

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2005.08.29	(73) Titular(es): GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. RICARDO MARGAIN NO. 444 TORRE SUR, PISO 16 COL. VALLE DEL CAMPESTRE SAN PEDRO GARZA GARCIA, NUEVO LEON 66265 MX
(30) Prioridade(s): 2004.09.02 US 606727 P 2004.10.15 US 618951 P 2004.12.21 US 18357	(72) Inventor(es): STEPHEN WEINHOLD US MICHAEL PAUL EKART US FREDERICK LESLIE COLHOUN US BENJAMIN BRADFORD GAMBLE US
(43) Data de publicação do pedido: 2007.05.16	(74) Mandatário: ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA PT
(45) Data e BPI da concessão: 2014.03.19 112/2014	

(54) Epígrafe: **PARTÍCULAS ESFERÓIDES DE POLÍMERO DE POLIÉSTER**

(57) Resumo:

SÃO PROPORCIONADAS PARTÍCULAS ESFERÓIDES DE POLÍMERO DE POLIÉSTER, BEM COMO PRÉ-FORMAS E GARRAFAS MOLDADAS POR ESTIRAMENTO E SOPRO PRODUZIDAS A PARTIR DAS PARTÍCULAS ESFERÓIDES, QUE TÊM: A) UMA IT.V. DE PELO MENOS 0,72 DL/G, E QUER B) PELO MENOS DOIS PICOS DE FUSÃO (NUM PRIMEIRO VARRIMENTO DE AQUECIMENTO DE DSC), ONDE UM DOS REFERIDOS PELO MENOS DOIS PICOS DE FUSÃO É UM PICO DE PONTO DE FUSÃO BAIXO POSSUINDO UMA TEMPERATURA DE PICO DENTRO DE UM INTERVALO DE 140°C A 220°C E POSSUINDO UMA ÁREA DE ENDOTÉRMICA DE FUSÃO DE PELO MENOS O VALOR ABSOLUTO DE 1 J/G, OU C) UM GRAU BAIXO DE CRISTALINIDADE DENTRO DE UM INTERVALO DE PELO MENOS 20% E UM GRAU MÁXIMO DE CRISTALINIDADE TCMÁX DEFINIDO PELA EQUAÇÃO: $TCMÁX = 50\% - CA - OH$ ONDE CA É A % MOLAR TOTAL DE TODOS OS OUTROS RESÍDUOS DE ÁCIDO CARBOXÍLICO QUE NÃO RESÍDUOS DE ÁCIDO TEREFTÁLICO, COM BASE EM 100% MOLAR DE RESÍDUOS DE ÁCIDO CARBOXÍLICO NO POLÍMERO DE POLIÉSTER, E OH É A % MOLAR TOTAL DE OUTROS RESÍDUOS DE COMPOSTOS FUNCIONAIS DE HIDROXILO QUE NÃO RESÍDUOS DE ETILENOGLICOL, COM BASE EM 100% MOLAR DOS RESÍDUOS DE COMPOSTOS FUNCIONAIS DE HIDROXILO; OU AMBOS B) E C); E OPCIONALMENTE MAS PREFERIVELMENTE D) 10 PPM OU MENOS DE ACETALDEÍDO RESIDUAL.

RESUMO**"Partículas esferóides de polímero de poliéster"**

São proporcionadas partículas esferóides de polímero de poliéster, bem como pré-formas e garrafas moldadas por estiramento e sopro produzidas a partir das partículas esferóides, que têm: A) uma It.V. de pelo menos 0,72 dL/g, e quer B) pelo menos dois picos de fusão (num primeiro varrimento de aquecimento de DSC), onde um dos referidos pelo menos dois picos de fusão é um pico de ponto de fusão baixo possuindo uma temperatura de pico dentro de um intervalo de 140°C a 220°C e possuindo uma área de endotérmica de fusão de pelo menos o valor absoluto de 1 J/g, ou C) um grau baixo de cristalinidade dentro de um intervalo de pelo menos 20% e um grau máximo de cristalinidade $T_{cmáx}$ definido pela equação: $T_{cmáx} = 50\% - CA - OH$ onde CA é a % molar total de todos os outros resíduos de ácido carboxílico que não resíduos de ácido tereftálico, com base em 100% molar de resíduos de ácido carboxílico no polímero de poliéster, e OH é a % molar total de outros resíduos de compostos funcionais de hidroxilo que não resíduos de etilenoglicol, com base em 100% molar dos resíduos de compostos funcionais de hidroxilo; ou ambos B) e C); e opcionalmente mas preferivelmente D) 10 ppm ou menos de acetaldeído residual.

DESCRIÇÃO

"Partículas esferóides de polímero de poliéster"

1. Campo do invento

O campo do invento refere-se a partículas de polímero de poliéster possuindo uma morfologia e geometria particulares.

2. Antecedentes do invento

Partículas e peletes convencionais de polímero de poliéster são tipicamente de forma cilíndrica, são polimerizados em estado sólido e possuem graus de cristalinidade elevados. Como resultado, os peletes convencionais não se aglomeram usualmente nos secadores que alimentam uma máquina de moldagem por injeção ou uma extrusora. Embora alguma aderência ocorra às temperaturas de secagem (150°C a 185°C), o problema não resulta usualmente em aglomeração suficiente para bloquear completamente um fluxo de peletes a partir do secador.

Constatámos ser vantajoso proporcionar uma partícula de polímero de poliéster que possui uma morfologia única e que evita a necessidade da polimerização em estado sólido. Esta morfologia inclui uma ou mais das características seguintes: ponto de fusão baixo, grau de cristalinidade baixo e It.V. elevada, produzidas sem polimerização em estado sólido. Constatámos que, se produzidas numa forma convencional, em alguns casos, estas partículas podem aderir de um modo suficiente no secador tal que é necessária agitação mecânica para as desalojar. Observámos que peletes cilíndricos em estado sólido fluíam livremente em tremonhas de secador, enquanto em alguns casos peletes cilíndricos não polimerizados em estado sólido com a morfologia única se aglomeravam nos secadores de peletes.

Esta investigação poderia levar a conclusão que o comportamento de escoamento livre dos peletes é atribuível à sua morfologia, e não à sua geometria. A nossa investigação continuou para determinar a causa para o problema de aderência destes peletes. Seria desejável proporcionar uma

partícula de polímero de poliéster que minimiza a aglomeração no secador e que possui uma ou mais das características declaradas.

3. Sumário do invento

Constatámos surpreendentemente que quando se utiliza uma partícula de poliéster com uma morfologia única, a geometria da partícula, ao contrário de partículas altamente cristalinas de estado sólido convencionais, desempenha um papel significativo na redução da aglomeração das partículas num secador. A geometria da partícula deste invento é esferóide. Assim, é agora proporcionada uma massa de peletes esferóides de polímero de poliéster de poli(tereftalato de etileno) possuindo:

A) uma It.V. média de pelo menos 0,72 dL/g,
e quer

B) pontos de fusão caracterizados por:

(i) pelo menos dois picos de fusão, onde um dos referidos pelo menos dois picos de fusão quando medidos num primeiro varrimento de aquecimento de DSC é um pico de ponto de fusão baixo possuindo uma temperatura de pico dentro de um intervalo de 140°C a 220°C e possuindo uma área de endotérmica de fusão de pelo menos o valor absoluto de 1 J/g, ou

(ii) possuindo um ou mais pontos de fusão que, quando medido num primeiro varrimento de aquecimento de DSC, possui uma curva de aquecimento a partir de uma linha de base no sentido endotérmico a uma temperatura menor ou igual a 200°C, ou

C) um grau de cristalinidade baixo dentro de um intervalo de pelo menos 20% e um grau máximo de cristalinidade $T_{cmáx}$ definido pela equação:

$$T_{cmáx} = 50\% - CA - OH$$

onde CA é a % molar total de todos os outros resíduos de ácido carboxílico que não resíduos de ácido tereftálico, com base em 100% molar de resíduos de ácido carboxílico no polímero de poliéster, e OH é a % molar total de outros resíduos de compostos funcionais de hidroxilo que não resíduos de etilenoglicol, com base em 100% molar dos

resíduos de compostos funcionais de hidroxilo; ou ambos B) e C);

onde os esferóides têm uma razão y/x inferior a 2, onde y é o eixo longo e x é o eixo curto;

onde o polímero de poliéster contém 7 ppm ou menos de acetaldeído;

com a condição de estar excluído um poli(tereftalato de etileno) possuindo 2,5% em peso de ácido isoftálico e 1,4% em peso de dietilenoglicol, uma viscosidade de 0,80 dL/g, um teor de acetaldeído de 1,0 ppm e uma cristalinidade de 42,0%.

4. Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 ilustra a geometria e dimensões em polegadas da tremonha de secagem utilizada nas experiências.

A Figura 2 ilustra o equipamento de teste de porta para testar o ângulo de repouso de materiais granulares.

A Figura 3 ilustra o equipamento de teste de empilhamento para testar o ângulo de repouso de materiais granulares.

A Figura 4 mostra uma comparação dos ângulos de repouso para os cinco materiais estudados pelo método do teste de porta.

A Figura 5 mostra uma comparação dos ângulos de repouso para os materiais estudados pelo método do teste de empilhamento.

5. Descrição detalhada do invento

O presente invento pode ser compreendido mais facilmente por referência à descrição detalhada seguinte do presente invento. Deve ser entendido que este invento não está limitado aos processos e condições específicos descritos, na medida em que os processos e/ou condições de processo

específicos para processamento de artigos de plástico como tal podem, obviamente, variar.

É também de notar que, como utilizadas no fascículo e nas reivindicações apensas, as formas singulares "um", "uma", "o" e "a" incluem as referências plurais. Por exemplo, a referência ao processamento de uma "pré-forma", "artigo", "recipiente", ou "garrafa" de termoplástico pretende incluir o processamento de uma pluralidade de pré-formas, artigos, recipientes ou garrafas de termoplástico. A referência ao processamento de um polímero a uma temperatura declarada ou com um elemento de aquecimento inclui outras temperaturas e elementos de aquecimento adicionais, se desejado, para além da declarada em momentos diferentes ao longo da história de processamento, a não ser que afirmado de outro modo. Referências a uma composição contendo "um" ingrediente ou "um" polímero pretendem incluir outros ingredientes ou outros polímeros, respectivamente, para além do mencionado.

Os intervalos podem ser aqui expressos "dentro" ou "entre" ou desde um valor até outro. Em cada caso, os pontos de extremidade estão incluídos no intervalo. Os intervalos expressos como sendo superior a ou inferior a um valor excluem o(s) ponto(s) de extremidade.

Por "compreendendo" ou "contendo" ou "possuindo" significa que pelo menos o composto, elemento, partícula ou passo do método etc. mencionados têm de estar presentes na composição ou artigo ou método, mas não exclui a presença de outros compostos, materiais, esferóides, passos do método, etc., mesmo se os outros compostos, materiais, esferóides, passos do método etc. tiverem a mesma função que a que é mencionada.

Independentemente do contexto, a expressão de uma temperatura significa a temperatura aplicada ao polímero a não ser que de outro modo expressa como a temperatura "real" do polímero ou massa fundida.

Deve também ser entendido que a menção de um ou mais passos do método não exclui a presença de passos adicionais

do método ou passos do método intervenientes entre esses passos expressamente identificados.

Os valores de viscosidade intrínseca descritos ao longo desta descrição são apresentados em unidades de dL/g conforme calculadas a partir da viscosidade inerente medida a 25°C em fenol/tetracloroetano 60/40 p/p. A viscosidade inerente é calculada a partir da viscosidade medida em solução. As equações seguintes descrevem estas medições de viscosidade em solução e os cálculos subsequentes para $I_{h.V.}$ e de $I_{h.V.}$ para $I_{t.V.}$:

$$\eta_{inh} = [\ln (t_s/t_o)]/C$$

onde

η_{inh} = Viscosidade inerente a 25°C para uma concentração de polímero de 0,50 g/100 mL de 60% de fenol e 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano

ln = Logaritmo natural

t_s = Tempo de fluxo da amostra através de um tubo capilar

t_o = Tempo de fluxo de um branco de solvente através de um tubo capilar

C = Concentração de polímero em gramas por 100 mL de solvente (0,50%)

A viscosidade intrínseca é o valor limitante a diluição infinita da viscosidade específica de um polímero. É definida pela equação seguinte:

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} \ln (\eta_r/C)$$

onde

η_{int} = Viscosidade intrínseca

η_r = Viscosidade relativa = t_s/t_o

η_{sp} = Viscosidade específica = $\eta_r - 1$

A calibração do equipamento envolve ensaios replicados de um material de referência padrão e depois aplicação de

equações matemáticas apropriadas para produzir os valores de Ih.V. "aceites".

$$\text{Factor de Calibração} = \text{Ih.V. Aceite do Material de Referência} / \text{Média das Determinações Replicadas}$$

$$\text{Ih.V. Corrigida} = \text{Ih.V. Calculada} \times \text{Factor de Calibração}$$

A viscosidade intrínseca (It.V. ou i_{nt}) pode ser estimada utilizando a equação de Billmeyer como se segue:

$$i_{nt} = 0,5 [e^{0,5 \times \text{Ih.V. Corrigida}} - 1] + (0,75 \times \text{Ih.V. Corrigida})$$

Numa concretização, é proporcionada uma massa de peletes esferóides de polímero de poliéster de poli(tereftalato de etileno) possuindo:

A) uma It.V. média de pelo menos 0,72 dL/g, e quer

B) pontos de fusão caracterizados por:

(i) pelo menos dois picos de fusão, onde um dos referidos pelo menos dois picos de fusão quando medido num primeiro varrimento de aquecimento de DSC é um pico de ponto de fusão baixo possuindo uma temperatura de pico dentro de um intervalo de 140°C a 220°C e possuindo uma área de endotérmica de fusão de pelo menos o valor absoluto de 1 J/g, ou

(ii) possuindo um ou mais pontos de fusão que, quando medido num primeiro varrimento de aquecimento de DSC, possui uma curva de aquecimento a partir de uma linha de base no sentido endotérmico a uma temperatura menor ou igual a 200°C, ou

C) um grau de cristalinidade baixo dentro de um intervalo de pelo menos 20% e um grau máximo de cristalinidade $T_{cmáx}$ definido pela equação:

$$T_{cmáx} = 50\% - \text{CA} - \text{OH}$$

onde CA é a % molar total de todos os outros resíduos de ácido carboxílico que não resíduos de ácido tereftálico, com base em 100% molar de resíduos de ácido carboxílico no polímero de poliéster, e OH é a % molar total de outros resíduos de compostos funcionais de hidroxilo que não

resíduos de etilenoglicol, com base em 100% molar dos resíduos de compostos funcionais de hidroxilo; ou ambos B) e C);

onde os esferóides têm uma razão y/x inferior a 2, onde y é o eixo longo e x é o eixo curto;

onde o polímero de poliéster contém 7 ppm de acetaldeído ou menos;

com a condição de estar excluído um poli(tereftalato de etileno) possuindo 2,5% em peso de ácido isoftálico e 1,4% em peso de dietilenoglicol, uma viscosidade de 0,80 dL/g, um teor de acetaldeído de 1,0 ppm e uma cristalinidade de 42,0%.

A composição de polímero de poliéster está na sua forma isolada desde que seja conferido um certo grau de cristalinidade, em oposição a composições de poliéster num processo numa fase de massa fundida ou como uma massa fundida na extrusora uma vez que como, como massa fundida, a cristalinidade desaparece.

Os esferóides têm um modo de pico numa distribuição de esfericidade inferior a 1,4, ou inferior a 1,3, ou inferior a 1,2. A esfericidade de um esferóide é definida como $\text{perímetro}^2 / (4 \times \text{área})$. "Perímetro" e "área" são definidos no contexto de uma perspectiva em corte transversal de um esferóide.

As partículas esferóides podem ser produzidas cortando debaixo de água um polímero que flui através de uma fieira para o interior de um compartimento com água e é cortado por lâminas à medida que a corrente fundida é forçada através dos orifícios da fieira. Com o corte debaixo de água, tipicamente os esferóides não são perfeitamente esféricos e usualmente possuem uma ligeira cauda onde são cortados e arrastados da placa da fieira na corrente de água ou de outro líquido adequado.

Desejavelmente os esferóides possuem um peso médio em número de pelo menos 0,10 g por 100 esferóides, mais preferivelmente superior a 1,0 g por 100 esferóides, e até

cerca de 100 g por 100 esferóides. O volume dos esferóides não está particularmente limitado mas, numa concretização, é proporcionada uma massa de esferóides ocupando um volume de pelo menos 1 metro cúbico, ou pelo menos 3 metros cúbicos, ou pelo menos 5 metros cúbicos.

A "massa" de esferóides de polímero de poliéster é pelo menos 10 esferóides isolados, preferivelmente dentro dos intervalos de peso e volume expressos acima. A massa de esferóides de poliéster exhibe as características aqui expressas como uma média de uma amostra aleatória de 10 ou mais esferóides na massa de esferóides. Como em qualquer processo de fabricação, é possível obter esferóides anómalos que exibem características quer dentro quer fora das aqui declaradas. Os esferóides do invento, porém, exibem as características declaradas em toda a massa, e estas características podem ser medidas colhendo uma amostra aleatória de pelo menos dez esferóides e determinando as características declaradas como uma média de dez esferóides. A totalidade dos dez esferóides pode ser medida em conjunto numa só análise, ou cada esferóide pode ser analisado separadamente.

A massa de esferóides de polímero de poliéster é desejavelmente empacotada num recipiente. Exemplos de recipientes adequados para conterem os esferóides são silos de armazenagem para conterem os esferóides enquanto aguardam expedição de uma localização para outra. Outro exemplo de um recipiente é uma tremonha de secagem ligada a uma extrusora ou máquina de moldagem por injeção. Outro exemplo de um recipiente para conter os esferóides é um recipiente de transporte, tal como uma caixa de Gaylord, um caixote, um vagão, um reboque que pode ser ligado a um camião, um tambor, um porão de carga num navio, ou qualquer outra embalagem utilizada para transportar esferóides. Assim, são proporcionados recipientes com esferóides que estão acabados e prontos para expedição ou em trânsito para um cliente para conversão dos peletes num artigo. Os esferóides foram submetidos pelo fabricante de partículas a todas as condições de processamento necessárias para produzir uma partícula com características aceitáveis para os seus clientes que convertem os peletes em artigos. Na concretização onde os

peletes podem ocupar uma tremonha de secagem, o conversor de peletes coloca a massa dos peletes dentro da tremonha de secagem e remove a humidade residual dos peletes para prevenir a degradação excessiva por IV durante o processamento da massa fundida.

Os esferóides nos recipientes têm num mínimo as características seguintes:

A) uma It.V. média de pelo menos 0,72 dL/g,
e quer

B) pontos de fusão caracterizados por:

(i) pelo menos dois picos de fusão, onde um dos referidos pelo menos dois picos de fusão quando medido num primeiro varrimento de aquecimento de DSC é um pico de ponto de fusão baixo possuindo uma temperatura de pico dentro de um intervalo de 140°C to 220°C e possuindo uma área de endotérmica de fusão de pelo menos o valor absoluto de 1 J/g, ou

(ii) possuindo um ou mais pontos de fusão que, quando medido num primeiro varrimento de aquecimento de DSC, possui uma curva de aquecimento a partir de uma linha de base no sentido endotérmico a uma temperatura menor ou igual a 200°C, ou

C) um grau de cristalinidade baixo dentro de um intervalo de pelo menos 20% e um grau máximo de cristalinidade $T_{cmáx}$ definido pela equação:

$$T_{cmáx} = 50\% - CA - OH$$

onde CA é a % molar total de todos os outros resíduos de ácido carboxílico que não resíduos de ácido tereftálico, com base em 100% molar de resíduos de ácido carboxílico no polímero de poliéster, e OH é a % molar total de outros resíduos de compostos funcionais de hidroxilo que não resíduos de etilenoglicol, com base em 100% molar dos resíduos de compostos funcionais de hidroxilo; ou ambos B) e C), e preferivelmente

D) um nível residual de acetaldeído de 10 ppm ou menos.

A massa de esferóides não é polimerizada em estado sólido e, numa concretização mais preferida, é proporcionada

uma massa de esferóides num recipiente, muito preferivelmente um recipiente de expedição, que não foi polimerizada em estado sólido.

Os esferóides de polímero de poliéster são sólidos a 25°C e 1 atmosfera. Os esferóides de poliéster possuem uma resistência de massa fundida suficiente para os tornar adequados para aplicações de recipientes tais como garrafas e tabuleiros. A It.V. dos esferóides de poliéster é pelo menos 0,72 dL/g. Por exemplo, a It.V. dos esferóides de poliéster pode ser pelo menos 0,75 dL/g, ou pelo menos 0,78 dL/g, ou pelo menos 0,81 dL/g, e até cerca de 1,2 dL/g, ou 1,1 dL/g. Numa concretização relacionada, os esferóides de polímero de poliéster descritos acima têm uma It.V. de pelo menos 0,75 dL/g.

O polímero de poliéster do invento contém polímeros de poliéster que compreendem:

- (a) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 80% molar dos resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ou suas misturas, e
 - (b) um componente de hidroxilo compreendendo pelo menos 80% molar dos resíduos de etilenoglicol,
- com base em 100 por cento molar de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 por cento molar de resíduos do componente de hidroxilo no polímero de poliéster.

Tipicamente, poliésteres tais como poli(tereftalato de etileno) são produzidos fazendo reagir um diol tal como etilenoglicol com um ácido dicarboxílico tal como o ácido livre ou um seu éster de dialquilo C₁-C₄ para produzir um monómero e/ou oligómeros de éster, que são depois policondensados para produzir o poliéster. Durante este processo podem-se fazer reagir mais do que um composto contendo grupo(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s). Todos os compostos que entram no processo contendo grupo(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s) que se tornam parte do referido produto de poliéster compreendem o "componente de ácido carboxílico". A % molar da totalidade dos compostos contendo grupo(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s) que estão no produto perfaz até 100. Os "resíduos" de composto(s) contendo grupo(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s) que

estão no referido produto de poliéster referem-se à porção do(s) referido(s) composto(s) que permanece no referido produto de poliéster após o(s) referido(s) composto(s) ser(em) condensado(s) com um composto(s) contendo grupo(s) hidroxilo e adicionalmente policondensados para formar cadeias de polímero de poliéster de comprimento variável.

Mais do que um composto contendo grupo(s) hidroxilo ou seus derivados pode tornar-se parte do(s) produto(s) de polímero de poliéster. Todos os compostos que entram no processo contendo grupo(s) hidroxilo ou seus derivados que se tornam parte do(s) referido(s) produto(s) de poliéster compreendem o componente de hidroxilo. A % molar da totalidade dos compostos contendo grupo(s) hidroxilo ou seus derivados que se tornam parte do(s) referido(s) produto(s) perfaz até 100. Os resíduos de composto(s) funcionais de hidroxilo ou seus derivados que se tornam parte do referido produto de poliéster refere-se à porção do(s) referido(s) composto(s) que permanece no referido produto de poliéster após o(s) referido(s) composto(s) ser(em) condensado(s) com um composto(s) contendo grupo(s) ácido carboxílico ou seu(s) derivado(s) e ainda policondensados para formar cadeias de polímero de poliéster de comprimento variável.

A % molar dos resíduos de hidroxilo e resíduos de ácido carboxílico no(s) produto(s) pode ser determinada por RMN de próton.

Numa concretização preferida, o polímero de poliéster compreende:

(a) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 90% molar, ou pelo menos 92% molar, ou pelo menos 96% molar dos resíduos de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico e

(b) um componente de hidroxilo compreendendo pelo menos 90% molar, ou pelo menos 92% molar, ou pelo menos 96% molar dos resíduos de etilenoglicol,

com base em 100 por cento molar dos resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 por cento molar dos resíduos do componente de hidroxilo no polímero de poliéster.

A reacção do componente de ácido carboxílico com o componente de hidroxilo durante a preparação do polímero de poliéster não está limitada às percentagens molares declaradas uma vez que se pode utilizar um grande excesso do componente de hidroxilo se desejado, e.g. na ordem de até 200% molar em relação aos 100% molar de componente de ácido carboxílico utilizado. O polímero de poliéster produzido pela reacção conterà porém, as quantidades declaradas de resíduos de ácido dicarboxílico aromático e de resíduos etilenoglicol.

Derivados de ácido tereftálico e ácido naftalenodicarboxílico incluem C₁-C₄ dialquiltereftalatos e C₁C₄ dialquilnaftalatos, tais como dimetiltereftalato e 2,6-dimetilnaftalato.

Para além de um componente diácido de ácido tereftálico, derivados de ácido tereftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, derivados de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ou suas misturas, o(s) componente(s) de ácido carboxílico do presente poliéster pode(m) incluir um ou mais compostos modificadores de ácido carboxílico adicionais. Estes compostos modificadores de ácido carboxílico adicionais incluem compostos de ácido monocarboxílico, compostos de ácido dicarboxílico e compostos com um número mais elevado de grupos ácido carboxílico. Exemplos incluem ácidos dicarboxílicos aromáticos preferivelmente possuindo 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos preferivelmente possuindo 4 a 12 átomos de carbono, ou ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos preferivelmente possuindo 8 a 12 átomos de carbono. Exemplos mais específicos de ácidos dicarboxílicos modificadores úteis como componente(s) de ácido são ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico, ácido ciclo-hexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, e outros, com ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico e ácido ciclo-hexanodicarboxílico sendo muito preferíveis. Deverá ser entendido que a utilização dos correspondentes anidridos de ácido, ésteres e cloretos de ácido destes ácidos está incluída no termo "ácido carboxílico". É também possível modificar o poliéster com compostos de tricarboxilo e

compostos com um número mais elevado de grupos ácido carboxílico.

Para além de um componente de hidroxilo compreendendo etilenoglicol, o componente de hidroxilo do presente poliéster pode incluir modificadores adicionais mono álcoois, dióis ou compostos com um número mais elevado de grupos hidroxilo. Exemplos compostos modificadores de hidroxilo incluem dióis cicloalifáticos preferivelmente possuindo 6 a 20 átomos de carbono e/ou dióis alifáticos preferivelmente possuindo 3 a 20 átomos de carbono. Exemplos mais específicos destes dióis incluem dietilenoglicol; trietilenoglicol; 1,4-ciclo-hexanodimetanol; propano-1,3-diol; butano-1,4-diol; pentano-1,5-diol; hexano-1,6-diol; 3-metilpentanodiol-(2,4); 2-metilpentanodiol-(1,4); 2,2,4-trimetilpentano-diol-(1,3); 2,5-etil-hexanodiol-(1,3); 2,2-dietilpropano-diol-(1,3); hexanodiol-(1,3); 1,4-di-(hidroxietoxi)benzeno; 2,2-bis-(4-hidroxiciclo-hexil)-propano; 2,4-di-hidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano; 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)-propano; e 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano.

Como modificadores, o polímero de poliéster pode conter preferivelmente comonómeros tais como ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ciclo-hexanodimetanol e dietilenoglicol.

As composições de peletes de poliéster podem incluir misturas de poli(tereftalatos de alquilenos) e/ou poli(naftalatos de alquilenos) em conjunto com outros polímeros termoplásticos tais como policarbonato (PC) e poliamidas. É preferido que a composição de poliéster deverá compreender uma maioria dos polímeros de poliéster, mais preferivelmente numa quantidade de pelo menos 80% em peso, ou pelo menos 95% em peso, e muito preferivelmente 100% em peso, com base no peso de todos os polímeros termoplásticos (excluindo cargas, compostos inorgânicos ou esferóides, fibras, modificadores de impacto, ou outros polímeros que podem formar uma fase descontínua). É também preferido que os polímeros de poliéster não contenham quaisquer cargas, fibras ou modificadores de impacto ou outros polímeros que formem uma fase descontínua.

As composições de poliéster podem ser preparadas por procedimentos de polimerização conhecidos na especialidade suficientes para efectuar esterificação e policondensação. Processos de fabricação de poliéster em fase de massa fundida incluem condensação directa de um ácido dicarboxílico com o diol, opcionalmente na presença de catalisadores de esterificação, na zona de esterificação, seguindo-se policondensação nas zonas de pré-polímero e acabamento na presença de um catalisador de policondensação; ou permuta de éster usualmente na presença de um catalisador de transesterificação na zona de permuta de éster, seguindo-se pré-polimerização e acabamento na presença de um catalisador de policondensação.

Assim que o polímero de poliéster é fabricado na polimerização em fase de massa fundida, este é solidificado em esferóides. O método para solidificação do polímero de poliéster, a partir do processo em fase de massa fundida, não está limitado. Por exemplo, polímero de poliéster fundido a partir da fase de massa fundida pode ser conduzido através de uma fieira, ou simplesmente cortado, ou conduzido através de uma fieira seguindo-se o corte do polímero fundido. Uma bomba de carretos pode ser utilizada como força motriz para conduzir o polímero de poliéster fundido através da fieira. Em vez de se utilizar uma bomba de carretos, o polímero de poliéster fundido pode ser alimentado a uma extrusora de parafuso simples ou duplo e extrudido através de uma fieira, opcionalmente a uma temperatura de 190°C ou mais no bocal da extrusora. Assim que passa através da fieira, o polímero de poliéster é cortado na cabeça da fieira debaixo de um líquido. A massa fundida de polímero de poliéster é opcionalmente filtrada para remover particulados acima de um tamanho designado antes de ser cortado. Pode-se utilizar qualquer técnica convencional conhecida para produzir esferóides.

O polímero de poliéster do invento é parcialmente cristalizado para produzir esferóides semi-cristalinos. O método e equipamento utilizado para cristalizar o polímero de poliéster não está limitado, e inclui cristalização térmica num gás ou líquido. A cristalização pode ocorrer num vaso mecanicamente agitado; um leito fluidizado; um leito agitado

por movimento de fluido; um vaso ou tubo não agitados; cristalizado num meio líquido acima da T_g do polímero de poliéster, preferivelmente a de 140°C a 190°C; ou quaisquer outros meios conhecidos na especialidade. O polímero pode também ser alimentado a um cristalizador a uma temperatura de polímero abaixo da sua T_g (ponto vítreo), ou pode ser alimentado a um cristalizador a uma temperatura de polímero temperatura acima da sua T_g . Por exemplo, polímero fundido a partir do reactor de polimerização em fase de massa fundida pode ser alimentado através de uma fieira e cortado debaixo de água, e depois alimentado imediatamente a um reactor de cristalização térmico debaixo de água onde o polímero é cristalizado debaixo de água. Alternativamente, o polímero fundido pode ser cortado, deixado arrefecer até abaixo da sua T_g , e depois alimentado a um equipamento de cristalização térmica debaixo de água ou qualquer outro equipamento de cristalização adequado. Ou o polímero fundido pode ser cortado de qualquer modo convencional, deixado arrefecer até abaixo da sua T_g , opcionalmente armazenado, e depois cristalizado. Opcionalmente, os esferóides de poliéster cristalizados podem ser polimerizados em estado sólido de acordo com métodos conhecidos.

A cristalização e recozimento (*annealing*) são eficazes para conferir o grau desejado de cristalinidade e características de ponto de fusão ao polímero de poliéster. Numa concretização, as partículas de polímero de poliéster têm pelo menos dois picos de fusão num primeiro varrimento de aquecimento de DSC, onde um dos referidos pelo menos dois picos de fusão é um pico de ponto de fusão baixo com uma temperatura de pico dentro do intervalo de 140°C a 220°C e possuindo uma área de endotérmica de fusão de pelo menos o valor absoluto de 1 J/g. Por ponto de fusão pretende-se designar a temperatura de pico de endotérmicas num calorímetro de varrimento diferencial (DSC) que aumenta a temperatura a uma velocidade de 20°C/min de uma amostra pesando cerca de 10 mg. Não é necessário efectuar uma análise de DSC das partículas, mas apenas que as partículas têm a morfologia declarada. Os testes enunciados revelam as propriedades do polímero e apenas necessitam de ser realizados para determinar se um polímero tem ou não as características declaradas.

Nesta concretização onde as partículas de polímero de poliéster exibem pelo menos dois picos de fusão, o ponto de fusão de pico baixo é considerado como a T_{m1a} como adicionalmente explicado abaixo, que é classificado como um pico de fusão quando a área sob a curva de aquecimento num primeiro varrimento de aquecimento de DSC é pelo menos o valor absoluto de 1 J/g. Se a área sob a curva é menos do que 1 J/g, a incerteza acerca de uma curva ser verdadeiramente um pico ou não torna-se demasiado elevada. Além disso, pode-se determinar que existem pelo menos dois picos quando a(s) endotérmica(s) num DSC exhibe(m) pelo menos quatro declives, um primeiro declive a partir de uma linha de base, um segundo declive de sinal oposto a partir do primeiro declive, e um terceiro declive de sinal oposto a partir do segundo declive, e um quarto declive de sinal oposto a partir do terceiro declive. A localização da temperatura dos picos em cada curva define os pontos de fusão sobre essa curva de aquecimento. Para efeitos do cálculo da área das endotérmicas de fusão, o ponto de divisão entre dois picos está no ponto entre os picos onde a curva mais se aproxima da linha de base.

Nesta concretização, se dois ou mais picos surgem numa curva de aquecimento de um primeiro varrimento de aquecimento de DSC, então o primeiro pico é o pico de ponto de fusão baixo T_{m1a} , e o segundo pico é o pico de ponto de fusão elevado T_{m1b} tal que $T_{m1a} < T_{m1b}$. O pico de ponto de fusão baixo das partículas de polímero está dentro de um intervalo de 130°C a 220°C. Preferivelmente o pico de ponto de fusão baixo do polímero de poliéster tem uma temperatura de pico de pelo menos 140°C, ou pelo menos 150°C, ou pelo menos 160°C, ou pelo menos 170°C, e não excede 210°C, ou 200°C, ou 195°C.

Em alguns casos, particularmente a baixa cristalinidade devida a cristalização a temperaturas relativamente baixas e/ou durante tempos curtos, o rearranjo de cristais pode ocorrer tão rapidamente no equipamento de DSC, durante os primeiros varrimentos de aquecimento com velocidades de varrimento de 20°C/min, que o ponto de fusão baixo não é detectado. O ponto de fusão baixo pode então ser observado aumentando a velocidade da rampa de temperatura do equipamento de DSC e utilizando amostras mais pequenas. Se a

amostra tem um pico de fusão baixo, este será observado para velocidades de varrimento mais elevadas. Podem-se utilizar velocidades de varrimento até 500°C/min. Para amostras no estado sólido que experimentaram temperaturas relativamente elevadas durante tempos relativamente longos e exibem apenas um único pico de fusão a uma velocidade de varrimento de 20°C/min, não é de esperar qualquer pico de fusão baixo mesmo a velocidades de varrimento mais elevadas.

Em alguns casos, dependendo da história térmica específica dos peletes de resina de poliéster, a curva de aquecimento de DSC obtida num primeiro varrimento de aquecimento de DSC pode exibir um ombro endotérmico do lado das baixas temperaturas do pico de fusão endotérmico principal em vez de dois picos de fusão distintos e bem definidos. Um ombro endotérmico de baixa temperatura deste tipo é definido por meio da curva obtida tomando a primeira derivada em relação à temperatura da curva de DSC original. O ombro surge como um pico na curva da derivada. Com temperatura crescente, a curva da derivada afasta-se da linha de base (a temperatura A) no sentido endotérmico a uma temperatura preferivelmente menor ou igual a 200°C, ou menor ou igual a 190°C, ou menor ou igual a 180°C, depois atinge uma deslocação máxima desde a linha de base, e depois inverte o sentido e aproxima-se ou retorna à linha de base mas não atravessa a linha de base. Ainda a temperaturas mais elevadas, a curva da derivada inverte o sentido (à temperatura B) e dobra-se outra vez no sentido endotérmico, marcando o início do pico de fusão principal na curva de DSC original. O calor de fusão representado pelo ombro corresponde à área sob a curva de DSC original entre as temperaturas A e B, e tem de ser maior ou igual ao valor absoluto de 1 J/g para ser considerado um ombro verdadeiro. Os peritos na especialidade reconhecerão que pode surgir ruído instrumental menor na curva de DSC original como espigões de curta duração de elevada amplitude na curva da derivada. Este ruído pode ser filtrado fazendo com que todos os sinais na curva da derivada abrangendo menos do que 5°C sejam ignorados.

Pontos de fusão extremamente elevados, e.g. aqueles da ordem dos 230°C ou mais, não são necessários para eficazmente

secar as partículas de polímero de poliéster a temperaturas variando de 140-190°C como se pensava. Agora é proporcionada uma partícula de polímero que não só está cristalizada mas também tem ponto de fusão mais baixo para proporcionar a flexibilidade, se assim se pretender, de baixar a temperatura de processamento da massa fundida em 1°C ou mais, ou cerca de 3°C ou mais, e desse modo reduzir o nível de acetaldeído gerado sem se ter que baixar a temperatura de secagem na tremonha de secagem que alimenta a zona de processamento da massa fundida. Ainda que exista o potencial para que partículas possuindo um ponto de fusão de 230°C ou mais sejam secas a temperaturas mais elevadas da ordem dos 200°C ou mais, o limite prático da temperatura de secagem é cerca de 190°C em qualquer caso porque acima de 190°C, a partícula começa a descolorir em ar. Também, é desejável utilizar peletes que proporcionam a flexibilidade de se diminuir a temperatura de regulação de pico dos elementos de aquecimento. Qualquer uma destas linhas de acção, ou ambas combinadas, diminuirão a quantidade de acetaldeído gerada na zona de processamento da massa fundida, e também diminuirão o tempo de arrefecimento requerido para um artigo moldado.

Noutra concretização, as partículas de polímero podem ter um ou mais pontos de fusão que, quando medidos num primeiro varrimento de aquecimento de DSC, têm uma curva de aquecimento a partir de uma linha de base no sentido endotérmico a uma temperatura menor ou igual a 200°C, ou menor ou igual a 190°C, ou menor ou igual a 180°C. Nesta concretização, a curva de aquecimento de DSC pode exibir apenas um ponto de fusão, ou pode exibir dois pontos de fusão. Em qualquer caso, a história de calor das partículas é tal que estas exibem pelo menos um ponto de fusão que, quando medido num primeiro varrimento de aquecimento de DSC, exibe uma curva de aquecimento que começa por se afastar da linha de base a uma temperatura menor ou igual a 200°C. Nesta concretização, a área da curva endotérmica representada pelo pico de fusão a partir da linha de base inferior ou igual a 200°C é pelo menos o valor absoluto de 1 J/g.

Em todas as concretizações, a área da curva endotérmica pode ter pelo menos o valor absoluto de 1,5 J/g, ou pelo menos o valor absoluto de 2 J/g.

Numa concretização preferida, as condições do cristalizador são ajustadas para produzir partículas de polímero possuindo um grau de cristalinidade dentro de um intervalo de pelo menos 20% e um grau máximo de cristalinidade $T_{cmáx}$ definido pela equação:

$$T_{cmáx} = 50\% - CA - OH$$

onde CA é a % molar total de todos os outros resíduos de ácido carboxílico que não resíduos de ácido tereftálico, com base em 100% molar de resíduos de ácido carboxílico, e OH é a % molar total de todos os resíduos funcionais hidroxilo do composto que não resíduos de etilenoglicol, com base em 100% molar de resíduos funcionais hidroxilo dos compostos. O grau de cristalinidade na composição de poliéster é menor do que o encontrado em peletes comerciais convencionais que normalmente excedem 55%, e ainda mais do que 60%. Para um grau de cristalinidade inferior a 20%, a tendência das partículas para aderirem umas às outras e ao equipamento de secador é demasiado elevada. Mantendo o grau de cristalinidade dentro dos limites expressos acima, em combinação com as outras particularidades do invento, os custos de energia na zona de processamento da massa fundida são reduzidos, tal como a amperagem para o motor do parafuso ou a potência para os elementos de aquecimento.

Na concretização preferida onde o polímero de poliéster é cristalizado até um grau dentro da fórmula, um polímero contendo somente resíduos de ácido tereftálico e etilenoglicol, também conhecido habitualmente nesta indústria como homopolímero, pode atingir um grau máximo de cristalinidade de 50%. Um polímero de poliéster modificado com um outro material de partida que não ácido tereftálico ou etilenoglicol terá um grau de cristalinidade menor do que 50%. Por exemplo, um polímero de poli(tereftalato de etileno) modificado com 2% molar de resíduos de ácido isoftálico e 2,7% molar de resíduos de dietilenoglicol terá um grau de cristalinidade máximo de 45,3% (50-2-2,7).

Mais preferivelmente, os peletes são cristalizados até um grau de cristalização de pelo menos 25%, ou pelo menos

30%, ou pelo menos 32%. Embora não exista qualquer limite superior preferido abaixo do grau máximo de cristalinidade calculado como indicado na fórmula, em muitos casos o grau de cristalinidade não excede 45%, ou não mais do que 40%.

A temperatura de fusão e o grau de cristalinidade dos peletes são determinados utilizando Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC). O peso de amostra para esta medição é 10 ± 1 mg e a amostra consiste de (1) uma porção de um pelete individual, ou mais preferivelmente (2) uma amostra colhida a partir de várias gramas de peletes moídos criogenicamente. É realizado o primeiro varrimento de aquecimento. A amostra é aquecida desde aproximadamente 25°C e prossegue até cerca de 290°C a uma velocidade de $20^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. Determina-se o valor absoluto das áreas das endotérmicas de fusão (uma ou mais) menos a área de quaisquer exotérmicas de cristalização. Esta área corresponde ao calor de fusão líquido e é expressa em Joules/grama. O calor de fusão de PET 100% cristalino é considerado como sendo 119 joules/grama, pelo que a cristalinidade do pelete em fracção em peso é calculada como o calor de fusão de líquido a dividir por 119. Para obter a cristalinidade em percentagem em peso, a cristalinidade em fracção é peso é multiplicada por 100. A não ser que indicado de outro modo, o ponto de fusão em cada caso é também determinado utilizando o mesmo varrimento de DSC.

A cristalinidade em percentagem é calculada a partir de:

Ponto de fusão de pico baixo: T_{m1a}

Ponto de fusão de pico elevado: T_{m1b}

Note-se que, em alguns casos, particularmente a baixa cristalinidade devida a cristalização a temperaturas relativamente baixas e/ou tempos curtos, o rearranjo de cristais pode ocorrer tão rapidamente no equipamento de DSC, durante os primeiros varrimentos de aquecimento com velocidades de varrimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, que o ponto de fusão mais baixo, verdadeiro, não é detectado. O ponto de fusão mais baixo pode depois ser observado aumentando a velocidade de rampa da temperatura do equipamento de DSC e utilizando amostras mais pequenas. Utiliza-se um calorímetro Perkin-Elmer Pyris-1 para calorimetria de alta velocidade. A massa

de espécime é ajustada para ser inversamente proporcional à velocidade de varrimento. É utilizada uma amostra de cerca de 1 mg para 500°C/min e utilizam-se cerca de 5 mg a 100°C/min. Utilizam-se cadinhos de amostra de DSC típicos. A subtracção da linha de base é realizada para minimizar a curvatura na linha de base.

O ponto de fusão de pico baixo e o grau de cristalinidade do polímero de poliéster são obtidos por e influenciados por várias condições de cristalização e outros factores. Estas condições e factores incluem controlar as condições de temperatura aplicadas ao polímero durante a cristalização, o tempo de residência dentro da zona de cristalização, a natureza do polímero, a eficiência do meio utilizado para cristalizar o polímero, e a tensão suportada pelo polímero. As pessoas competentes na cristalização de polímeros de poliéster estão cientes das condições adequadas em cristalizadores convencionais para ajustar o ponto de fusão e o grau de cristalinidade, e podem-se obter polímeros possuindo um ponto de fusão e um grau de cristalinidade dentro dos intervalos declarados para uma dada composição de polímero. Por exemplo, podem-se utilizar temperaturas de cristalização térmica moderadas de 100°C a 200°C para tempos de residência variando de 1 minuto a 3 horas, as condições exactas dependendo da natureza do polímero. Embora estas variáveis afectem tanto o ponto de fusão como o grau de cristalização do polímero, nem todos polímeros de poliéster cristalizados até ao mesmo grau de cristalinidade terão os mesmos pontos de fusão, e nem todos os polímeros de poliéster possuindo os mesmos pontos de fusão terão necessariamente o mesmo grau de cristalinidade. Polímeros de poliéster de composições variáveis atingirão pontos de fusão diferentes de outros polímeros de poliéster mesmo para os mesmos graus de cristalinidade. O processamento de amostras separadas de polímeros de poliéster de composição idêntica para tempos de residência variáveis sob as mesmas condições de temperatura produzirão também polímeros de poliéster com graus de cristalinidade variáveis. Por conseguinte, o grau de cristalização pode variar entre dois polímeros da mesma composição. Também, o ponto de fusão pode variar entre dois polímeros de composição diferente mesmo se o seu grau de cristalinidade for idêntico.

A composição do polímero de poliéster é preferivelmente constituída pelo menos a partir de 75% de polímero de poliéster virgem, mais preferivelmente pelo menos 78% em peso, e pode ser 89% em peso ou mais, ou 95% em peso ou mais de material virgem, ou inteiramente de material virgem. O material virgem pode incluir restos ou polímero retriturado, mas é distinto do polímero reciclado pós-consumidor. No entanto, embora o material virgem possa conter restos ou material retriturado, numa concretização, restos ou material retriturado estão ausentes do polímero virgem.

Para além do processo de polimerização em fase de massa fundida acima descrito para produzir polímero de poliéster virgem até um peso molecular adequado para aplicações de recipientes, *i.e.* It.V. \geq 0,72 dL/g, seguido por cristalização térmica a temperaturas relativamente moderadas, *e.g.* 100°C a 200°C, podem-se também utilizar outros processos para produzir as composições polímero do invento. Por exemplo, um polímero virgem com um nível de cristalinidade e um ponto de fusão fora dos intervalos pode ser refundido, por exemplo numa extrusora, seguindo-se cristalização térmica a temperaturas relativamente moderadas (100 a 200°C). Alternativamente, após polimerização em fase de massa fundida até um peso molecular intermédio (It.V. de 0,20 dL/g a 0,70 dL/g), o poliéster pode ser cristalizado a temperaturas moderadas até um grau de cristalização dentro do intervalo declarado, seguindo-se polimerização em estado sólido também a temperaturas moderadas variando de 170 a 200°C para aumentar a It.V. até à adequada para aplicações de recipientes ainda que, neste último caso, o tempo de residência na zona de polimerização em estado sólido seja aumentado, a pressão adicionalmente diminuída, o caudal de gás inerte aumentado, ou qualquer sua combinação.

Preferivelmente, o polímero de poliéster é fabricado numa reacção de policondensação em fase de massa fundida até uma It.V. de pelo menos 0,72 dL/g. Noutra concretização preferida, é proporcionado um contentor de expedição contendo esferóides de poliéster que não foram polimerizados em estado sólido e têm a It.V., ponto de fusão, e características AA aqui descritas. Noutra concretização, os esferóides são

alimentados a um secador seguindo-se processamento em estado fundido dos esferóides para formar um artigo, na qual os esferóides não foram polimerizados em estado sólido e têm as características descritas acima.

Estas concretizações são preferidas porque peletes submetidos a um processo de polimerização em estado sólido tipicamente são primeiro cristalizados para conferir um grau de cristalinidade e um ponto de fusão suficientemente elevados para evitar a aderência às condições de temperatura aplicadas na zona de polimerização em estado sólido. O processo de cristalização que precede o processo de polimerização em estado sólido confere geralmente aos peletes graus elevados de cristalinidade para mitigar a aglomeração nos reactores de polimerização em estado sólido que operam a temperaturas elevadas. Os peletes obtidos a partir do processo em estado sólido têm geralmente pontos de fusão elevados de cerca de 220°C ou mais. Os pontos de fusão elevados têm a desvantagem de aumentar a temperatura da massa fundida de polímero na extrusora em alguns graus, aumentando por isso o tempo de arrefecimento requerido para produtos moldados o que pode aumentar o tempo de ciclo da máquina e aumentar o potencial para formação de mais acetaldeído. Adicionalmente, peletes obtidos a partir de processos de polimerização em estado sólido tendem também a ter um elevado grau de cristalinidade, de mais de cerca de 50%, o que aumenta o calor latente de fusão, aumentando por isso a energia requerida para fundir os esferóides. Finalmente, no processo de polimerização em estado sólido, as temperaturas elevadas aplicadas ao polímero durante tempos longos podem por vezes realmente recozer em excesso o polímero, com o efeito de alguns esferóides não fundirem completamente na zona de processamento da massa fundida e por isso causarem deformidades no produto moldado ou extrudido. Por conseguinte, prefere-se não polimerizar os esferóides em estado sólido, e proporcionar esferóides com It.V. adequada produzidos no processo em fase de massa fundida para a produção dos esferóides.

Os esferóides de poliéster do invento contêm 7 ppm ou menos de acetaldeído (conforme medido pelo ASTM F2013-00 "Determination of Residual Acetaldehyde in Polyethylene

Terephthalate Bottle Polymer Using an Automated Static Head-Space Sampling Device and a Capillary GC with a Flame Ionization Detector"), e mais desejavelmente 3 ppm ou menos de acetaldeído ("AA") residual. Isto pode ser conseguido por dessorção (*stripping*) por gás do AA dos esferóides. Alternativamente ou adicionalmente à dessorção por gás, pode-se adicionar ao polímero um depurador de acetaldeído, o que tem a vantagem concorrente de reduzir também a velocidade de geração de acetaldeído. Se o depurador é adicionado após a dessorção de AA estar essencialmente completa, o depurador diminuirá a quantidade de AA no artigo moldado, tal como uma pré-forma de garrafa, por reacção com o AA que se forma na fusão. Se se adiciona um excesso de depurador antes da dessorção de AA ou em vez da dessorção de AA, pode existir algum que não é consumido e pode diminuir a quantidade de AA no artigo moldado. Alternativamente, podem existir dois ou mais pontos de adição para um depurador de AA.

Numa operação de dessorção por gás, um gás tal como ar ou um gás inerte tal como azoto é posto em contacto com os esferóides de polímero de poliéster quer em co-corrente quer em contracorrente, preferivelmente em contracorrente, em relação ao fluxo dos esferóides num vaso num processo contínuo ou descontínuo, preferivelmente um processo contínuo. A temperatura do gás introduzido no vaso de dessorção de AA não está particularmente limitada, mas preferivelmente é desde a temperatura ambiente até 40°C, e mais preferivelmente próxima da temperatura ambiente. A temperatura do gás que sai do vaso de dessorção aproximar-se-á da temperatura dos peletes introduzidos no vaso. Assim, se os esferóides são introduzidos a 100°C, a temperatura de saída do gás será cerca de 100°C +/- 20°C. A temperatura do gás que sai do vaso não deverá exceder a temperatura à qual o peso molecular dos esferóides evolui no estado sólido. O tempo de residência dos esferóides depende da temperatura do gás e da razão massa de esferóides/gás, mas em geral, o tempo de residência varia de 1 hora a 24 horas. A composição do gás não está particularmente limitada, e inclui azoto, dióxido de carbono ou ar ambiente. Não é necessário que o gás esteja seco, uma vez que a função do gás não é secar os peletes mas dessorver o AA residual dos peletes. Se desejado, porém, o gás pode estar seco.

Embora a dessorção por gás do acetaldeído possa também ocorrer na alimentação de secador à extrusora para produzir um artigo, prefere-se alimentar o secador com esferóides de polímero já possuindo 10 ppm ou menos de acetaldeído residual de modo a reduzir o caudal de gás utilizado no secador e/ou melhorar a qualidade dos artigos produzidos a partir da extrusora. Além disso, numa dessorção de AA, não é requerido gás seco para dessorver o AA a partir dos esferóides, enquanto num processo de secagem, uma corrente de ar seco é feita circular através dos esferóides principalmente para reduzir a humidade sobre ou no interior dos esferóides, com a vantagem secundária de remover também o AA. Assim, num processo de dessorção de AA, pode-se utilizar e preferivelmente utiliza-se ar ambiente como o meio de dessorção.

Assim, numa concretização, esferóides possuindo uma It.V. de pelo menos 0,72 dL/g e quer um grau de cristalinidade dentro de um intervalo de 20% em relação a $T_{cmáx}$, quer um pico de ponto de fusão baixo no intervalo de 130°C a 220°C, ou ambos, são alimentados a um vaso, preferivelmente através da extremidade superior de um vaso, como esferóides quentes (e.g. 100°C a 180°C) para aumentar a eficiência de dessorção de AA e formar um leito de peletes fluindo por gravidade para a extremidade de fundo do vaso enquanto um fluxo de gás em contracorrente, tal como ar ambiente, é feito circular através leito, o referido gás introduzido no vaso a uma temperatura variando desde as condições ambiente até 180°C, ou desde a temperatura ambiente a 40°C, para desse modo reduzir o nível de AA residual sobre os esferóides introduzidos no vaso. Os esferóides são retirados do vaso em cerca de 5 a 30 horas da sua introdução na corrente de gás em contracorrente. Embora o vaso possa estar pressurizado, está preferivelmente não pressurizado excepto pela pressão criada a partir do fluxo de gás. O vaso é desejavelmente operado a cerca de 0-5 psig, ou à pressão ambiente.

O gás pode ser introduzido no vaso por quaisquer meios convencionais, tais como por um soprador, ventiladores, bombas, e outros. O gás pode fluir em co-corrente ou em

contracorrente ou transversalmente ao fluxo de partículas através do vaso. O fluxo de gás preferido através do leito de partículas é em contracorrente em relação ao fluxo de partículas através do leito. O gás pode ser introduzido em qualquer ponto desejado no vaso eficaz para reduzir o nível de acetaldeído nas partículas alimentadas ao vaso. Preferivelmente, o ponto de introdução de gás é na metade inferior da altura de leito no vaso, e mais preferivelmente no $\frac{1}{4}$ inferior da altura de leito. O gás flui através de pelo menos uma porção do leito de partículas, preferivelmente através de pelo menos 50% do volume do leito, mais preferivelmente através de pelo menos 75% do volume do leito de partículas. Qualquer gás é adequado para utilização no invento, tal como ar, dióxido de carbono e azoto. Alguns gases são mais preferidos do que outros devido à fácil disponibilidade e baixo custo. Por exemplo, a utilização de ar em vez de azoto conduzirá a melhorias significativas dos custos de operação. Crê-se que a utilização de azoto gasoso era necessária em operações que faziam passar um fluxo de gás quente através de um leito de partículas a temperaturas acima de 180°C, tal como num cristalizador, porque o azoto é inerte em relação às reacções oxidativas que, de outro modo, ocorreriam entre muitos polímeros de poliéster e o oxigénio ambiente resultando em descoloração dos peletes. No entanto, por se manter a temperatura de processo baixa tal que o gás que sai do vaso não exceda 190°C, a descoloração de partículas é minimizada. Numa concretização, o gás contém menos do que 90% em volume de azoto, ou menos do que 85% em volume de azoto, ou menos do que 80% em volume de azoto. Noutra concretização, o gás contém oxigénio numa quantidade de 17,5% em volume ou mais. A utilização de ar à composição ambiente (a composição do ar no local da fábrica na qual o vaso está localizado), ou ar que não está separado ou purificado, é preferida. Desejavelmente, ar ambiente é alimentado através da entrada de gás. Embora o ar possa ser seco se desejado, não é necessário secar o ar uma vez que o objectivo é remover acetaldeído das partículas.

É adequado qualquer vaso para conter partículas e permitir uma alimentação de gás e de partículas para dentro e para fora do vaso. Por exemplo, é proporcionado um vaso possuindo pelo menos uma entrada para gás e uma entrada para

as partículas de polímero de poliéster, uma saída para o gás, e uma saída para as partículas acabadas. O vaso está preferivelmente isolado para manter o calor. A entrada de gás e a saída de partículas acabadas estão desejavelmente localizadas abaixo da saída de gás e da entrada de partículas, preferivelmente com a saída de gás e a entrada de partículas estando no sentido do topo do vaso e a entrada de gás e a saída de partículas acabadas estando no sentido do fundo do vaso. O gás é desejavelmente introduzido no leito dentro do vaso a cerca de $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{4}$ da altura de leito dentro do vaso. As partículas são preferivelmente introduzidas no topo do vaso, e movem-se por gravidade para o fundo do vaso, enquanto o gás flui preferivelmente em contracorrente em relação ao sentido do fluxo de partículas. As partículas acumulam-se dentro do vaso para formar um leito de partículas, e as partículas descem lentamente ao longo do comprimento do vaso por gravidade até à saída de partículas acabadas no fundo do vaso. A altura de leito não está limitada, mas está preferivelmente a uma altura substancialmente constante num processo contínuo e é pelo menos 75% da altura do vaso contendo as partículas dentro da zona de dessorção. O vaso preferivelmente tem uma razão de aspecto L/D de pelo menos 2, ou pelo menos 4, ou pelo menos 6. Embora o processo possa ser conduzido num modo descontínuo ou semi-descontínuo, no qual as partículas não fluem e a corrente de gás pode ser feita passar através do leito de partículas em qualquer direcção, o processo é preferivelmente contínuo no qual uma corrente de partículas flui continuamente desde a entrada de partículas até à saída de partículas acabadas à medida que as partículas são alimentadas ao vaso.

Um caudal adequado de gás introduzido no vaso e que passa através pelo menos de uma porção do leito de partículas é um que é suficiente para reduzir a quantidade de acetaldeído residual sobre as partículas introduzidas no vaso. Por exemplo, para cada uma (1) libra de partículas carregadas no vaso por hora, caudais de gás adequados introduzidos no vaso são pelo menos 0,0001 pés cúbicos padrão por minuto (SCFM, *standard cubic feet per minute*), ou pelo menos 0,001 SCFM, ou pelo menos 0,005 SCFM. Caudais elevados são também adequados, mas não necessários, e o caudal de gás

deverá ser mantido suficientemente baixo para evitar consumo de energia desnecessário pelas bombas de gás, ventiladores ou sopradores. Além disso, não é desejado arrefecer indevidamente as partículas ou secar as partículas porque a consecução de qualquer um ou de ambos estes objectivos requer tipicamente a utilização de elevados caudais de gás para serem atingidos. O caudal de gás é preferivelmente não mais elevado do que 0,15 SCFM, ou não mais elevado do que 0,10 SCFM, ou não mais elevado do que 0,05 SCFM, ou ainda não mais elevado do que 0,01 SCFM para cada uma (1) libra de partículas carregadas por hora.

Alternativamente, ou adicionalmente, um depurador de acetaldeído pode ser adicionado ao polímero de poliéster quer próximo do final da produção do polímero em fase de massa fundida quer por mistura da massa fundida dos esferóides de IV elevada com o depurador. A adição de depurador à produção de polímero em fase de massa fundida deverá ser efectuada tão tarde quanto possível, preferivelmente próximo do final da etapa de acabamento, *i.e.*, próximo do final da última etapa sob vácuo, ou mais preferivelmente após a etapa de acabamento. A composição para formar concentrados de polímero com cargas relativamente elevadas de um depurador acetaldeído é conhecida na especialidade. O concentrado de poliéster contém pelo menos cerca de 0,5% em peso do componente de depuração do poliéster. Estes concentrados podem ser adicionados através de uma extrusora, ou dispersões líquidas do referido componente de depuração podem ser adicionadas através de uma bomba, próximo do final da produção do polímero em fase de massa fundida enquanto o polímero está ainda fundido. Alternativamente, estas partículas de concentrado de polímero podem ser misturadas com esferóides de polímero a temperaturas que mantêm ambos os tipos de partículas na fase sólida. A mistura de concentrado e de esferóides de polímero pode depois ser alimentada a uma extrusora, preferivelmente uma extrusora utilizada para moldar artigos de plástico, tais como pré-formas de garrafas. Um processo em fase de massa fundida para produzir partículas de polímero pode utilizar uma combinação de dessorção de acetaldeído e depuradores de acetaldeído adicionados próximo quase do final ou na saída do processo em fase de massa fundida. As partículas que saem da zona de dessorção podem

ser misturadas com partículas de concentrado a temperaturas que mantêm ambos os tipos de partículas na forma sólida.

Exemplos de depuradores de acetaldeído eficazes são quaisquer dos conhecidos na especialidade, e em particular, poliamidas terminadas em amino possuindo um peso molecular inferior a 25000 g/mol, ou inferior a 20000 g/mol, ou inferior a 12000 g/mol, e preferivelmente os produtos de reacção de ácido adípico como m-xilileno-diamina. Os grupos terminais destas poliamidas formam "iminas" com AA e virtualmente ligam-se nas extremidades da cadeia de poliamida. Os depuradores de acetaldeído de poliamida terminados em amino revelados nas Patentes dos E.U.A. N.^{os} 6 444 283 B1, 6 239 233, 5 340 884, 5 266 413 e 5 258 233, são aqui incorporadas por referência na sua totalidade. Alternativamente, podem-se utilizar derivados de antranilamida, tais como os revelados nas Patentes dos E.U.A. N.^{os} 6 762 275 e 6 274 212 B1, aqui incorporadas por referência na sua totalidade.

Uma vez produzidos os esferóides de polímero de poliéster com as propriedades declaradas, estes podem ser alimentados a uma extrusora, adequada para produzir recipientes ou folhas, antes de serem secos para remover humidade dos esferóides. Por conseguinte, é também proporcionado um método processamento de uma massa fundida de esferóides de polímero de poliéster compreendendo:

- A) secar esferóides de polímero de poliéster numa zona de secagem para produzir esferóides secos;
 - B) introduzir os esferóides secos numa zona de fusão;
 - C) fundir os esferóides de polímero de poliéster na zona de processamento da massa fundida, e
 - D) formar um artigo a partir do polímero fundido;
- onde os esferóides de polímero de poliéster introduzidos na zona de secagem têm as características descritas acima.

A zona de secagem compreende um secador. Secadores que alimentam uma zona de processamento da massa fundida reduzem o teor de humidade dos esferóides. A humidade dentro ou sobre os esferóides alimentados a uma câmara de extrusão de massa fundida fará com que a massa fundida perca It.V. excessiva às temperaturas de fusão, por hidrólise das ligações éster, com

um impacto negativo resultante sobre as características de fluxo da massa fundida do polímero e a razão de estiramento das pré-formas quando sopradas em garrafas. Deste modo, antes da extrusão os esferóides são secos com um caudal de gás seco quente a uma temperatura de 140°C ou mais para remover a maior parte da humidade sobre ou dentro das partículas. É desejável secar os esferóides a temperaturas elevadas de 140°C ou mais para diminuir o tempo de residência dos esferóides no secador e aumentar a produção. Em geral, o tempo de residência típico de esferóides no secador a temperaturas convencionais (140°C a 190°C) será em média de 0,75 horas a 12 horas.

Pode-se utilizar qualquer secador convencional. Os esferóides podem ser postos em contacto com um caudal aquecido de ar ou gás inerte, tal como azoto, para elevar a temperatura dos esferóides e remover os voláteis do interior dos esferóides, e podem também ser agitados por uma lâmina ou pá de mistura rotativa. O caudal do gás de aquecimento, se utilizado, é um equilíbrio entre consumo de energia, tempo de residência de esferóides, e preferivelmente evitar a fluidização dos esferóides. Caudais de gás adequados variam de 0,05 a 100 SCFM para cada libra por hora de esferóides descarregados do secador, preferivelmente de 0,2 a 5 SCFM por lb/h de esferóides.

Os esferóides do invento exibem uma menor tendência para se aglomerarem no secador a temperaturas de secagem do que partículas de forma geométrica convencionais que não foram polimerizadas no estado sólido ou possuindo características similares.

Uma vez secos os esferóides, estes são introduzidos numa zona de processamento da massa fundida para formar polímero de poliéster fundido, seguindo-se a formação de um artigo tal como uma folha ou uma peça moldada. Pode-se utilizar qualquer técnica convencional para fundir os esferóides e formar artigos a partir daí. Zonas de processamento da massa fundida adequadas incluem extrusoras equipadas com um cilindro, um ou mais parafusos no cilindro, um motor para rodar o parafuso, elementos de aquecimento para conduzir calor através do cilindro para os esferóides, e uma fieira através da qual o

polímero fundido é forçado. A fieira pode ser uma fieira de folha, opcionalmente ligada a um molde de termoformação. Outra zona de processamento da massa fundida é uma máquina de moldagem por injeção equipada com as mesmas funcionalidades, excepto que é utilizado um bocal em vez de uma fieira através do qual o polímero é forçado para o interior de um sistema de canais que conduz o polímero para o interior de uma ou mais cavidades de molde. Um exemplo de uma peça moldada inclui uma pré-forma de garrafa (parison).

Na zona de processamento da massa fundida para produzir um artigo, ou no processo de fase de massa fundida para produzir o polímero de poliéster, outros componentes podem ser adicionados à composição do presente invento para melhorar as propriedades de desempenho do polímero de poliéster. Estes componentes podem ser adicionados tal e qual à massa de poliéster, podem ser adicionados como uma dispersão num transportador líquido ou podem ser adicionados à massa de poliéster como um concentrado de poliéster contendo pelo menos cerca de 0,5% em peso do componente no poliéster acrescentado à massa de poliéster. Os tipos de componentes adequados incluem auxiliares de cristalização, modificadores de impacto, lubrificantes de superfície, estabilizadores, agentes desmoldantes, antioxidantes, agentes de absorção de luz ultravioleta, desactivadores de metal, corantes, agentes de nucleação, compostos para diminuição de acetaldeído, auxiliares de melhoria da velocidade de reaquecimento, aditivos de garrafa aderente tais como talco, e podem ser incluídas cargas e outros. A resina pode também conter pequenas quantidades de agentes de ramificação tais como comónomos trifuncionais ou tetrafuncionais tais como anidrido trimelítico, trimetilol propano, dianidrido piromelítico, pentaeritritol, e outros poliácidos ou polióis formadores de poliéster geralmente conhecidos na especialidade. Todos estes aditivos, e muitos outros, e a sua utilização são bem conhecidos na especialidade e não requerem uma descrição extensa. Qualquer destes compostos pode ser utilizado na presente composição.

Em cada uma destas concretizações, os artigos fabricados não estão limitados, e incluem folhas e pré-formas de garrafa. As pré-formas de garrafa podem ser estiradas e

moldadas por sopro em garrafas por processos convencionais. Assim, numa concretização são também proporcionadas as garrafas produzidas a partir dos esferóides do invento, ou produzidas por qualquer dos processos do invento, ou produzidas por qualquer técnica convencional de processamento de massa fundida utilizando os esferóides do invento.

A partir dos esferóides de acordo com o processo deste invento, não apenas se podem produzir muitos recipientes, mas também podem ser fabricados outros artigos tais como folhas, película, garrafas, tabuleiros, outras embalagens, bastões, tubos, tampas, filamentos e fibras, e outros artigos, utilizando os esferóides de poliéster do invento. Produzidas a partir de poli(tereftalato de etileno), garrafas para bebidas adequadas para conterem água ou bebidas carbonatadas, e garrafas de bebidas endurecíveis por calor adequadas para conterem bebidas que são cheias a quente na garrafa são exemplos dos tipos de garrafas que são produzidas a partir dos esferóides cristalizados do invento.

O invento pode agora ser melhor compreendido por referência aos exemplos ilustrativos seguintes.

Exemplos

Os materiais aqui descritos foram utilizados em todos os exemplos subsequentes. O polímero de poliéster Voridian PET CB12 está disponível comercialmente na Eastman Chemical Company. Os peletes CB12 são de forma aproximadamente cilíndrica e são produzidos a partir do corte de um cordão de polímero. Os peletes CB12 são semi-cristalinos e polimerizados em estado sólido.

Os peletes UWC e UW AC foram produzidos num equipamento de peletização debaixo de água utilizando o polímero de poliéster Voridian PET CB12 como alimentação. Embora a It.V. destes peletes não fosse medida, o poliéster CB12 processado deste modo tem tipicamente uma It.V. de 0,78 a 0,82 dL/g. Estes peletes são esferóides pela definição anteriormente apresentada.

Peletes UWC foram produzidos cortando a resina debaixo de água a uma temperatura da água de cerca de 160°C, produzindo assim peletes semi-cristalinos. O tempo de residência dos peletes no cristalizador de água quente pressurizado foi cerca de 5 minutos.

Os peletes UW AC foram produzidos cortando a resina debaixo de água a uma temperatura da água de cerca de 90°C, e assim os peletes eram amorfos. Foram subsequentemente cristalizados no cristalizador de pás descontínuo pequeno. Carregaram-se os peletes à temperatura ambiente no cristalizador pré-aquecido regulado para 210°C. A temperatura média dos peletes (medida utilizando um pirómetro IV de "pistola") era cerca de 157°C após 30 minutos e cerca de 162°C após 35 minutos. Os peletes foram depois descarregados em baldes e deixados arrefecer naturalmente.

O polímero 16-3001 é modificado com 3,0% molar de ácido isoftálico e cerca de 3,6% molar de dietilenoglicol. Foi polimerizado até uma It.V. final de cerca de 0,82 na fase de massa fundida e submetido a peletização padrão por corte de cordão para produzir peletes típicos aproximadamente cilíndricos. Os peletes foram cristalizados num processo contínuo fazendo passar os mesmos através de dois vasos alongados horizontais, encamisados, que estavam agitados por um eixo longitudinal com pás montadas radialmente. O meio de aquecimento que circulava através da camisa foi regulado a 180°C, o que produziu uma temperatura para os peletes que saem do vaso de cerca de 165°C. O tempo de residência do polímero nos vasos foi cerca de 30 minutos.

O polímero 12-3001 é modificado com 3,0% molar de ácido isoftálico e cerca de 3,6% molar de dietilenoglicol. Foi polimerizado até uma It.V. final de cerca de 0,82 na fase de massa fundida e submetido a peletização padrão por corte de cordão para produzir peletes típicos aproximadamente cilíndricos. Os peletes foram cristalizados num secador descontínuo rotativo de duplo cone por aquecimento do polímero até 180°C, e depois arrefecimento de volta até à temperatura ambiente.

A Tabela 1 resume a informação chave acerca dos peletes esféricos e cilíndricos utilizados para este trabalho.

Os peletes RPU foram produzidos numa Unidade de Processamento de Rolo (RPU, *Roll Processing Unit*) utilizando polímero de poliéster Voridian PET CB12 como alimentação. Os peletes RPU têm a forma de "ladrilhos", e todos os peletes utilizados para este trabalho tinham dimensões laterais nominais de 3×3 mm e espessura de 2,25 a 2,5 mm (0,090 a 0,100 polegadas). Os peletes RPU foram produzidos a um caudal de cerca de 325 lb/h com a temperatura do rolo de calandragem regulado a cerca de 150°C.

A Tabela 2 resume a informação acerca dos peletes RPU utilizados para este trabalho. A temperatura da folha foi medida utilizando um pirómetro IV de "pistola" e é deste modo a temperatura da superfície da folha. A It.V. dos peletes RPU 150 e RPU 179 não foi medida, mas (com base em muitas medições de outros peletes utilizando condições de secagem e extrusão similares) é de esperar que esteja no intervalo de 0,79 a 0,81. A cristalinidade foi determinada, em duplicado, a partir do primeiro ensaio de DSC de aquecimento a 20°C/min somando o calor de fusão (em J/g) de todos os picos de fusão, subtraindo o calor de quaisquer picos de cristalização, e dividindo por 119 (o calor de fusão, em J/g, de PET 100% cristalino).

Tabela 1. Características dos peletes cilíndricos e esféricos

ID do pelete	Cristalização			Geometria do pelete	It.V. (dL/g)	Cristalinidade (% em peso por DSC)
	Unidade	Temp. (°C)	Tempo (min)			
CB12	Cristalizador comercial e equipamento de polimerização em estado sólido	~210	~500	Cordão cilíndrico cortado	0,84	48%
UWC	Peletização contínua debaixo de água e cristalização debaixo de água	~160	~5	Esferóide UW	N/A	41%

ID do pelete	Cristalização			Geometria do pelete	It.V. (dL/g)	Cristalinidade (% em peso por DSC)
	Unidade	Temp. (°C)	Tempo (min)			
UW AC	Cristalização descontínua em ar por contacto de partículas amorfas com a superfície da camisa quente	157 - 162	5+30 min em rampa ascendente	Esferóide UW	N/A	37%
16-3001	Cristalização contínua em ar por contacto de partículas amorfas com a superfície de uma camisa quente	~165	30-60	Cordão cilíndrico cortado	0,82	35%
12-3001	Cristalização descontínua em ar por contacto de partículas amorfas com a superfície da camisa quente	~180	~120-180	Cordão cilíndrico cortado	0,82	37%

Tabela 2. Características dos peletes RPU

ID do pelete	Temperatura do rolo de calandragem (°C)	Temperatura da folha (°C)		It.V. (dL/g)	Cristalinidade (% em peso por DSC)
		Entrada do rolo	Saída do rolo		
RPU 150	142	120	150	N/A	41%
RPU 166	145	134	166	0,76	42%
RPU 179	155	147	179	N/A	38%

Exemplo 1

Os peletes foram aquecidos numa tremonha de um secador. O secador consistia de um banco de cinco tremonhas servidas por uma única unidade de secagem Conair por meio de um sistema de tubagens isoladas. Tipicamente, os peletes a serem investigados foram colocados na Tremonha 1 (primeira tremonha

na tubagem de alimentação), peletes falsos foram colocados na Tremonha 3, e as válvulas de fornecimento de ar às Tremonhas 2, 4 e 5 foram fechadas. Este procedimento foi seguido para impedir um caudal de ar excessivamente elevado através da Tremonha 1.

Figura 1 ilustra a geometria e dimensões em polegadas da tremonha de secagem utilizada nas experiências.

A base da tremonha é fechada simplesmente fazendo deslizar uma válvula de gaveta. A porta pode ser removida completamente para abrir totalmente a saída da tremonha. O secador foi exaustivamente pré-aquecido até à sua temperatura de operação antes de se carregar a tremonha com peletes. A Tremonha 3 foi carregada com cerca de 20 libras (aproximadamente 80% da capacidade da tremonha) de peletes falsos (tipicamente CB12) e uma quantidade similar de peletes de teste foi carregada na Tremonha 1. Um termopar embainhado foi inserido no leito de peletes de teste, com a sua ponta várias polegadas abaixo da superfície do leito, e registou-se periodicamente a temperatura.

O tempo de residência dos peletes na Tremonha 1 foi um tempo uniforme de 3,0 horas. A porta da válvula de gaveta foi removida e, se os peletes não fluíssem livremente a partir da saída da tremonha, a base da tremonha na válvula de gaveta era batida fortemente à mão com a aresta da porta. Este "batimento" foi repetido a um ritmo determinado até o escoamento de peletes se iniciar, até um máximo de 20 batidas. Se o leito de peletes permanecesse entupido depois disto, um varão era inserido na válvula de gaveta para cima através do leito de peletes. Uma única investida do varão era sempre suficiente para originar o rápido escoamento dos peletes e o completo esvaziamento da tremonha; múltiplos golpes ou "cavadelas" nunca foram necessárias. Este foi sempre o caso quando o escoamento de peletes foi induzido por batimento; uma vez iniciado o escoamento de peletes todo o leito de peletes se escoava livremente e rapidamente a partir da tremonha. Em todos os casos, independentemente do grau de aderência na tremonha, assim que os peletes se escoavam a partir da tremonha não existia qualquer adesão residual entre

os peletes - nenhuns aglomerados peletes, nenhuns "duplos" nem "triplos", apenas um balde cheio de peletes individuais.

Foram realizados e analisados primeiros varrimentos de DSC de aquecimento representativos dos peletes. Para a maior parte, não existia qualquer relação óbvia entre a temperatura à qual as transições de DSC ocorriam e o comportamento de aderência dos peletes.

Os resultados de DSC para a totalidade dos peletes RPU alimentados ao secador foram muito similares com a única particularidade de terem um único pico de fusão a partir da linha de base a 195-200°C e atingindo um pico a 250-252°C. Os resultados de DSC para os peletes 16-3001 e para os peletes UWC AC e UWC mostraram uma particularidade óbvia de uma endotérmica de temperatura de fusão baixa a partir da linha de base a cerca de 160°C e centrada a 181°C. A endotérmica de temperatura de fusão baixa atingiu um pico a 174°C, indicando uma temperatura de cristalização de peletes de 155-160°C. O pico partiu da linha de base a 135-140°C, mas pequenas alterações no declive assumido da linha de base aumentam esta temperatura em 20-25°C.

A temperatura final atingida pelos peletes na tremonha foi 190°C. Aos 30 minutos a temperatura era 180°C; aos 45 minutos, 187°C; aos 60 minutos, 188°C; e aos 90 minutos e depois disso, 190°C. A temperatura dos peletes aproximou-se muito do equilíbrio após cerca de 45 minutos, e atingiu verdadeiramente o seu valor derradeiro após cerca de 90 minutos.

Os resultados da experiência de aderência de peletes são apresentados na Tabela 3. Como descrito em detalhe acima, peletes foram aquecidos na Tremonha 1 durante 3 horas até à temperatura indicada, a porta da válvula de gaveta foi removida, e a válvula de gaveta na base da tremonha foi batida fortemente com a porta a um ritmo determinado até o escoamento de peletes se iniciar. Se o escoamento de peletes não se iniciasse após 20 destas batidas com a porta, a experiência era terminada e a condição de teste registada como ">20 batidas".

Como referência, constatou-se que CB12 processado em estado sólido submetido ao protocolo de aderência fluía livremente (necessárias zero batidas para iniciar o escoamento) a cerca de 185°C, a temperatura que se pode atingir no equipamento de secagem.

Tabela 3. Batidas necessárias para iniciar o escoamento de peletes a várias temperaturas

Tipo de pelete	Batidas necessárias para iniciar o escoamento de peletes		
	@175°C	@181-182°C	@184-186°C
RPU 150	Dados insuficientes	>20	Assumidas >20 ¹
RPU 166	5	7	>20
RPU 179	5	>20	Assumidas >20 ¹
16-3001	≥5	>20	Assumidas >20 ¹
UW AC	0	≤3	3
UWC	0	1	1

Nota 1: Não medido, mas concluindo-se ser >20 com base na suposição de que a aderência não diminui com a temperatura crescente

É obvio que os peletes esferóides - tanto os peletes UW AC como os peletes UWC - são muito menos aderentes a temperatura elevada do que quer os peletes RPU em forma de ladrilhos quer os peletes 16-3001 cilíndricos. A cerca de 175°C os peletes esferóides cristalizaram não só em ar mas também em água onde fluíam livremente, enquanto todos os outros tipos de peletes necessitaram pelo menos de 5 batidas para induzir o escoamento (não existem dados suficientes para dizer isto com certeza para os peletes RPU 150, mas com base nos dados existentes parece ser uma suposição quase certa). As diferenças na aderência são ainda mais acentuadas a 181-182°C, onde ambos os tipos de peletes esféricos requereram apenas uma única batida para iniciar o escoamento (medida para UWC, interpolada entre dois pontos para UW AC), os peletes RPU 166 necessitaram de 7 batidas, e todos os outros tipos de peletes requereram >20 batidas. A 186°C, os peletes UWC ainda fluíam livremente após uma única batida e os peletes UW AC fluíam livremente após 3 batidas, enquanto os peletes cilíndricos e em forma de ladrilhos permaneceram todos presos após 20 batidas.

Os peletes 16-3001 foram cristalizados a uma temperatura e de um modo muito similar aos peletes UW AC, e ambos os peletes têm composição e IV similares.

Exemplo 2

Nesta série de experiências, analisou-se o ângulo de repouso de peletes de PET de várias formas e morfologias. O ângulo de repouso é uma medida das propriedades de atrito de um material granular e está relacionado com a propensão dos peletes para aderirem num secador. Um ângulo de repouso mais elevado significa que os peletes mais provavelmente irão aderir num secador, enquanto um ângulo de repouso menor indica um material que flui mais facilmente.

As Figures 2 e 3 mostram equipamentos para o ensaio do ângulo de repouso de materiais granulares. Os equipamentos de teste foram concebidos para funcionarem no interior de um secador grande a temperaturas elevadas. O secador está equipado com um deflector para dirigir o fluxo de ar através dos equipamentos de teste e aquecer os peletes eficazmente.

O teste de porta (Figura 2) é uma caixa compreendendo uma base em rede de arame **1**, duas paredes laterais fixas **3**, uma parede traseira fixa **5**, e um lado removível verticalmente, ou porta **7**. As dimensões interiores da caixa do teste de porta são 5,75 x 5,75 x 8,00 polegadas. No início do teste, a porta **7** é mantida no lugar com um trinco para permitir que a caixa seja cheia com peletes **9**. O secador é ligado no instante zero. Após o tempo decorrido apropriado, abre-se o secador e mede-se a temperatura dos peletes com um pirómetro de IV Raytek Raynger MX (modelo# RAYMX4PCFU). Baixa-se depois lentamente a porta **7** verticalmente até a aresta de topo da porta **7** estar mais baixa do que a base **1** e a porta **7** pode ser removida. À medida que a porta **7** é baixada, alguns peletes **9** fluem para fora da caixa. Após o fluxo de peletes **9** cessar, mede-se a altura do leito de peletes H na parede traseira **5**. O ângulo de repouso pode ser calculado por: $\tan \theta = H/D$; onde D é a profundidade do leito e é equivalente à dimensão horizontal da parede lateral de caixa **1**.

O teste de empilhamento (Figura 3) é uma plataforma estacionária no interior de uma caixa móvel. A caixa tem quatro lados soldados **21** e um fundo de rede de arame. As dimensões interiores da caixa do teste de empilhamento são 5,75 × 5,75 × 3,00 polegadas. A caixa foi depois montada sobre uma plataforma elevação **23** com orifícios perfurados na mesma para permitir ao ar fluir através dos peletes **25**. A plataforma de elevação compreendia pernas **31**, um parafuso de elevação **33**, e uma maçaneta de ajustamento da altura **35**. Um disco horizontal **22** de raio $R = 1,5$ polegadas foi fixado a um varão estacionário **37**. O varão **37** é feito passar através dos orifícios no fundo da caixa e da plataforma de elevação **23**. No início do teste, elevou-se a caixa tal que o disco **22** estivesse em contacto com o fundo da caixa. A caixa foi depois cheia com peletes **25**. O secador é ligado no instante zero. Após o tempo decorrido apropriado, abre-se o secador e mede-se a temperatura dos peletes com um pirómetro de IV Raytek Raynger MX (modelo# RAYMX4PCFU). Baixa-se depois lentamente a caixa rodando a maçaneta **35** até os topos das paredes da caixa **21** estarem abaixo do disco **22**. Mede-se a altura H da pilha de peletes **25** que permanece sobre o disco **22** e o ângulo de repouso pode ser calculado por: $\tan \theta = H/R$.

Uma vez que o ângulo de repouso é dependente da temperatura, estas medições são realizadas enquanto permanecendo no interior do secador. Se se deixam os peletes arrefecer, as pilhas de peletes nos equipamentos de teste cairão, resultando numa medição do ângulo de repouso artificialmente baixa.

O tempos de secagem estavam entre 3 e 8 horas e as regulações da temperatura de secagem estavam entre 165°C e 185°C. Estas condições foram escolhidas de modo aproximarem-se das condições de operação de secador habitualmente praticadas comercialmente.

Os resultados de ambos os métodos de teste são apresentados nas Tabelas 4 e 5. Existiu uma variação substancial na temperatura real dos peletes para uma dada regulação de temperatura no secador. A variação era tão grande quanto 20°C, e assim todos os resultados tem de ser analisados em termos de temperaturas reais. Na maioria dos

casos, para uma dada regulação de temperatura, verificou-se uma deriva para temperaturas reais dos peletes mais elevadas à medida que o tempo decorrido no secador aumentava. As temperaturas dos peletes no método do teste de porta eram consistentemente cerca de 10°C mais elevadas do que as atingidas no teste de empilhamento. Acima de tudo, os dados indicam que a temperatura real dos peletes tinha um efeito mais forte no ângulo de repouso do que o tempo decorrido no secador.

O teste de porta produziu consistentemente ângulos de repouso medidos mais elevados. Embora a influência da temperatura possa explicar parte da diferença, um intervalo de temperatura de 20°C verificado em cada método de teste de acordo com o desenho experimental produziu menos variação do que a observada entre métodos de teste com uma influência de temperatura de 10°C. Assim, é razoável concluir que a geometria do método de teste tem uma influência significativa nos resultados.

Embora a temperatura e o tempo tivessem algum efeito no ângulo de repouso, os efeitos da geometria e morfologia dos peletes foram mais substanciais. A Figura 4 mostra uma comparação dos ângulos de repouso para os cinco materiais estudados pelo método do teste de porta. Os cinco pontos de dados para cada material representam todas as combinações de tempo/temperatura investigadas. Num intervalo de tempos e temperaturas de secagem, o material UWC esferóide exibiu um ângulo de repouso muito menor do que os outros materiais cilíndricos ou em forma de ladrilhos. A partir destes dados, a geometria dos peletes parece ser mais importante em proporcionar um ângulo de repouso baixo do que a morfologia do material.

A Figura 5 mostra uma análise similar para o teste de empilhamento. Os cinco pontos de dados para cada material representam todas as combinações de tempo/temperatura investigadas. Neste caso, os peletes UWC esferóides têm um ângulo de repouso significativamente mais baixo do que qualquer dos outros materiais cilíndricos ou em forma de ladrilhos. A partir destes dados, a geometria dos peletes

parece ser mais importante em proporcionar um ângulo de repouso baixo do que a morfologia do material.

Considerando ambos os testes de ângulo de repouso, os peletes UWC esféricos proporcionam consistentemente um ângulo de repouso mais baixo. Dadas as diferenças nos resultados entre o teste de porta e o teste de empilhamentos, é difícil detectar uma tendência significativa nos dados em função do tempo de recozimento para a mesma geometria de peletes e composições muito similares (16-3001, 12-3001 e CB12). No início da experiência, uma hipótese era que o recozimento durante a cristalização e/ou o polimerização em estado sólido reduz a quantidade de material amorfo que pode participar em interações entre peletes a temperaturas de secagem e assim o recozimento conduziria a ângulos de repouso diminuídos. Embora exista alguma indicação disto com o conjunto de dados do teste de porta, o efeito geométrico é muito mais forte.

A modelação dos dados de ângulo de repouso a partir de experiências de temperatura elevada não conseguiram produzir efeitos significativos à parte da distinção entre materiais. Quando se incluíram na modelação os dados de ângulo de repouso à temperatura ambiente, foram detectados efeitos significativos da temperatura e do material com 95% de confiança enquanto que o tempo de secagem não era um parâmetro significativo.

As conclusões seguintes podem ser retiradas deste exemplo:

- a) peletes UWC esféricos tinham um ângulo de repouso distintamente menor do que os outros peletes investigados. Presume-se que a geometria dos peletes é o principal factor responsável por este resultado.
- b) O tempo de secagem não parece ter um efeito significativo no ângulo de repouso, excepto talvez para as temperaturas mais elevadas e tempos mais longos estudados.
- c) No intervalo de temperaturas comum para a operação de secador, o ângulo de repouso mostrou uma dependência muito fraca da temperatura e uma dependência muito mais significativa da forma dos peletes.

Assim, numa concretização, são proporcionados peletes esferóides possuindo um ângulo de repouso inferior a $34,0^\circ$, ou inferior a $32,0^\circ$, ou $31,0^\circ$ ou menos, ou $30,0^\circ$ ou menos, num teste de porta para uma temperatura de peletes real de 165°C após 5 horas.

Tabela 4: Resultados do teste de porta

Material	Regulação de Temp. ($^\circ\text{C}$)	Temp. real dos peletes ($^\circ\text{C}$)	tempo decorrido (h)	Altura, H (in)	Base, L (in)	Ângulo ($^\circ$)
12-3001	165	154,8	3	4,375	5,750	37,3
12-3001	165	156,2	8	4,562	5,750	38,4
12-3001	175	165,9	5	4,625	5,750	38,8
12-3001	185	173,0	3	4,312	5,750	36,9
12-3001	185	175,7	8	6,000	5,750	46,2
16-3001	165	154,7	3	4,750	5,750	39,6
16-3001	165	158,0	8	5,812	5,750	45,3
16-3001	175	162,7	5	5,437	5,750	43,4
16-3001	185	176,3	3	5,469	5,750	43,6
16-3001	185	165,3	8	5,437	5,750	43,4
CB12	165	151,6	3	4,375	5,750	37,3
CB12	165	154,3	8	4,375	5,750	37,3
CB12	175	165,2	5	4,219	5,750	36,3
CB12	185	162,6	3	4,469	5,750	37,9
CB12	185	171,4	8	4,500	5,750	38,0
RPU 179	165	155,3	3	4,625	5,750	38,8
RPU 179	165	156,8	8	4,906	5,750	40,5
RPU 179	175	164,9	5	5,000	5,750	41,0
RPU 179	185	168,2	8	over top	5,750	77,2
RPU 179	185	174,2	3	5,312	5,750	42,7
UWC	165	156,0	3	3,187	5,750	29,0
UWC	165	156,6	8	3,250	5,750	29,5
UWC	175	164,6	5	3,250	5,750	29,5
UWC	185	171,7	3	3,312	5,750	29,9
UWC	185	178,6	8	4,687	5,750	39,2
16-3001*	21	21	0	4,333	5,750	37,0
CB12*	21	21	0	3,865	5,750	33,9

Material	Regulação de Temp. (°C)	Temp. real dos peletes (°C)	tempo decorrido (h)	Altura, H (in)	Base, L (in)	Ângulo (°)
RPU 179*	21	21	0	3,750	5,750	33,1
UWC*	21	21	0	2,927	5,750	27,0

* indica a média de três medições

Tabela 5. Resultados do teste de empilhamento

Material	Regulação de Temp. (°C)	Temp. real dos peletes (°C)	Tempo decorrido (h)	Altura, H (in)	Raio do disco, R (in)	Ângulo (°)
12-3001	165	142,9	3	1,187	1,500	38,4
12-3001	165	146,7	8	0,875	1,500	30,3
12-3001	175	153,7	5	0,969	1,500	32,9
12-3001	185	161,5	3	0,906	1,500	31,1
12-3001	185	164,2	8	0,937	1,500	32,0
16-3001	165	141,0	3	0,937	1,500	32,0
16-3001	165	151,2	8	1,125	1,500	36,9
16-3001	175	156,6	5	1,062	1,500	35,3
16-3001	185	160,2	3	1,062	1,500	35,3
16-3001	185	155,6	8	1,031	1,500	34,5
CB12	165	135,0	3	1,125	1,500	36,9
CB12	165	149,3	8	1,062	1,500	35,3
CB12	175	156,1	5	1,062	1,500	35,3
CB12	185	158,2	3	1,062	1,500	35,3
CB12	185	167,0	8	1,094	1,500	36,1
RPU 179	165	144,8	3	1,187	1,500	38,4
RPU 179	165	151,6	8	1,125	1,500	36,9
RPU 179	175	150,3	5	1,250	1,500	39,8
RPU 179	185	159,0	8	1,187	1,500	38,4
RPU 179	185	158,4	3	1,094	1,500	36,1
UWC	165	145,1	3	0,687	1,500	24,6
UWC	165	145,6	8	0,625	1,500	22,6
UWC	175	158,8	5	0,625	1,500	22,6
UWC	185	160,3	3	0,719	1,500	25,6
UWC	185	171,6	8	0,750	1,500	26,6

Material	Regulação de Temp. (°C)	Temp. real dos peletes (°C)	Tempo decorrido (h)	Altura, H (in)	Raio do disco, R (in)	Ângulo (°)
16-3001*	21	21	0	0,948	1,500	32,3
CB12*	21	21	0	0,885	1,500	30,6
RPU 179*	21	21	0	0,865	1,500	30,0
UWC*	21	21	0	0,666	1,500	24,0
* indica a média de três medições						

Lisboa, 2014-06-03

REIVINDICAÇÕES

1. Massa compreendendo esferóides de polímero de poliéster de poli(tereftalato de etileno) possuindo:

A) uma It.V. média de pelo menos 0,72 dL/g,

e quer

B) pontos de fusão caracterizados por:

a. pelo menos dois picos de fusão, onde um dos referidos pelo menos dois picos de fusão quando medido num primeiro varrimento de DSC é um pico de ponto de fusão baixo possuindo uma temperatura de pico dentro de um intervalo de 140°C a 220°C e possuindo uma área de endotérmica de fusão de pelo menos o valor absoluto de 1 J/g, ou

b. possuindo um ou mais pontos de fusão que, quando medido num primeiro varrimento de aquecimento de DSC, possui uma curva de aquecimento a partir de uma linha de base no sentido endotérmico a uma temperatura menor ou igual a 200°C,

ou

C) um grau de cristalinidade baixo dentro de um intervalo de pelo menos 20% e um grau máximo de cristalinidade $T_{cmáx}$ definido pela equação:

$$T_{cmáx} = 50\% - CA - OH$$

onde CA é a % molar total de todos os outros resíduos de ácido carboxílico que não resíduos de ácido tereftálico, com base em 100% molar de resíduos de ácido carboxílico no polímero de poliéster, e OH é a % molar total de outros resíduos de compostos funcionais de hidroxilo que não resíduos de etilenoglicol, com base em 100% molar dos resíduos de compostos funcionais de hidroxilo;

ou

ambos B) e C);

onde os esferóides têm uma razão y/x inferior a 2, onde y é o eixo longo e x é o eixo curto;

onde o polímero de poliéster contém 7 ppm de acetaldeído ou menos;

com a condição de estar excluído um poli(tereftalato de etileno) possuindo 2,5% em peso de ácido isoftálico e 1,4% em peso de dietilenoglicol, uma viscosidade de 0,80 dL/g, um teor de acetaldeído de 1,0 ppm e uma cristalinidade de 42,0%.

2. Massa de reivindicação 1, onde os esferóides têm um ângulo de repouso inferior a $34,0^\circ$ medido por um teste de porta com uma temperatura real dos peletes de 165°C após 5 horas, onde o ângulo de repouso é como definido na descrição.

3. Massa de reivindicação 2, onde o ângulo de repouso é inferior a 32° .

4. Massa de reivindicação 3, onde o ângulo de repouso é $31,0^\circ$ ou menos.

5. Massa de reivindicação 1, onde os esferóides são caracterizados por ambos B) e C).

6. Massa de reivindicação 1, onde os esferóide de polímero de poliéster compreendem:

- (a) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 80% molar dos resíduos de ácido tereftálico ou derivados de ácido tereftálico, ou suas misturas, e
- (b) um componente de hidroxilo compreendendo pelo menos 80% molar dos resíduos de etilenoglicol, com base em 100 por cento molar de resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 por cento molar de resíduos do componente de hidroxilo no polímero de poliéster.

7. Massa de reivindicação 6, onde o polímero de esferóides de poliéster compreende:

- (a) um componente de ácido carboxílico compreendendo pelo menos 90% molar dos resíduos de ácido tereftálico e/ou derivados de ácido tereftálico, e
- (b) um componente de hidroxilo compreendendo pelo menos 90% molar dos resíduos de etilenoglicol, com base em 100 por cento molar dos resíduos do componente de ácido carboxílico e 100 por cento molar dos resíduos do componente de hidroxilo no polímero de poliéster.

8. Massa de reivindicação 1, onde os esferóides têm um ponto de fusão de pico baixo dentro de um intervalo de 160°C a 210 °C, um grau de cristalinidade variando de 25% a 45%, o peso médio em número dos esferóides é pelo menos 1,0 gramas por 100 partículas e não excede 100 gramas por 100 partículas, e o teor de acetaldeído residual é 7 ppm ou menos.

9. Massa de reivindicação 8, onde os esferóides têm uma It.V. variando de 0,75 dL/g até 1,1 dL/g, e contêm 2 ppm ou menos de acetaldeído residual.

10. Massa de reivindicação 1, onde a It.V. dos esferóides varia de 0,78 dL/g a 1,1 dL/g.

11. Massa de reivindicação 1, onde a It.V. dos esferóides varia de 0,81 dL/g a 1,2 dL/g.

Lisboa, 2014-06-03

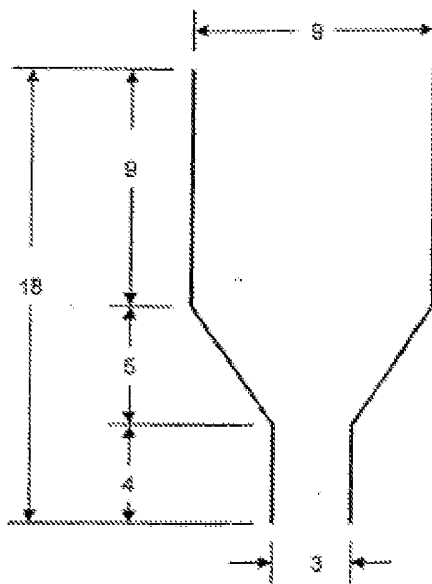


Figura 1

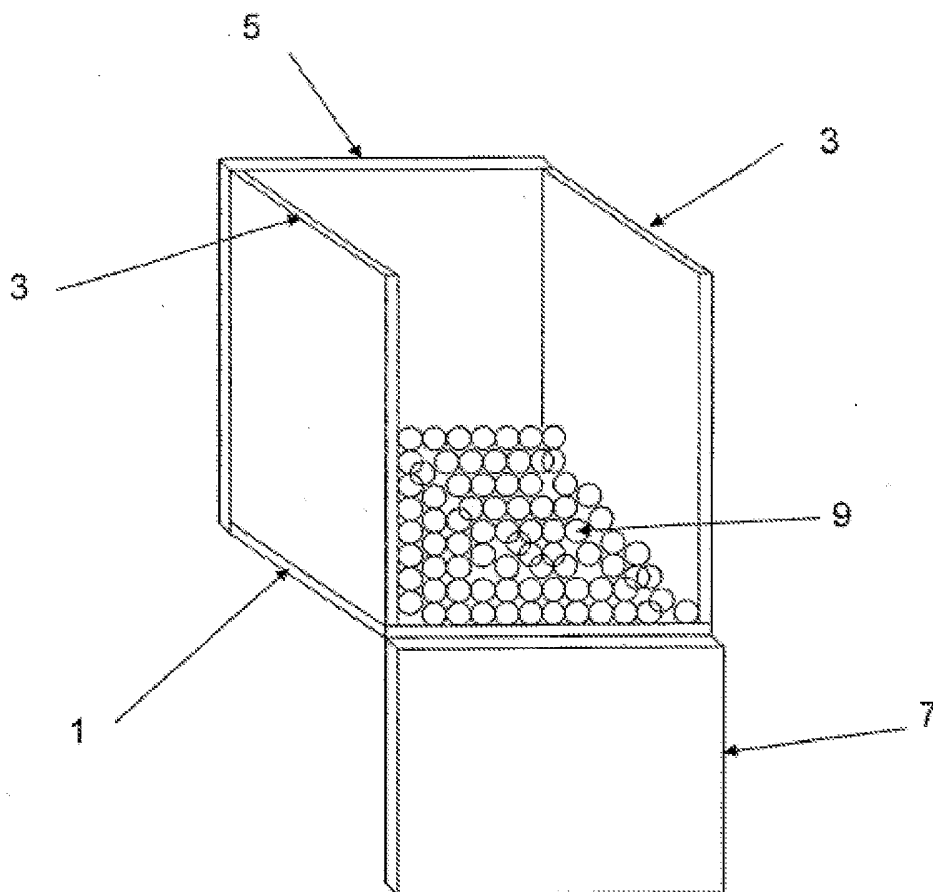


Figura 2

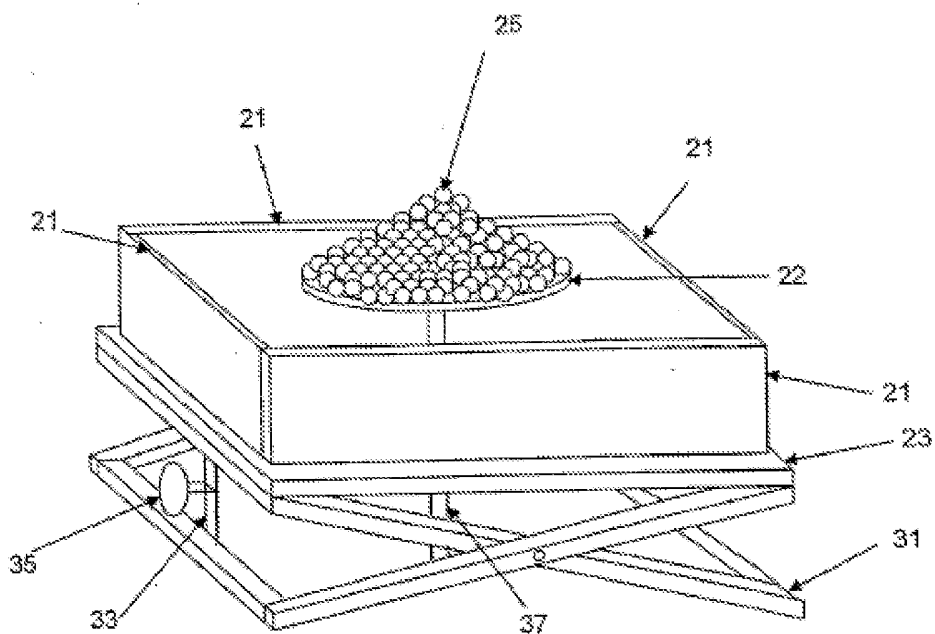


Figura 3

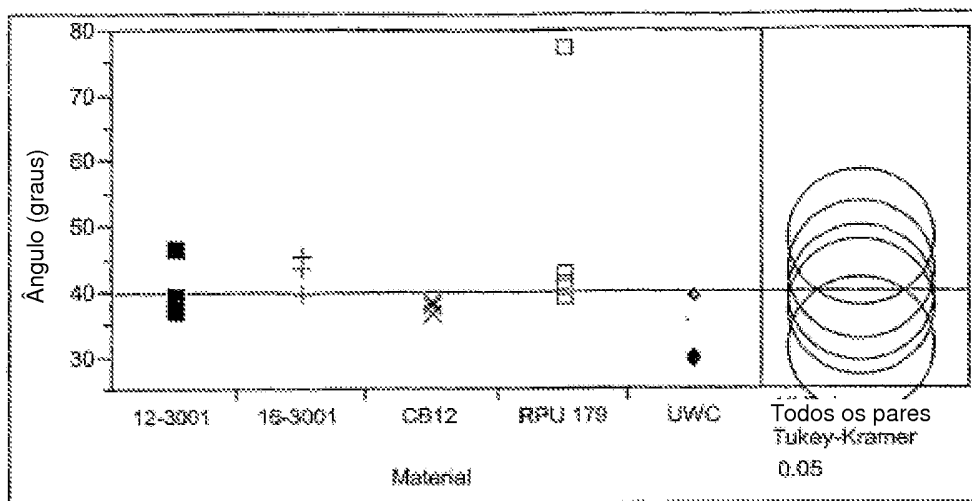


Figura 4

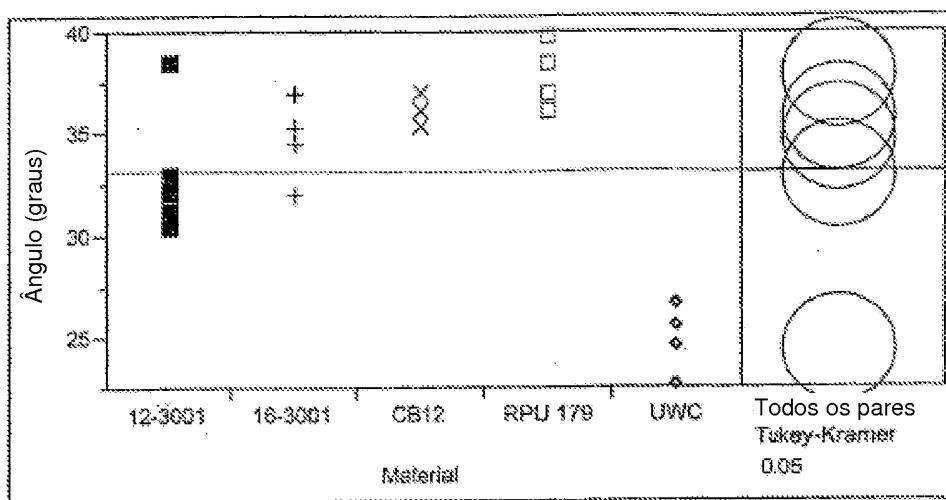


Figura 5