito poliéster tem um rendimento maior que 40%.

35. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que o rendimento é maior que 50%.

36. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que o rendimento é maior que 75%.

37. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo

fato de que o dito compostos absorvedor de UV compreende pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste de compostos representados pelas fórmulas II - VII:



em que:

R é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C₁-C₁₂-alquil, C₁-C₁₂-alquil substituído, aril, C₃-C₈-cicloalquil, C₃-C₈-alquenil e - (CHR'CHR''O)_pCH₂-CH₂-R₅, em que p é um número inteiro menor que cerca de 50;

R' e R'' são independentemente selecionados do grupo que consiste de hidrogênio e C₁-C₁₂ alquil;

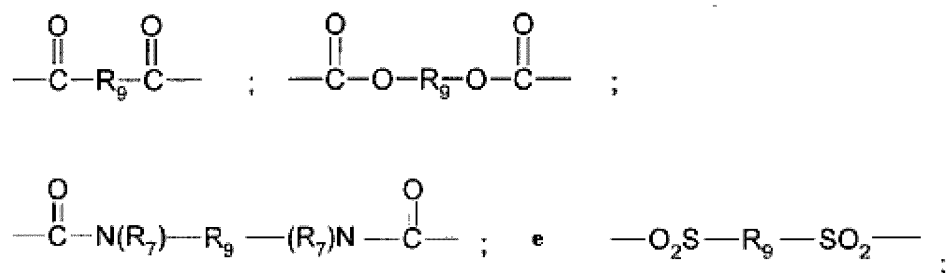
n é um número inteiro variando de 2 a 4;

R₁ é selecionado do grupo que consiste de -CO₂R₆ e ciano;

R_2 é selecionado do grupo que consiste de ciano, $-\text{CO}_2R_6$, C_1 - C_6 -alquilsulfonyl, arilsulfonyl, carbamoyl, C_1 - C_6 -alcanoil, aroil, aril, e heteroaril;

R_3 é selecionado do grupo que consiste de $-\text{COR}_7$, $-\text{CON}(\text{R}_7)\text{R}_8$ e $-\text{SO}_2\text{R}_7$;

R_4 é selecionado do grupo que consiste de:



R_5 é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, hidróxi, C_1 - C_6 -alcóxi, C_1 - C_6 -alcanoilóxi e ariloxi;

R_6 é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C_1 - C_{12} -alquil, C_1 - C_{12} -alquil substituído, $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O-})_p\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_5$, C_3 - C_8 -alquenil, C_3 - C_8 -cicloalquil, aril, e ciano, em que p é um número inteiro menor que 50;

R_7 é selecionado do grupo que consiste de C_1 - C_6 -alquil, C_3 - C_7 -cicloalquil e aril;

R_8 é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C_1 - C_6 -alquil, C_3 - C_8 -cicloalquil e aril;

R_9 é selecionado do grupo que consiste de C_1 - C_{12} -alquilenos, arilenos e C_3 - C_8 -cicloalquilenos, e $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O-})_p\text{CHR}'\text{CHR}''$ -; em que p é um número inteiro menor que 50;

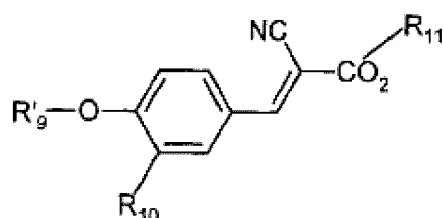
L é um grupo de ligação orgânico divalente ligado por átomos de carbono não-oxo;

L_1 é um grupo de ligação di, tri, ou tetravalente, onde o radical divalente é selecionado do grupo que consiste de C_2 - C_{12} -alquilenos, $-(\text{CHR}'\text{CHR}''\text{O-})_p\text{CHR}'\text{CHR}''$ -, C_1 - C_2 -alquilenos-arilenos- C_1 - C_2 -alquilenos, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -arilenos- OCH_2CH_2 -, e $-\text{CH}_2$ -1,4-cicloexileno- CH_2 -; onde p é um número inteiro menor que 50, e em que os radicais trivalentes e

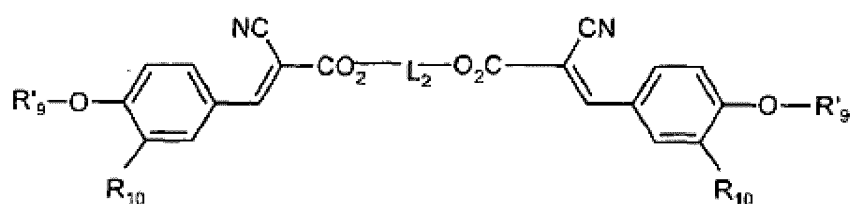
tetravalente são selecionados do grupo que consiste de hidrocarboneto alifático C_3-C_8 tendo três ou quatro ligações covalentes;

A e A_1 são independentemente selecionados do grupo que consiste de 1,4-fenileno e 1,4-fenileno substituído com um ou dois grupos selecionados do grupo que consiste de hidróxi, halogênio, C_1-C_6 -alquil e C_1-C_6 -alcóxi.

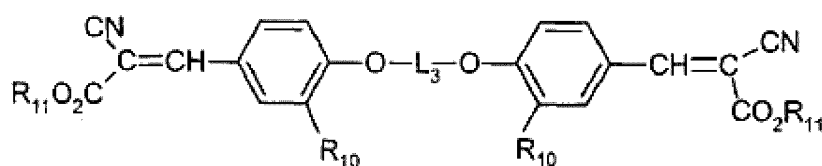
38. Método de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV é selecionado do grupo que consiste de compostos representados pelas fórmulas VIII-X:



VIII



IX



X

em que:

R'_9 é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio, C_1-C_6 -alquil e $-(CHR'CHR''O-)_pCH_2CH_2OR_{12}$, em que p é um número inteiro menor que 50;

R_{10} é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio e C_1-C_6 -alcóxi;

R_{11} é selecionado do grupo que consiste de C_1-C_6 -alquil, cicloexil, fenil e $-(CHR'CHR''O-)_pR_{12}$, em que p é um número inteiro menor

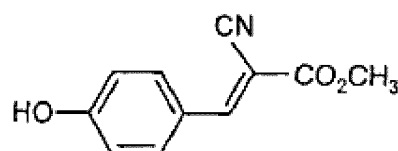
que 50;

R_{12} é selecionado do grupo que consiste de hidrogênio e C_1 - C_6 alquil;

L_2 é selecionado do grupo que consiste de C_2 - C_6 -alquilenos, $-(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ e $-CH_2$ -cicloexano-1,4-diil- CH_2- , em que p é um número inteiro menor que 50; e

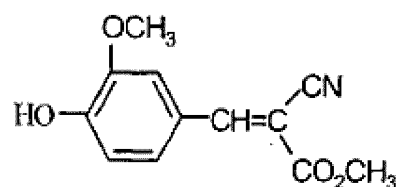
L_3 é selecionado do grupo que consiste de C_2 - C_6 -alquilenos, $(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ e C_3 - C_8 -alquenilenos, em que p é um número inteiro menor que cerca de 50.

39. Método de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o dito composto absorvedor de UV é selecionado dos compostos representados pelas Fórmulas XI e XII:



XI

e



XII

40. Método de acordo com a reivindicação 37 ou 38, caracterizado pelo fato de que a dita parte alcoxilada representada pela fórmula $-(CHR'CHR''O-)_p$ é selecionada do grupo que consiste de resíduos de óxido de etileno, resíduos de óxido de propileno, ou resíduos de ambos, e p é menor que 8.

41. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que p é de 1 a 3.

RESUMO**“MÉTODO PARA INCORPORAR UM COMPOSTO ABSORVEDOR DE LUZ UV EM UM POLIÉSTER”**

A invenção refere-se a um método para incorporar um composto absorvedor de luz UV em um poliéster preparado usando esterificação direta de reagentes selecionados de um ácido dicarboxílico e um diol. O método compreende reagir os reagentes em um reator de esterificação sob condições suficientes para formar um produto esterificado incluindo pelo menos um dentre um éster, um oligômero, ou mistura tendo um éster e uma mistura de poliéster de baixo peso molecular, polimerizar o produto esterificado em um reator de policondensação para formar um poliéster; e adicionar o composto absorvedor de UV aos produtos esterificados quando pelo menos 50% dos grupos carbóxi inicialmente presentes nos reagentes tiverem sido esterificados para se obter um rendimento de composto absorvedor de UV incorporado no poliéster de mais que 25%. Os artigos utilizando o poliéster protegido por UV preparado pelo método da presente invenção são adicionalmente descritos.